

MATÉRIAUX 2014

24-28 nov.

Montpellier



RECUEIL DES RÉSUMÉS
Colloques 01 à 20

Sommaire

- [00 - Plénières](#) (n=5)
- [01 - Ecomatériaux](#) (n=87)
- [02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie](#) (n=138)
- [03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage](#) (n=18)
- [04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique](#) (n=94)
- [05 - Interfaces et revêtements](#) (n=69)
- [06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement - Inclut une Journée Industrielle du CEM](#) (n=88)
- [07 - Comportements mécaniques](#) (n=134)
- [08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation](#) (n=37)
- [09 - Matériaux et santé](#) (n=109)
- [10 - Matériaux fonctionnels](#) (n=122)
- [11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique](#) (n=141)
- [12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés](#) (n=103)
- [13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9è Journée Nationales du Soudage](#) (n=42)
- [14 - Matériaux carbonés \(synthèse, caractérisation, propriétés et applications\)](#) (n=49)
- [15 - Grands instruments et études des matériaux](#) (n=37)
- [16 - Matériaux en conditions extrêmes](#) (n=72)
- [17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs](#) (n=60)
- [18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés](#) (n=108)
- [19 - Allègement de structure - Inclut le Colloque 3AF](#) (n=21)
- [20 - Autres matériaux](#) (n=16)
- [Index des auteurs](#)

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

Conférences plénières

00 - Plénières

PL-1778

Les Innovations et les Matériaux dans l'Habitat du Futur.

00 - Plénières

#PL-1778

D. Roux.

Groupe Saint-Gobain - La Défense Cedex (France).

Nous aborderons les défis auxquels a à faire face l'habitat du futur.

Centré autour des problématiques énergétiques et environnementales, l'habitat est au centre des préoccupations de nos sociétés.

Nous montrerons que les solutions pour répondre à ces défis couvrent tous les aspects de la conception des matériaux et des systèmes et de la construction des bâtiments.

Nous ferons le lien entre matériaux et confort.

Nous discuterons, entre autres, des problèmes liés à l'efficacité énergétique des bâtiments, à une meilleure utilisation des énergies fossiles, à l'utilisation d'énergies renouvelables (dont le photovoltaïque).

Nous mentionnerons aussi des domaines comme l'éclairage qui voient une véritable révolution.

PL-1779

Nano-architectures pour dispositifs de spintronique et Technologies de l'Information et Communication.

00 - Plénières

#PL-1779

A. Fert ¹, A. Fert ², A. Barthélémy ¹, M. Bibes ¹, V. Cros ¹, C. Deranlot ¹, B. Dluback ¹, V. Garcia ¹, J. Grollier ¹, H. Jaffres ¹, M.B. Martin ¹, C. Moreau-Luchaire ¹, N. Reyren ¹, J.M. Sampaio ¹, J.M. Sampaio ², P. Seneor ¹, N. Van Horne ¹, S. Rohart ², A. Thiaville ², J.P. Attané ³, J.C. Rojas-Sanchez ¹, J.C. Rojas-Sanchez ³, L. Vila ³, A. Khvalkovskiy ⁴, J.M. De Teresa ⁵.

¹Unité Mixte de Physique CNRS/Thales - Palaiseau (France), ²LPS, Université Paris-Sud - Orsay (France), ³INC, CEA - Grenoble (France), ⁴Grandis, Inc. - Milpitas, California (États-unis), ⁵ICM, Univ-Zaragoza-CSIC - Zaragoza (Espagne).

Les progrès récents des dispositifs de spintronique pour les Technologies de l'Information et la Communication sont liés à la création de nanostructures artificielles.

Je décrirai quelques exemples récents en mettant l'accent sur la liaison entre avancées de physique fondamentale et progrès de nanotechnologie :

- Stockage d'information : derniers développements des disques durs et perspective avec skyrmions magnétiques.
- TMR (Tunneling Magnetoresistance) de nano-jonctions tunnel, STT (Spin Transfer Torque) et mémoires STT-RAM non-volatiles pour ordinateurs de faible consommation d'énergie.
- Mémoires ferro-électriques et perspectives pour « bio-inspired computing ».
- Spintronique avec graphène.

PL-1781

Alliages métalliques quasicristallins : élaboration, concepts et propriétés.

00 - Plénières

#PL-1781

D. Gratias.

IRCP Chimie ParisTech - Paris (France).

Après avoir rappelé les circonstances de la découverte des quasicristaux par D. Shechtman dans le système (Al,Mn), on discutera les propriétés cristallographiques originales de ces composés et leurs méthodes de détermination structurale spécifiques. On verra comment ces intermétalliques, qui sont maintenant très nombreux, s'insèrent dans les diagrammes de phases d'équilibre au même titre que les cristaux usuels en particulier dans les transformations ordre-désordre groupe-sousgroupe.

Dans une seconde partie, on discutera les propriétés plastiques de ces alliages à hautes températures en introduisant la notion de dislocation généralisée et, pour les phases périodiques approximantes des quasicristaux, celle plus récente de métadislocation.

On conclura par une discussion sur l'évolution de la notion d'ordre à longue distance dans les solides par rapport aux moyens expérimentaux, aujourd'hui essentiellement la diffraction, qui permettent de le caractériser.

PL-1782

Biomimétisme et Bio-inspiration : sources d'innovation en science des matériaux.

00 - Plénières

#PL-1782

C. Sanchez.

Collège de France - Paris (France).

Les méthodes modernes d'élaboration de nanomatériaux inorganiques ou hybrides mettent en jeu des réactions de « polymérisation » au sens large s'effectuant à température ambiante, à partir de précurseurs moléculaires ou nanoparticulaires. Ces conditions rendent compatible tous les sous ensemble de la chimie et la biologie. Aujourd'hui, les chimistes des matériaux suivent des démarches biomimétiques ou bio-inspirées permettant de générer simultanément dans un même matériau, et sur plusieurs échelles de taille, des composantes organiques, biologiques et des composantes minérales afin d'aboutir à de véritables hybrides ou nano-composites organo-minéraux. Ces approches transversales permettent l'intégration de différents domaines de compétence et de ce fait l'élaboration de systèmes complexes de formes variées avec une parfaite maîtrise aux différentes échelles de la taille, la composition la fonctionnalité, et de la morphologie. Ces stratégies ouvriront un jour la porte à des matériaux originaux, miniaturisés, recyclables, respectueux de l'environnement, économes en énergie, fiables et peu coûteux. Aujourd'hui en terme d'applications, certains hybrides ou nanocomposites sont déjà très utilisés dans de nombreux domaines.

Références :

Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market, C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall and L. Nicole, **Chemical Society Reviews**, 40, 696, (2011)),

Molecular Engineering of Functional Inorganic and Hybrid Materials, C. Sanchez, C. Boissiere, S. Cassaignon, C. Chaneac, O. Durupthy, M. Faustini, D. Grosso, C. Laberty-Robert, L. Nicole, D. Portehault, F. Ribot, L. Rozes and C. Sassoie, **Chem. Mater.**, 26, 221, (2014),

Titanium oxo-clusters: precursors for a Lego-like construction of nanostructured hybrid materials, L. Rozes and C. Sanchez, **Chemical Society Reviews**, 40, 1006, (2011)

"Chimie douce": a Land of Opportunities for the Designed Construction of Functional Inorganic and Hybrid Organic-Inorganic Nanomaterials, C. Sanchez et al., **Comptes Rendus Chimie**, 13, 3, (2010)

Integrative Approaches to Hybrid Multifunctional Materials: From Multidisciplinary Research to Applied Technologies, L. Nicole, L. Rozes and C. Sanchez, **Advanced Materials**, 22, 3208, (2010)

Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films having Periodically

Organized Nanoporosity, C. Sanchez, C. Boissiere, D. Grosso, C. Laberty and L. Nicole,
Chem. Mater., 20, 682, (2008)

PL-1784

Les matériaux architecturés : une voie innovante pour le développement des matériaux.

00 - Plénières

#PL-1784

Y. Brechet.

Haut-commissaire à l'énergie atomique - Gif Sur Yvette (France).

Dans l'évolution générale de la science des matériaux, depuis les matériaux de rencontre jusqu'aux matériaux sur mesure, on a vu se développer tout à la fois des exigences de multifonctionnalités croissantes et un rôle de plus en plus important de la modélisation et de la simulation numérique de la conception des matériaux sur mesure. Les exigences croissantes conduisent à explorer dans l'espace des matériaux des zones où aucun matériau massif ne peut remplir les fonctions demandées, traditionnellement, la science des matériaux utilisant la modélisation des microstructures submicroniques pour développer des matériaux innovants. Une autre voie envisagée est d'avoir de façon contrôlée différents matériaux dans une géométrie conçue pour améliorer la performance. Les échelles de longueur impliquées dans les matériaux dits architecturés (mousse, feutre, treillis, tissé...) sont comparables à l'une au moins des dimensions du composant. Il résulte de cette situation à la fois un espace de solutions amplifié et la nécessité de nouveaux types de modélisation. Au cœur même de la demande de matériaux architecturés sur mesure, la modélisation et la simulation numérique apparaissent comme des guides indispensables de sélection des solutions optimales. L'exposé illustrera par des exemples ces nouvelles stratégies innovantes et déclinera des questions scientifiques ouvertes.

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

1

Écomatériaux

01 - Ecomatériaux

AF-01-26

Etude de durabilité d'un matériau issu d'un sous produit industriel

01 - Ecomatériaux

#AF-01-26

F. Ait Ahsene-Aissat ¹, M. Hachemi ², Y. Kerchiche ³, Y. Moussaoui ⁴.

¹Unité de recherche matériaux, procédés, environnement (UR-MPE), M'Hamed Bougara Boumerdes University , Algeria - Boumerdes (Algérie), ²Unité de recherche matériaux, procédés, environnement (UR-MPE), M'Hamed Bougara Boumerdes University , Algeria - Boumerdes (Algérie), ³Ecole Nationale Polytechnique, BP 182, El Harrach, 16200 Algiers, Algeria - Alger (Algérie), ⁴olytechnique, BP 182, El Harrach, 16200 Algiers, Algeria - Alger (Algérie).

Notre étude porte sur deux aspects importants, environnemental par l'utilisation d'un sous produit industriel (FAD) , induisant à la diminution des gaz à effet de serre, économique par son incorporation comme ajout dans le ciment portland, améliorant ainsi la résistance à la compression et à la flexion avec différentes proportions en FAD allant jusqu'à 40% d'ajouts. Nous avons étudié l'effet de différentes substitutions 0% , 10% , 20% et 40% d'ajouts sur l'effet mécanique du mortier. Nous avons obtenu une résistance à la compression de 61 MPa à 90 J pour le mélange ciment portland –FAD à 40% contre une résistance de 58MPa pour le ciment portland sans ajout . La résistance à la flexion a aussi montré une nette augmentation pour le ciment avec substitution.

KN-01-28

WoTIM, Matériaux isolants à base de bois

01 - Ecomatériaux

#KN-01-28

M. Lecourt ¹, P. Jetsu ², V. Barraud ³, R. Seppanen ⁴, L. Salmen ⁵.

¹FCBA - Grenoble (France), ²VTT (Finlande), ³Soprema (France), ⁴Holmen (Suède), ⁵Innventia (Suède).

Les matériaux d'isolation à base fibre de verre sont actuellement les plus largement utilisés dans le monde et en croissance constante. Une augmentation régulière est également prévue dans le secteur de l'isolation à base de mousse plastique à cause de leurs hautes performances. Toutefois, d'un point de vue environnemental et durabilité, cette tendance est très problématique. En effet, ces matériaux isolants sont réalisés à partir de constituants à fort impact carbone et présentent, pour certains, des produits dangereux pour la santé.

Par contre, le plus vieux matériau d'isolation du bâtiment, bio-sourcé, est prometteur : la cellulose. En effet, dans l'histoire de la construction beaucoup de matériaux cellulosiques ont été et sont toujours utilisés (journal, carton, coton, paille, sciure de bois, chanvre, maïs). A présent, de nouvelles méthodes de mise en œuvre sont possibles. Ainsi, WoTIM, projet européen WoodWisdom–Net Research Programme 2014, propose de **développer des matériaux d'isolation, à base de fibres de cellulose issues du bois, sous forme de mousse**. Grâce à cette structure de très faible densité, les propriétés d'isolation sont augmentées en créant des espaces d'air dans une matrice. **L'objectif principal est l'obtention de performances isolantes à un niveau comparable aux mousses de polyuréthane**. D'ores et déjà, le meilleur de ces démonstrateurs, non-optimisé, **présente une conductivité thermique de 0.035 W/K·m**, prouvant ainsi la bonne performance de ces nouveaux produits d'isolation cellulosiques qui rivalise avec les produits courants issus de laine minérale.

Deux types de formation sont étudiées dans le projet : une première structure sous forme de panneau fini, réalisé à partir d'un procédé par voie aqueuse et une seconde sous forme de mousse, disponible en spray, pour concurrencer directement les produits expansifs à base de polyuréthane.

Le projet étudie l'impact de différentes ressources fibreuses sur les propriétés mécaniques, d'isolation et de résistance des réseaux formés. Plusieurs adjuvants garantissant aux matériaux leurs résistances au feu et attaques fongiques sont également inclus dans la matrice. Des comparaisons de mises en œuvre seront réalisées, en lien avec une évaluation des impacts carbonés et coûts, afin de positionner les nouveaux produits par rapport aux matériaux isolants existants.

Ce projet s'appuie sur plusieurs participants actifs qui sont : le VTT en Finlande, Holmen et Innventia en Suède, Soprema et FCBA en France.

CM-01-68

Caractérisation de l'interphase granulats-pâte de ciment du mortier de granulats recyclés par microscopie électronique à balayage

01 - Ecomatériaux

#CM-01-68

T. Le ¹, G. Le Saout ¹, E. Garcia-Diaz ¹, S. Rémond ².

¹C2MA-École des mines d'Alès - Alès (France), ²LGCgE-GCE-Ecole des Mines de Douai - Douai (France).

La démolition des structures en béton génère des quantités importantes de déchets qui pourraient être recyclés sous forme de granulats. Ces granulats de bétons recyclés (GBR) sont composés d'un mélange de granulats naturels plus ou moins enrobés de pâte de ciment durcie. La présence de cette pâte poreuse entraîne une absorption d'eau plus importante qu'il faut prendre en compte lors de la formulation du béton.

Dans le béton, la quantité d'eau disponible pour l'hydratation du ciment (appelée eau efficace E_{eff}) et la zone d'interphase de transition (ITZ) entre le granulats et la pâte de ciment influencent fortement ses propriétés mécaniques. Dans le cas de béton à base de GBR, l'ITZ se situe entre l'ancienne pâte du GBR et la nouvelle pâte.

L'objectif de ce travail est donc de caractériser l'ITZ, notamment la mésoporosité, entre l'ancienne pâte et la nouvelle pâte à différents jours de durcissement et de la comparer ensuite à l'ITZ du mortier de granulats naturels.

Dans cette étude, deux mortiers, l'un à base de granulats naturels et l'autre avec le GBR, ont été fabriqués avec un même volume de granulats à l'état sec et un même rapport eau efficace sur ciment. La quantité d'eau efficace a été déterminée à partir de différentes mesures d'absorption (EN 1097-6, IFSTTAR N°78, Evaporométrie) et de la maniabilité du mortier.

L'ITZ à 2 et 28 jours d'hydratation est caractérisée par la microscopie électronique à balayage réalisée sur section polie.

A partir de l'analyse d'images, nous pouvons calculer la proportion de phase anhydre, phase hydratée et porosité dans l'ITZ. Toutefois, à 28 jours, il devient difficile de faire la distinction entre l'ancienne et la nouvelle pâte et donc de définir cette ITZ.

A deux jours d'hydratation, la porosité de l'ITZ est supérieure d'environ 5% dans le cas du mortier de GBR par rapport au mortier de granulat naturel. Cette différence peut s'expliquer par une teneur en eau efficace plus importante dans le mortier à base de GBR. Cet excès pourrait être dû à une absorption moins importante des GBR que celle prévue par les essais d'absorption sur GBR et de maniabilité du mortier.

CM-01-108

Elaboration et caractérisation mécanique et hygrothermique d'un matériau composite sandwich à âme en liège et peau en jute/époxy

01 - Ecomatériaux

#CM-01-108

A. Mir ¹, B. Bezzazi ¹, R. Zitoune ², F. Collombet ².

¹Université de Boumerdes - Boumerdes 35000 (Algérie), ²Université Paul Sabatier - Toulouse 31000 (France).

Basé sur une approche d'éco-conception, nous avons conçu et caractérisé, en mécanique et hygro-thermique, un nouveau matériau composite de type sandwich à renfort en tissu de jute et âme en liège aggloméré de différentes densités SC190 et SC270 de densités respectives 190 kg/m³ et 270 kg/m³. La présence de résine dans l'âme du sandwich (liège) durant l'élaboration influe sur ses caractéristiques. Les essais mécaniques (flexion 3 & 4 points, cisaillement) caractérisent le module de cisaillement de l'âme du sandwich. Deux méthodes sont utilisées pour définir le module de cisaillement de l'âme du sandwich: la première se base sur une combinaison entre flexion 3 et 4 points suivant la norme NF T 54-606, la deuxième méthode (NF EN 12090) est basée sur des essais de cisaillement du sandwich. Les résultats obtenus montrent une concordance entre valeurs obtenues par ces deux méthodes. On note une augmentation de 44% du module de cisaillement de l'âme pour le SC190 par rapport au témoin (liège aggloméré sans résine) et 10% pour le SC270. Cette augmentation du module de cisaillement est due à la pénétration de la résine à l'intérieur de l'âme durant l'élaboration. Les résultats de l'analyse hygrothermique montrent une perte de masse de 3,36% pour les SC190 et 3,61 % pour les SC270 pour une durée de 24 heures en étuve à 100°C. Cette différence de variation de masses est fonction de la porosité des âmes. Le pouvoir d'absorption d'eau en immersion partielle des sandwichs varie en fonction de l'épaisseur et de la porosité de l'âme. Pour une épaisseur de 30 mm, le SC270 a un pouvoir d'absorption d'eau de 2,864 kg/m². Cette valeur est de 67% plus importante par rapport à celle du SC270 avec 20 mm d'épaisseur. Le SC190 de 30 mm d'épaisseur a un pouvoir d'absorption d'eau 0,319 kg/m², cette valeur est de 61% plus importante que celle du SC190 avec 20 mm d'épaisseur.

AF-01-133

Contribution de l'intégration de la valeur écologique dans le processus de conception du produit

01 - Ecomatériaux

#AF-01-133

H. Barbouch.

design packaging - Tunis (Tunisie).

Actuellement, les plastiques sont indisponibles et nous offrent une vie plus commode, plus sûre, plus adaptée, vu qu'ils font partie de notre quotidien. A cet effet, le packaging est un bon exemple de produit de consommation utilisant les matières plastiques. Notre travail porte essentiellement sur le cas des résidus en polystyrène, « Il est le mal-aimé de la récupération et du recyclage », la fin de vie des emballages en polystyrène est particulièrement nocive pour l'environnement : il apparaît que d'un point de vue technique et économique, le recyclage du polystyrène est conditionnée par certaines exigences de propreté et le taux de récupération demeure très faible. La quantité de résidus du polystyrène et l'espace qu'ils occupent ne constituent pas le seul problème, mais le fait de jeter sans chercher à récupérer et recycler en fin de vie. Donc c'est à l'étape de collecte et de tri du déchet qui constitue la difficulté majeure.

Notre préoccupation dans cette étude porte sur la gestion des déchets des emballages en polystyrène. Pour remédier à cette problématique, notre étude est destinée à trouver une piste d'action design pour donner une valeur écologique aux polystyrènes récupérés afin d'envisager une réflexion dans un secteur de design sous forme de profilés. Comment le design peut contribuer pour donner une seconde vie à ce type de plastique dans une optique de production durable et économiquement viable ? Comment détourner les déchets d'une activité économique en créant un canal au secteur d'écodesign ? Peut-on réhabiliter le rebut, par l'expansion de l'usage du matériau ?

Je cherche dans notre travail, un état dans lequel on puisse optimiser l'utilisation de ce matériau. En passant en revue des différentes typologies d'initiative de récupération du polystyrène, j'ai relevé une caractéristique du polystyrène qui correspond sur le fait que ce matériau à une température supérieure à 100 °C il commence à se ramollir, à se rétrécir et finira par fondre tout en laissant son empreinte d'où l'apparition d'une certaine porosité.

Je vais m'attacher à tenter d'exploiter cette propriété de disparition à l'état thermique, d'où il me vient l'idée d'allier le polystyrène expansé avec un matériau qui sèche par cuisson comme la

céramique et le kaolin et d'essayer d'exploiter la texture de poreuse obtenu en matière de design.

KN-01-142

Comportement thermo-hydrique du béton de chanvre en conditions réelles

01 - Ecomatériaux

#KN-01-142

A. Piot ¹, A. Jay ¹, B. Laetitia ², B. Timea ¹.

¹CEA - Le Bourget Du Lac (France), ²VICAT - L'isle D'abeau (France).

L'objectif de cette étude est de caractériser un béton à granulats végétaux à base de chanvre d'un point de vue thermo-hygrique et d'observer son comportement en conditions réelles d'exploitation. Le béton de chanvre est dans cette étude un mélange de ciment, d'eau et de chènevotte (partie non fibreuse du chanvre). Ce matériau possède de bonnes propriétés thermiques du fait de la structure poreuse du chanvre, et peut ainsi être utilisé comme isolation répartie dans le secteur de la construction. Sa structure poreuse facilite aussi les transferts hydriques qui peuvent être à la fois un avantage (régulateur d'humidité dans l'habitat) ou un inconvénient (développement de micro-organismes) si ils sont mal maîtrisés. Il est donc important de mieux comprendre et maîtriser ces transferts thermo hydriques. Pour cela, une expérimentation a été mise en œuvre permettant de tester en taille réelle deux parois constituées de blocs de béton de chanvre. L'installation permet de tester les parois en conditions réelles : elles sont soumises aux conditions météorologiques, côté extérieur, et à une ambiance contrôlée, côté intérieur. Les deux parois testées étaient revêtues d'un enduit côté intérieur et côté extérieur, la différence entre les deux portant sur l'enduit extérieur. Une instrumentation intensive a été mise en place pour un monitoring détaillé (température, humidité, flux thermiques, conditions météo). Plusieurs phases expérimentales ont permis de soumettre les parois à des conditions de chauffage, climatisation, humidification afin de mesurer le comportement du béton de chanvre. Les données expérimentales ont été consolidées sur une année de septembre 2012 à août 2013. En parallèle, une modélisation des transferts de chaleur et d'humidité dans la paroi a été mise en place. Le modèle a été validé à l'aide des mesures expérimentales et a permis dans un premier temps de valider les propriétés physiques du béton de chanvre et de caractériser celles des enduits. L'analyse des mesures, couplée aux modèles numériques, a permis de tirer de nombreuses conclusions. Seront notamment détaillés dans cet article, l'importance de la phase de séchage après la mise en œuvre, l'impact des propriétés des enduits intérieurs et extérieurs sur l'humidité des blocs de béton de chanvre et le risque de dégradation par des moisissures.

CM-01-169

Formulation et caractérisation d'un béton léger isolant à base de balles de riz pour l'éco-construction

01 - Ecomatériaux

#CM-01-169

M. Chabannes, J.C. Bénézet, L. Clerc, E. Garcia-Diaz.

Centre de Recherche C2MA - Ecole des mines d'Alès - Alès (France).

Dans le secteur du bâtiment, les enjeux liés au développement durable sont devenus une préoccupation majeure. Le choix des matériaux revêt une importance fondamentale puisqu'il influe sur la consommation énergétique du bâti et sur l'impact environnemental global de la construction qui tient compte de l'empreinte carbone des matières premières utilisées.

Ces dernières années ont vu naître un intérêt croissant pour les éco-bétons isolants à base de granulats d'origine végétale et notamment le béton chaux-chanvre qui est caractérisé par un bilan CO₂ particulièrement avantageux et des propriétés hygrothermiques séduisantes. Ce type de matériau s'inscrit dans une démarche d'optimisation de l'enveloppe du bâtiment dans la mesure où il remplace les systèmes conventionnels blocs béton – laine minérale grâce à son caractère multifonctionnel.

Cette étude concerne le développement d'un nouveau matériau isolant à base de balles de riz, résidus issus du processus de décorticage du grain. Il s'agit ainsi d'utiliser une ressource provenant de la riziculture locale (Camargue) et de formuler un éco-matériau dont l'application est identique à celle des bétons de chanvre.

Après avoir comparé leurs caractéristiques physiques et structurales à celles du granulats de chènevotte, les balles de riz ont été associées à un liant à base de chaux. Les propriétés thermiques et les caractéristiques mécaniques de l'éco-béton ont été étudiées puis comparées de manière expérimentale avec des formulations de bétons de chanvre.

Pour un même ratio massique liant/grulats (L/G), la densité sèche des bétons à base de balles de riz s'avère nécessairement plus élevée que celle des bétons de chanvre en raison des propriétés physiques et morphologiques différentes des balles de riz. Il a toutefois été possible de viser une densité sèche qui reste inférieure à 800 kg.m⁻³. Les mesures thermiques montrent que le béton à base de balles de riz atteint des performances thermiques similaires à celles du béton de chanvre avec une conductivité thermique sèche qui varie de 0,10 W.m⁻¹.K⁻¹ à 0,14 W.m⁻¹.K⁻¹ suivant le ratio L/G. Les essais de compression ont été menés sur la formulation

« mur » typiquement utilisée en remplissage de structure porteuse pour les bétons de chanvre ($L/G = 2$). Les résultats mettent en évidence de moins bonnes propriétés mécaniques pour le béton à base de balles de riz avec une résistance en compression de $0,33 \pm 0,03$ MPa à 60 jours contre $0,48 \pm 0,02$ MPa pour le béton de chanvre.

CM-01-185

Etude de la répartition et des transferts d'eau dans le béton de chanvre par Résonance Magnétique Nucléaire

01 - Ecomatériaux

#CM-01-185

M. Fourmentin ¹, P. Faure ¹, U. Peter ², D. Lesueur ², P. Coussot ¹.

¹Laboratoire Navier - Champs Sur Marne (France), ²Lhoist R&D - Nivelles (Belgique).

Le béton de chanvre est un mélange d'eau, de chènevotte et de liant, souvent composé de liants hydrauliques et de chaux hydratée. Ce matériau est notamment apprécié pour sa légèreté et ses propriétés d'isolant thermique. Une propriété de bon régulateur d'humidité lui est également attribuée, grâce à la structure poreuse du chanvre organisée en capillaire et au caractère hydrophile des molécules qui le constituent.

Au cours du mélange des composants du béton de chanvre, l'eau se répartit entre liant et chènevotte, puis des transferts ont lieu entre les deux phases au cours de la prise. L'étude de ces transferts est primordiale pour mieux comprendre la cinétique du séchage du système, ainsi que de sa prise (établissement des résistances mécaniques, développement de la microstructure).

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) permet de quantifier l'eau présente dans chaque type de pores du matériau [FAURE]. Pour mieux comprendre les phénomènes de transferts, nous avons étudié l'imbibition du chanvre en présence d'une grande quantité d'eau. Dans ces conditions, le chanvre s'imbibe rapidement pendant les premières minutes puis lentement pendant 3 jours, ce qui est beaucoup plus long que ce que l'on pourrait attendre d'un milieu poreux classique.

Connaissant la cinétique de pénétration de l'eau dans le chanvre, la répartition et les transferts d'eau au sein du matériau ont été quantifiés au cours de la prise : ainsi l'eau emmagasinée par le chanvre au moment du mélange est progressivement redistribuée au liant au cours de la prise. Plusieurs concentrations de chanvre et d'eau ainsi que différentes méthodes expérimentales ont été testées pour tenter d'expliquer ce phénomène.

[FAURE] Water transfers within Hemp Lime Concrete followed by NMR. P. Faure, U. Peter, D. Lesueur, P. Coussot. *Cement and Concrete Research* 42, p1468–474 (2012).

KN-01-243

Développement de compositions polymères biosourcées sur base PLA pour des applications automobiles

01 - Ecomatériaux

#KN-01-243

D. Notta-Cuvier ¹, J. Odent ², F. Lauro ¹, J.M. Raquez ², B. Bennani ¹, P. Dubois ².

¹UVHC-LAMIH - Valenciennes (France), ²UMONS - Mons (Belgique).

Le PLA est un polymère biosourcé et biodégradable possédant d'intéressantes propriétés physiques et mécaniques (haute rigidité et résistance en traction, e.g.) mais qui a une faible stabilité thermique, une faible résilience et est très fragile, ce qui limite son utilisation. Pour y remédier, une première phase exploratoire s'intéresse à la formation de compositions PLA-modificateur d'impact (MI, 10wt%)-plastifiant (PI, 10wt%)-nanocharges d'argile (NA) [1].

La ductilité du matériau augmente fortement grâce à la plastification (cf Figure - pas de rupture à 1mm/min). L'allongement relatif à rupture est supérieur à celui d'un polypropylène chargé (PP-B), typique de l'industrie automobile [2], pour toutes les vitesses de sollicitation considérées. L'addition de MI et de NA limite la chute de rigidité et de contrainte d'écoulement (σ_{max}) causée par la plastification et permet d'obtenir des valeurs supérieures à celles du PP-B. La rigidité apparente et surtout la ductilité augmentent fortement avec la teneur en NA (peu de sensibilité de σ_{max}).

Les compositions étudiées ont des résiliences supérieures à celles du PLA et du PP-B, notamment grâce au MI. L'ajout de NA vise à renforcer l'adhésion PLA-MI en se localisant à l'interface. Ainsi, la résilience augmente fortement pour une teneur de 1%. En revanche, l'ajout de 3% de NA provoque une saturation de l'interface nuisible à la résistance à l'impact.

Conclusion

L'optimisation des compositions sur base PLA repose sur un compromis entre l'augmentation de la ductilité, la conservation de rigidité et de résistance en traction exploitables et l'augmentation de la résilience. Les propriétés mécaniques sont sensibles aux teneurs en constituants et au procédé de fabrication (différentes compatibilités et miscibilités).

[1] Notta-Cuvier et al, Pol Test, doi:10.1016/j.polymertesting.2014.03.007

[2] Balieu et al, Int J Plast 51:241-270, 2013

AF-01-253

BETie, un outil pour la qualité environnementale des bâtiments

01 - Ecomatériaux

#AF-01-253

J.M. Potier.

SNBPE - Paris (France).

L'introduction des critères environnementaux dans la conception des bâtiments a donné naissance à l'approche « HQE® ». Cette pratique est le résultat d'un consensus français sur les meilleures pratiques d'eco-conception des bâtiments.

Les données des FDES (fiches de données environnementales et sanitaire) répondent à un grand nombre de questions posées par l'approche HQE®, par exemple dans le cas du mur en béton banché, en montrant sa contribution aux 14 cibles environnementales.

Des études comme "QEB" sont basées sur les impacts environnementaux de chaque matériau donnés par les FDES. De plus, la norme NF P 01-010 rend obligatoire la fourniture de données sanitaires pour aider les eco-concepteurs dans leur travail.

BETie (BETon impact environnemental) constitue l'outil indispensable pour permettre l'évaluation environnementale d'un bâtiment ou d'un ouvrage de génie civil par la création de FDES spécifiques à chaque projet.

BETie génère une FDES pour un élément béton prenant en compte :

- La distance et le mode de transport des constituants du béton
- La formulation du béton
- La distance de transport du béton
- Les dimensions de l'unité fonctionnelle
- La méthode de mise en place du béton

L'outil a été vérifié par un vérificateur indépendant certifié par AFNOR.

CM-01-261

Étude des déformations et des endommagements à l'échelle de la microstructure dans un éco-composite.

01 - Ecomatériaux

#CM-01-261

A. Perrier ¹, F. Touchard ¹, L. Chocinski-Arnault ¹, D. Mellier ¹, R. Ecault ¹, B. Robert ².

¹Institut Pprime, CNRS - ENSMA - Université de Poitiers, Département Physique et Mécanique des Matériaux - Futuroscope Chasseneuil (France), ²Institut Pprime, CNRS - ENSMA - Université de Poitiers, Département Fluides, Thermique, Combustion - Futuroscope Chasseneuil (France).

Les études concernant les composites à fibres végétales pour des applications en remplacement des fibres synthétiques sont nombreuses et diverses [1], [2]. Néanmoins, le développement de ces matériaux nécessite encore une meilleure connaissance de leur comportement mécanique, en particulier à l'échelle de leur microstructure.

Dans ce travail, on s'intéresse à des composites tissés de chanvre et résine époxy (fig 1a). La méthode de corrélation d'images numériques a été utilisée afin d'analyser la répartition complexe des déformations dans le composite à l'échelle des torons de chaîne et de trame du tissu (fig 1b).

De plus, des observations fines de la microstructure de ces composites en trois dimensions ont été réalisées par microtomographie X. Il a ainsi été possible de suivre, lors d'essais de traction interrompus, l'évolution des endommagements dans ce matériau, et en particulier le développement des décohésions entre fils de chanvre et matrice époxy (fig 1c).

Afin de pouvoir caractériser l'adhésion de cette interface fil/matrice, une campagne d'essais utilisant une technique innovante par laser a également été menée.

Figure 1 : a) Architecture du tissu dans un composite $[0/90]_7$ chanvre/époxy. b) Déformations longitudinales mesurées par DIC. c) Décohésions interfaciales au cœur du matériau par microtomographie X.

Références

[1] D. Vasconcellos, F. Touchard, L. Chocinski-Arnault, "Tension-tension fatigue behaviour of woven hemp fibre reinforced epoxy composite: a multi-instrumented damage analysis." *Int. J. of Fatig.*, 59, pp.159-169, 2014.

[2] O. Faruk, A. K. Bledzki, H.-P. Fink, and M. Sain, "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 11, pp. 1552–1596, 2012.

AF-01-278

Maghnite-H⁺ : Un nouveau catalyseur solide non toxique utilise dans la polymérisation cationique du divinylbenzène en vue de synthèse du polyindane.

01 - Ecomatériaux

#AF-01-278

N. Bensaada, R. Meghabar, M. Belbachir.

Laboratoire de Chimie Des Polymères, Faculté des Sciences Exactes et Appliquées, Département de Chimie, Université d'Oran - Oran (Algérie).

Résumé :

Nouvelle législation sur l'environnement appelle à la réduction de la production de déchets et l'utilisation de plusieurs solvants et des catalyseurs alternatifs respectueux de l'environnement, ce qui rend le système actuel de polymérisation homogène inacceptable pour l'environnement [1].

La substitution de catalyseurs homogènes traditionnels de type acide de Lewis et acide de Brønsted pour ceux hétérogènes, par exemple, des catalyseurs acides solides, peut constituer une alternative plus respectueux de l'environnement pour le procédé de polymérisation. De tels catalyseurs offrent de nombreux avantages par rapport à leurs homologues homogènes: les conditions réactionnelles plus douces, la séparation facile du catalyseur du mélange réactionnel par filtration, et sa régénération possible et de réutilisation, réduire la production de déchets et donc nuire à l'environnement. C'est le cas de la Maghnite-H⁺ ; une montmorillonite par échange acide utilisée en tant que catalyseurs au moyen d'une polymérisation cationique de monomères vinyliques et hétérocycliques [2-6].

L'objectif principal de ce travail est d'utiliser la Maghnite-H⁺ [2], un nouveau catalyseur solide non-toxique, pour la synthèse du polyindanes (polymères cycliques) à partir de divinylbenzène commerciale, en suivant la méthode de synthèse des polyindanes utilisée par Nuyken et ces collaborateurs [7].

La Maghnite est aussi caractérisée par la DRX, l'IR et la RMN du solide. La Maghnite est de type montmorillonite, prouvé par la composition chimique (%).

La caractérisation du polymère synthétisé a été réalisée au moyen de RMN 1H et par la CPG. L'effet de la quantité de la Maghnite-H+ et le poids moléculaire de cette polymérisation sont discutés. La température de transition vitreuse du polymère est déterminée.

Références bibliographiques:

- [1] J.H. Clark, C.N. Rhodes (Ed. J.H. Clark), 2000, Cambridge, Royal Society of Chemistry.
- [2] M. Belbachir and A.Bensaoula. US Patent N° 0069446.A1, 2003.
- [3] R. Megherbi, M. Belbachir, and R. Meghabar. J Appl Polym Sci., 2006, 101: 78 – 82.
- [4] M.Ayat, A. Harrane and M. Belbachir. J Appl Polym Sci., 2008, 109: 1476-1479.
- [5] A. Harrane , M. A. Belaouedj and M. Belbachir. React Funct Polym., 2011, 71: 126–130.
- [6] N. Bensaada, R.Meghabar and M. Belbachir. Orient J Chem., 2013, 29: 1631–1635.
- [7] O. Nuyken, M.B. Leitner, G. Maier. Macromol. Chem., 1992, 193: 487-500.

CM-01-332

Analyse et maîtrise de la variabilité des propriétés des fibres naturelles à l'échelle fibre, fil et renfort

01 - Ecomatériaux

#CM-01-332

F. Omrani, S. Damien, M. Ferreira, P. Wang.

Université de Lille 1, Gemtex, ENSAIT - Roubaix (France).

Les fibres naturelles, d'origines animales ou végétales sont l'objet d'un grand nombre de travaux quant à leurs potentiels comme renforts de matériaux composites pour de nombreuses applications [1]. Cet intérêt croissant relève de leurs propriétés de recyclabilité, de leur faible densité mais également pour leurs propriétés mécaniques acceptables en termes de rigidité spécifiques, relativement aux fibres de verre. De nombreuses publications sont dédiées à l'analyse du comportement en tension, et ce aux différentes échelles mises en jeu lors des procédés d'élaboration des composites [2-4]. Cette très grande variabilité des résultats est relative entre autre aux différents types de fibres étudiées, la prise en compte d'eau ou d'adsorption d'humidité, de « l'histoire » des fibres telle que l'extraction, le rouissage ou le défibrage, mais également des traitements chimiques [5]. Dans cette étude, qui s'intègre dans le projet SINFONI la maîtrise à chaque échelle des facteurs de variabilité est déclinée au travers du suivi des propriétés mécaniques des renforts de lin. Une fois la définition des propriétés clés, ainsi que les méthodes de caractérisation aux échelles du fil et des préformes effectuée, la caractérisation des différents lots de matières et types de renfort ainsi que le travail d'analyse qui consiste à définir les facteurs influant sur ces propriétés mécaniques seront présentés.

[1] D. U. Shah. Developing plant fibre composites for structural applications by optimising composite parameters: a critical review. *J Mater Sci* (2013) 48:6083–6107 DOI 10.1007/s10853-013-7458-7

[2] Céline A., Fréour S., Jacquemin F., Casari P. The hygroscopic behaviour of plant fibers: a review. *Frontiers in Chemistry / Polymer Chemistry*. January 2014. Vol. 1. Published 24 January 2014, doi: 10.3389/fchem.2013.00043

[3] C. Baley. Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, (33):939 – 948, 2002.

[4] Moothoo J, Allaoui S, Ouagne P, Soulat D. A study of the tensile behaviour of flax tows and their potential for composite processing. *Materials and Design*. 2014;55:764 - 72

[5]G. Lebrun, A. Couture, L. Laperrière. Tensile and impregnation behavior of unidirectional hemp/paper/epoxy and flax/paper/epoxy composites. *Composite Structures* 103 (2013) 151–160

AF-01-371

Préparation et caractérisation de bio-composites tout lin, à base de mucilages secrétés par les graines renforcés par les fibres extraites des tiges

01 - Ecomatériaux

#AF-01-371

C. Morvan ¹, F. Paynel ¹, L. Colasse ¹, L. Lebrun ¹, S. Marais ¹, L. Bizet ², D. Duriatti ³.

¹UMR 6270 CNRS - Rouen (France), ²LOMC UMR 6294 CNRS - Rouen (France), ³Teillage LBN - Le Bocasse (France).

Les éco-matériaux composites renforcés avec des fibres issues par exemple de tiges de chanvres, lin, ortie, ramie etc. sont majoritairement élaborés avec des matrices plastiques synthétiques (recyclables mais non compostables). Certaines éco-résines biosourcées sont utilisées comme l'acide poly-lactique, le poly-hydroxybutyrate, le caoutchouc naturel, les tannins, les résines dérivés d'huile, les protéines ou les polysaccharides (ex : amidon). Notre étude vise à tester la faisabilité de fabrication d'un matériau composite "tout lin" en utilisant pour matrice les mucilages secrétés par les graines et comme renforts, les fibres cellulosiques extraites des tiges. L'idée est de mimer la structure composite et multicouche de la fibre de lin (Gorskhova & Morvan Planta 2006). L'hypothèse est que la surface des fibres et un des principaux polysaccharides des mucilages partagent des structures chimiques communes, i.e. les pectines. En conséquence, l'interface fibre / mucilages doit pouvoir être optimisée. Le composite a été élaboré en deux étapes: 1) imprégnation des fibres unidirectionnelles par une solution de mucilage et 2) addition de matrice solide sur les deux faces du pré-imprégné et thermo-compression. Les mucilages des étapes 1 et 2 sont légèrement différents. Le premier contient majoritairement des polysaccharides pectiques de viscosité modérée et des oligomères osidiques et peptidiques pouvant jouer le rôle de plastifiants. Le second mucilage contient majoritairement un mucilage neutre (arabinoxylane) aux propriétés rhéo-fluifiantes et capable d'interagir via des liaisons hydrogènes par exemple avec des whiskers de cellulose. Les mucilages solides sans fibre sont très homogène (observation au microscope MEB), rigides (le module E ~2 GPa) avec une déformation élastique de l'ordre de 1% pour une déformation totale à la rupture (ϵ_R) de 2.5%. La contrainte à la rupture (σ_R) a été estimée à 30 ± 15 MPa. Les propriétés mécaniques en tension du composite (50% fibres 50% mucilage m/m) sont les suivantes : E = 7-10 GPa, σ_R = 300-400 MPa and ϵ_R = 4-5 %. L'élongation maximale du composite est supérieure à celle du ruban technique utilisé comme renfort et les valeurs du module élastique et de la contrainte (σ pour ϵ = 1%, domaine élastique du mucilage) suivent la

loi des mélanges. Ces résultats, associés avec les observations en microscopie MEB indiquent des interfaces appropriées entre 1) les fibres et le premier mucilage 2) entre les deux mucilages.

CM-01-384

Les granulats recyclés de bétons : un matériau à fort potentiel de valorisation dans les bétons

01 - Ecomatériaux

#CM-01-384

S. Braymand ¹, S. Roux ², D. Kuwufine ¹, F. Feugeas ¹, C. Fond ¹.

¹ICube - Strasbourg (France), ²Institut Jean Lamour - Nancy (France).

Le but de cette étude est d'identifier et d'analyser les caractéristiques des granulats recyclés de béton et leur influence sur les propriétés des bétons à l'état frais et durci en fonction de leurs qualités. Elle s'inscrit dans une démarche de développement durable en favorisant l'utilisation des bétons composés à 100% de granulats recyclés, fines comprises.

La caractérisation des granulats recyclés de béton ainsi que l'étude de leurs propriétés selon leurs provenances ont été faites sur cinq lots issus soit de différentes plateformes de stockage soit de laboratoire. Des caractéristiques ont aussi été évaluées sur deux lots de granulats naturels (concassé et roulé). De nombreux essais ont été menés, comme l'analyse granulométrique, le coefficient d'absorption, les masses volumiques réelles, la propreté des sables, la surface spécifique, et la détermination des propriétés mécaniques. Il s'est avéré nécessaire d'adapter certains protocoles normalisés utilisés pour ces matériaux, tel que celui de la détermination de la cinétique d'absorption ou de proposer de nouveaux protocoles telle que la mesure de la réactivité des éléments fins.

Des observations de la morphologie des granulats et des mesures de leur forme ont été réalisées. Il a ainsi été montré que les granulats recyclés présentaient des valeurs caractéristiques telles que l'allongement, la circularité, la convexité et la tortuosité particulières. L'interprétation de certains protocoles normalisés (courbes granulométriques) et l'application des méthodes de formulation doivent tenir compte de ces particularités.

Certains éléments fins recyclés (éléments dont la taille est inférieure à 500 μm) présentent une réactivité à l'eau. Les proportions de fines (< 63 μm) contenues dans la fraction de sable 0/4 mm sont en moyenne de 0.5% pour des granulats naturels contre 4.8 % pour les granulats recyclés. Les masses volumiques des granulats recyclés sont plus faibles (10 à 15%) que celles de granulats naturels qu'ils soient concassés ou roulés. Les coefficients d'absorption des granulats recyclés sont nettement plus élevés que ceux des granulats naturels. Ces différences sont liées à la présence de mortier et modifient les propriétés du béton. Les résultats obtenus justifient une analyse fine de l'adaptation des méthodes de formulation notamment concernant

les notions d'eau efficace pour obtenir des bétons de granulats recyclés de propriétés équivalentes à celles des bétons de granulats naturels.

CM-01-389

Impact de vieillissements hydro- et hygrothermiques de composites polyéthylène/ fibres courtes de lin sur les propriétés multi-échelles.

01 - Ecomatériaux

#CM-01-389

H. Rabii ¹, L. Van Schoors ¹, M. Gueguen ¹, P. Davies ².

¹Ifsttar - Champs-Sur-Marne (France), ²Ifremer - Plouzané (France).

Les composites renforcés par des fibres végétales se sont développés ces dernières années du fait des réglementations visant à réduire l'impact environnemental des matériaux. Ces composites présentent de bonnes propriétés initiales mais leur comportement dans le temps est encore mal maîtrisé. Pour tenter de mieux comprendre leur mécanismes de vieillissement, une étude a été menée sur des composites à base d'une matrice en polyéthylène contenant différents taux massiques de fibres de lin, avec ou sans un agent de couplage. Ces composites ont été soumis à des cycles de sorption- désorption- réabsorption en immersion dans l'eau et à 100% d'humidité relative sous deux températures : 30°C pour favoriser le développement des microorganismes et 80°C afin d'accélérer les phénomènes de dégradation.

A titre d'exemple, après un vieillissement à 80°C, les courbes de prise de masse ont mis en évidence des phénomènes de dégradation irréversible se traduisant par une augmentation du coefficient de diffusion lors de la deuxième absorption et par une masse après désorption inférieure à la masse initiale. Il apparaît donc qu'une fraction des fibres aurait été extraite, ce qui a été confirmé par analyse chimique, ainsi qu'une dégradation de la zone interfaciale déduite du comportement des composites avec et sans agent de couplage. Ces dégradations irréversibles ne sont pas sans conséquences sur les propriétés des composites. Des essais de traction réalisés sur ces éprouvettes immergées dans l'eau à 80°C ont montré qu'en fin d'absorption, le module d'Young a diminué de 53% pour le composite à 40% de fibres et de 43% pour le même composite avec un agent de couplage, ce qui indique que l'agent de couplage limite la dégradation.

Par inter-corrélation entre les propriétés mécaniques et physico-chimiques à différentes échelles, nous allons tenter de proposer des paramètres chimiques, microstructuraux et morphologiques pouvant être à l'origine de ces évolutions et ainsi de mieux comprendre les mécanismes de dégradation. En parallèle, compte tenu de l'effet de synergie existant entre le vieillissement physico-chimique et la biodégradation des composites biosourcés, une étude

microbiologique est entreprise afin d'évaluer l'effet d'un développement microbien sur la durabilité de ces composites. Cette étude permettrait de déduire l'impact du taux de fibres et de découpler les variations de propriétés liées à des évolutions physico-chimiques de celles induites par les microorganismes.

CM-01-430

Etude in situ des caractéristiques thermiques d'une paroi à ossature bois

01 - Ecomatériaux

#CM-01-430

E. Antczak ¹, F. Brachelet ¹, D. Defer ¹, T. Wu ².

¹LGCgE, Université d'Artois, Faculté des Sciences Appliquées - Béthune (France),

²TREFLE, IUT Dpt GC, Bordeaux 1 - Bordeaux (France).

L'objectif de ce travail est de caractériser thermiquement une paroi à ossature bois, qui est un mode constructif répandu en Amérique du Nord et dans les pays nordiques, régions au climat contraignant. Ce type de construction est pour l'instant peu développé en France et représente moins de 5% du marché. Cette proportion a tendance à augmenter avec les contraintes énergétiques liées aux évolutions d'une part réglementaires (Bâtiments basse consommation puis RT 2012) et d'autre part écologiques propres à la volonté de réduction des émissions de gaz à effet de serre au niveau mondial. En ce qui concerne la région Nord-Pas de Calais, la volonté affichée est de valoriser et favoriser la construction en bois d'essences locales, et plus particulièrement le peuplier. La région s'est d'ailleurs engagée sur les 20 prochaines années à augmenter la proportion de surfaces boisées qui atteint péniblement 7% aujourd'hui. Les maisons à ossature bois permettent d'atteindre d'excellentes performances thermiques et c'est un matériau très bien adapté à la préfabrication, ce qui optimise les délais de montage. Ayant fait l'objet de nombreuses recherches scientifiques, le bois est encore de nos jours un matériau dont le comportement intrinsèque est complexe et dépend de nombreux paramètres. On sait qu'une même essence de bois ou qu'un même procédé de construction sera plus ou moins adapté suivant la zone géographique où le bâtiment est implanté (climat), l'usage ou la gestion même de l'habitat que l'on fera. Notre travail consiste à étudier une paroi à ossature bois type, suivant trois échelles : les matériaux constitutifs en laboratoire, la paroi en laboratoire et la paroi in situ dans le cadre d'une opération de construction. La caractérisation thermique est basée sur l'utilisation de capteurs fluxmétriques (positionnés sur les faces d'accès du système) associée à une procédure de traitement des données fonction du type de sollicitation imposée à la paroi. Ces sollicitations sont déterministes en laboratoire (échelon, sinus...) ou aléatoires in situ (conditions micro-climatiques), dans ce dernier cas un passage dans le domaine fréquentiel est nécessaire. A partir des données relevées pendant une année de mesures, il est possible de connaître les grandeurs thermiques équivalentes de la paroi ainsi que les caractéristiques de déphasage d'une sollicitation, ces résultats sont comparés aux mesures de laboratoire.

AF-01-439

Etude des propriétés thermophysiques de la fibre de noix de coco appliquée à l'isolation thermique

01 - Ecomatériaux

#AF-01-439

E. Antczak ¹, P. Araujo ², G. Mompean ³, A. Alves Rabelo ², J. Abdallah Jardim ².

¹LGCgE, Université d'Artois, FSA - Béthune (France), ²Universidade Federal de Sergipe - Aracaju (Brésil), ³USTL, Polytech'Lille, LML - Villeneuve D'ascq (France).

Le traitement de l'enveloppe de l'habitat prend toute son importance quand l'installation de systèmes de climatisation se développe dans les bâtiments des pays tropicaux. Ces consommations s'ajoutent au coût énergétique des matériaux utilisés pour la réalisation de cette même enveloppe pour extraire, transformer, distribuer ces produits mais également les recycler en fin de vie. Notre démarche se place dans ce contexte et ce pour la région de Sergipe au nord-est du Brésil, elle concerne l'utilisation de la fibre de noix de coco pour l'isolation thermique des bâtiments. Dans cette région, zone côtière tropicale où la ressource est abondante (le Brésil est le 4ème producteur mondial), il faut pouvoir assurer un confort minimum à l'intérieur des bâtiments, vis-à-vis des conditions climatiques extérieures (température élevée, hygrométrie importante...) tout en ayant un recours modéré aux systèmes de climatisation. Grâce à un contexte climatique favorable, les récoltes de noix de coco se font 3 à 4 fois par an, sur un état de surface réduite (22000km², le plus petit du Brésil), ce qui favorise les filières courtes. Nous avons réalisé les premières études sur deux types de fibres locales, verte et sèche, afin d'estimer leurs caractéristiques thermiques dans l'optique d'une utilisation comme produit isolant du bâtiment. Un processus d'extraction et de transformation du produit depuis sa récolte jusqu'à son état d'échantillon a été mis au point localement. Les échantillons présentent des densités volontairement variables pour identifier la plus appropriée en termes de performance thermique. Les essais de caractérisation thermique effectués sont basés sur la norme NF EN 12664 et concernent la méthode fluxmétrique. Les résultats obtenus montrent l'intérêt que l'on peut porter à ce matériau d'un point de vue thermique, d'autant qu'il possède d'autres qualités puisqu'il réagit très bien à l'eau, donc aux conditions hygrothermiques élevées, caractéristiques du climat tropical. Sa géométrie fibreuse laisse également envisager des qualités acoustiques qui pourront être exploitables pour les bâtiments spécifiques de type salles de spectacle. L'utilisation de ce matériau naturel, faiblement énergivore pour sa transformation, son recyclage et son transport, dans le cadre de l'amélioration de la performance thermique des enveloppes de bâtiments climatisés, apparaît extrêmement opportune dans le contexte environnemental actuel

AF-01-444

Influence de la composition chimique de mortiers sur leur encrassement biologique

01 - Ecomatériaux

#AF-01-444

E. Dalod ¹, A. Govin ¹, C. Lors ², P. Grosseau ¹, D. Damidot ².

¹Ecole des mines - Saint-Etienne (France), ²Ecole des mines - Douai (France).

L'altération esthétique des façades d'immeuble résulte de l'action des microorganismes. En effet, le vieillissement naturel des façades favorise l'implantation de micro-organismes dont le développement dépend de plusieurs paramètres, tels que la situation géographique (orientation de la façade, inclinaison de la façade, etc.), les conditions environnementales (humidité, vent, chaleur) ainsi que l'état de surface du substrat (rugosité, porosité, pH et composition chimique). Plusieurs travaux ont montré l'influence de la porosité et de la rugosité sur la cinétique de biodétérioration de pierres et d'enduits minéraux. L'objectif de notre étude consiste à établir un lien entre la composition chimique de mortiers à base de ciments et leur résistance à la colonisation par des micro-organismes. Pour ce faire, deux types d'essais sont réalisés : des essais in situ permettant d'évaluer les propriétés des mortiers en conditions réelles et des essais de laboratoire, visant à reproduire la biodétérioration en conditions accélérées. Plusieurs ciments de minéralogies différentes ont été sélectionnés : deux ciments portland riches en silicates et deux ciments alumineux. L'effet de la porosité, de la rugosité, ainsi que l'influence de la carbonatation sont également étudiés. Le micro-organisme sélectionné pour les essais de laboratoire est la micro-algue *Klebsormidium flaccidum*. Cette espèce a été choisie pour sa représentativité, sa présence étant très fréquemment observée dans les prélèvements réalisés sur des façades en Europe et surtout en France (présence dans plus de 50% des prélèvements). Nos résultats montrent que la composition chimique influence très fortement la résistance du mortier à l'encrassement biologique, celui-ci étant plus lent pour des mortiers à base de ciment alumineux. La porosité augmente la cinétique d'encrassement, au même titre que la carbonatation. Les résultats des essais de laboratoire sont confirmés par ceux obtenus in situ, notamment pour ce qui concerne l'impact de la composition chimique.

CM-01-445

Microstructure of injected natural fiber-polymer composite

01 - Ecomatériaux

#CM-01-445

A. Abdennadher, T. Budtova, M. Vincent.

Mines Paristech-Cemef - Sophia Antipolis (France).

Using short natural fibers in thermoplastic composites not only improves polymer mechanical properties, but also allows making materials that are lightweight compared to composites reinforced with glass fibers.

Natural fibers come from renewable resources, are cheap and easily available. However, there are a lot of morphology and properties differences between glass and natural fibers. Glass fibers have a homogeneous composition and diameter, are straight, stiff and brittle, but natural fibers usually have a various chemical compositions and appear as thick and stiff bundles and/or as thin flexible elementary fibers.

During injection process, fibers are flowing and then, after material solidification, their dispersion and orientation are “frozen”. While the microstructure of glass fibers reinforced thermoplastic is well known, natural fibers case is still not studied in details. Will natural fibers take the same orientation in the injected parts as glass fibers?

The work objective is to analyze and to understand the microstructure of natural fiber-polymer-composite. Two types of fibers were used: flexible man-made cellulose fibers (Tencel®) and “semi-rigid” flax fibers. Fibers were mixed with polypropylene in a twin screw extruder, pelletized and injected in a rectangular-shaped mold. By optical microscopy in transmitted and reflected light accompanied by image analysis, fiber orientation and curvature were quantified, at different depths and locations in the injected parts. Results were related with shear and elongation flows experienced by the material during processing.

The work is performed in the frame of the Industrial Chair on Bioplastics, organised by CEMEF/Mines ParisTech and supported by Arkema, L’Oreal, Nestlé, PSA and Schneider Electric. We thank Lenzing, Austria, for providing Tencel® fibers and Ecole des Mines d’Ales for helping in extrusion experiments.

AF-01-451

INFLUENCE DES HYDROXYPROPYLGUARS SUR LES PROPRIETES DES MORTIERS DE CIMENT A L'ETAT FRAIS

01 - Ecomatériaux

#AF-01-451

T. Poinot, A. Govin, P. Grosseau.

Ecole des mines - Saint-Etienne (France).

L'ajout d'adjuvants dans les mortiers permet d'obtenir diverses propriétés selon les performances souhaitées. Les polysaccharides sont utilisés pour améliorer la capacité de rétention d'eau et le comportement rhéologique du mortier. Cependant, ils engendrent un retard de prise du ciment et représentent un poids économique considérable. Il apparaît donc que la compréhension de l'interaction entre les polysaccharides et le ciment est nécessaire.

Etant donné que les comportements sont différents selon le type de polysaccharide, l'étude d'une nouvelle famille de polysaccharides constitue un axe de recherche majeur. Les hydroxypropylguars (HPG) ont été choisis car ils ont été présentés comme de très bons agents rétenteurs d'eau et sont déjà utilisés industriellement.

Il s'avère que les HPG confèrent effectivement aux mortiers d'excellentes propriétés de rétention d'eau. Le mécanisme de rétention d'eau est attribué à la formation d'agglomérats qui, au-delà d'une concentration critique, bouchent le réseau poreux à l'interface mortiersubstrat. De plus, ces molécules ralentissent nettement la cinétique d'hydratation du ciment en modifiant la croissance des hydrates par adsorption. Les HPG ont également la faculté d'augmenter la contrainte seuil de cisaillement et la consistance des mortiers. Toutes ces propriétés diffèrent lorsque les HPG sont introduits pré-dissouts dans l'eau de gâchée. Une méthodologie de fragmentation par ultra-sons des polysaccharides a été développée dans le but d'étudier l'impact de leur masse moléculaire sur les propriétés des mortiers à l'état frais.

CM-01-484

Mesure des modes de résonance dans une fibre isolée, application aux fibres naturelles

01 - Ecomatériaux

#CM-01-484

C. Poilâne ¹, H. Khelfa ², D. Mounier ², P. Picart ².

¹Université de Caen Basse-Normandie - Alençon (France), ²Université du Maine - Le Mans (France).

Les polymères renforcés par des fibres naturelles peuvent présenter de bonnes performances mécaniques et de bonnes propriétés d'amortissement. Ces propriétés proviennent des fibres constitutives, de la résine, de la qualité des interfaces fibre/résine, et d'autres facteurs liés à l'élaboration. Pour tenter de comprendre l'origine des performances macroscopiques observées, il est intéressant de mesurer celles des fibres isolées. Nous mettons en œuvre pour cela une méthode d'évaluation des constantes élastiques et des facteurs d'amortissement basée sur la mesure des courbes de dispersion des modes guidés se propageant le long d'une fibre. Nous utilisons la technique de spectroscopie de résonance ultrasonore laser [D. Mounier et al., *Ultrasonics*, 2014]. L'excitation est réalisée par un faisceau laser impulsif focalisé sur la fibre. Les déplacements radiaux de la surface de la fibre sont mesurés par une sonde laser interférométrique. La géométrie de la zone d'excitation laser détermine l'étendue spectrale de l'excitation des modes guidés, à la fois dans le domaine fréquentiel ω et le domaine des vecteurs d'ondes k . L'échantillonnage des mesures vibratoires à la fois dans le domaine temporel t et spatial z permet le calcul des courbes de dispersion $\omega(k)$ par une transformée de Fourier rapide (FFT) à deux dimensions. Pour obtenir précisément les fréquences ω des modes guidés pour une valeur de k donné, la méthode de matrix pencil est utilisée. Elle offre l'avantage de permettre l'évaluation directe de l'amortissement et de l'amplitude des modes guidés. Les courbes de dispersion expérimentales sont comparées aux courbes théoriques, en utilisant soit une méthode analytique dans le cas d'un cylindre plein, soit une méthode par éléments-finis dans le cas d'une fibre de section elliptique ou arbitraire. La comparaison entre les courbes de dispersion calculées et mesurées est déjà satisfaisante dans le cas d'un fil en aluminium de 33 μm de diamètre utilisée comme échantillon test [H. Khelfa et al., *Congrès Français d'Acoustique*, 2014]. Nous comptons reproduire avec succès la mesure sur un fil d'araignée. Ce matériau de section constante et de propriétés isotrope ne devrait pas poser de problème. Le cas d'une fibre de lin est plus problématique. Nous montrerons les verrous à dépasser pour tester ce matériau anisotrope de section creuse [P. Picart et al., *Imaging and Applied Optics*, 2014].

CM-01-503

Interactions hygro-mécaniques et longévité des structures bois

01 - Ecomatériaux

#CM-01-503

C. Montero, T. Alméras, J. Gril.

Université Montpellier 2 - Montpellier (France).

Les atouts économiques et environnementaux des constructions bois associés à un renouveau industriel des procédés de mise en œuvre sont à l'origine de l'essor actuel de la filière bois. Pourtant beaucoup d'interrogations et de préjugés sur la longévité des structures bois demeurent. Leur viabilité à respecter les conditions de services en vigueur sont directement liées aux propriétés des bois utilisés pouvant être à l'origine de pathologies des ouvrages aussi bien dans la préservation d'œuvres d'art architecturales (dômes géodésiques, arcs, ...) que de structures courantes (charpentes, planchers, ossatures, ...).

Parmi les matériaux de construction, une des particularité du bois réside dans son origine polymérique naturelle. Les principaux constituants du bois ; cellulose, hemicellulose et lignine ; organisés à différentes échelles d'observations induisent des effets différés observables aux échelles macroscopiques d'usage en structures. De plus, les interactions entre l'environnement hygrothermique avoisinant les éléments et le tissus des bois mettent en évidence des comportement mécaniques couplés difficiles à prédire de par la diversité biologique des bois, le débit ou encore les procédures de séchage des éléments de constructions.

Pour caractériser la réponse différée à long terme des expérimentations ont été menées sous chargement constant à long terme en environnement régulé. Des modèles rhéologiques permettent de prédire les comportement viscoélastiques (sous climats constants) et mécanosorptifs (sous climats variables) et de les comparer aux coefficients prédictifs établis dans l'Eurocode 5.

Pour comprendre l'origine de ces réponses différées, des études menées sous rayonnement X sur équipement de laboratoire et en synchrotron ont permit de quantifier la contribution de la cellulose dans la réponse macroscopique pour différents modes de chargements et conditions climatiques.

Cette présentation est l'opportunité d'apporter une vision synthétique sur la connaissances des comportements hygro-mécaniques couplés. Les travaux présentés combinent une approche phénoménologique à l'échelle macroscopique à la fois expérimentale et numérique pour prédire les comportements des bois en structure et une approche réductionniste à l'échelle des

constituants pour comprendre les mécanismes moléculaires à l'origine de la variabilité de la réponse différée en vue d'établir des lois de comportements favorisant la fiabilité des structures bois.

AF-01-514

Influence des traitements par le NaOH sur les propriétés mécaniques et thermo-chimiques des Fibres de Palmier Dattier (Phoenix dactylifera L.)

01 - Ecomatériaux

#AF-01-514

S. Amroune ¹, A. Bezazi ², A. Belaadi ², F. Scarpa ³, C. Zhu ³.

¹Université de M'sila; B.P 166 ICHBELIA . M'sila 28000 Algérie - M'sila (Algérie),

²Laboratoire de Mécanique Appliquée des Nouveaux Matériaux (LMANM), - Guelma

(Algérie), ³Advanced Composites Ctre for Innovation & Science, - Guelma (Royaume-uni).

Plusieurs types de fibres végétales existent dans la nature et en particulier en Algérie, parmi ces fibres, il y a celles du palmier dattier qui sont utilisées dans ce travail. A s'avoir que l'Algérie possède plus de dix millions de palmier dattier. Grâce à leurs propriétés mécaniques intéressantes, leur possibilité de recyclage et leur faible coût de production, les composites à renfort en fibres végétales sont d'un intérêt particulier pour les industriels tels que les constructeurs automobile et les fabricants d'emballages qui cherchent à intégrer de nouveaux matériaux écologiques et biodégradables.

Cette étude s'intéresse à la caractérisation mécanique en traction des Fibres de Palmier Dattier (FPD) traitées et non traitées chimiquement. Les FPD extraites des bras de grappes ont subi des traitements alcalins, à température ambiante, avec différentes concentrations de NaOH (0,5, 1, 2 et 3 %) pour une durée de 2 et 12h. Les résultats obtenus montrent que le traitement chimique des fibres permet une augmentation, allant jusqu'à 3 fois, de ses propriétés mécaniques (contrainte à la rupture et module de Young) en traction quasi-statique. Pour mieux comprendre les phénomènes liés aux propriétés thermiques et chimiques de ces fibres, une analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sont aussi effectuées et comparées à d'autres résultats de la littérature.

Mots clés — Fibre végétale, Palmier dattier, traction statique, DSC, FTIR

AF-01-523

Les caractéristiques physique et mécanique du béton de polystyrène expansé

01 - Ecomatériaux

#AF-01-523

O. Herihiri ¹, A. Guettala ², A. Salhi ², H. Belaribi ².

¹université de médéa - Médéa (Algérie), ²université de Biskra - Biskra (Algérie).

La notion d'énergie dans le bâtiment favorise l'utilisation des matériaux caractérisés par leurs performances d'isolation thermique à base de la valorisation des matériaux locaux.

L'Algérie est un pays chaud. En été les constructions ont besoin de matériaux d'isolation thermique. Le polystyrène expansé c'est un matériau climatiseur, qui absorbe le surplus de chaleur pendant la journée, en été. Il offre un espace sec et confortable : il élimine l'humidité qui peut se condenser sur les murs. Ce matériau est aussi respectueux de l'environnement. Le polystyrène est un produit écologique, il n'est certes pas biodégradable. Mais il est recyclable.

Ce travail présente les résultats d'une étude de caractérisation physique et mécanique, Alors on a formulé une série des Bétons de polystyrène expansé, La méthode de formulation des bétons légers de polystyrènes expansés basée sur le remplacement d'ensembles naturels par le volume complémentaire d'ensembles artificiels selon des pourcentage bien choisies ainsi on a varier le rapport E/C afin d'avoir ses effets sur les propriétés rhéologique, physique et mécanique tels que : l'affaissement, la masse volumique et la résistance (compression, flexion et traction).

Les résultats de caractérisation physico-mécanique des bétons de polystyrène expansé obtenus montrent l'intérêt du procédé de formulation adopté, notamment, pour la confection d'éléments de construction isolants et isolants porteurs.

AF-01-535

Valorisation en bois massif de trois espèces algériennes par la technique d'aboutage à entures multiples sans épaulement

01 - Ecomatériaux

#AF-01-535

W. Derbal ¹, A. Zerizer ², J. Gerard ³.

¹doctorante en sciences et techniques du bois et éco-matériaux - Boumerdes (Algérie),
²sciences et techniques du bois et éco-matériaux - Boumerdes (Algérie), ³Biomasse,
Bois, Energie, Bioproduits (BioWooEB), - Montpellier (France).

Résumé

Le secteur de la construction-bois en général, et de la menuiserie en particulier recherche des matériaux garantissant une résistance mécanique et une rigidité requises par les calculs de structure, mais aussi une stabilité conforme aux préconisations des prescripteurs. Par ailleurs, il apparaît aujourd'hui nécessaire de mieux valoriser certaines essences présentant des défauts mais dont les bonnes qualités mécaniques les rendent aptes à la fabrication d'éléments à forte valeur ajoutée destinés à la menuiserie ou à l'ameublement. Cette valorisation passe par la mise en œuvre de techniques de reconstitution par collage :

-aboutage à entures multiples pour valoriser des débits courts purgés de défaut ;
-lamellation pour obtenir des pièces de grosses sections stables dimensionnellement;

A cet effet, un des objectifs des travaux de recherche engagés est d'étudier le comportement mécanique en flexion longitudinale de bois aboutés (aboutages à entures multiples sans épaulement) et de comparer leurs modules d'Young et leur résistance à la rupture aux valeurs obtenues sur pièces massives, ceci pour trois espèces algériennes : Pin d'Alep (*Pinus halepensis*), Chêne Afarès (*Quercus afares*), et Chêne Zéen (*Quercus canariensis*).

Le module d'élasticité longitudinal a été déterminé par méthode vibratoire (méthode BING).

Les aboutages ont été qualifiés suivant la procédure définie dans la norme XP CEN/TS 13307-2 (2010-01-01) à l'aide d'un essai de rupture en flexion 4 points sur pièces de 400 x 20 x 25 mm.

Selon la norme XP CEN/TS 13307-2 (2010-01-01), le collage est considéré comme satisfaisant si les trois exigences suivantes sont respectées : $R_b \leq 2$; $f_{m05} \geq 17 \text{ N/mm}^2$; la variabilité au sein du lot d'éprouvettes (= CVb) n'est pas supérieure à 20%

Selon les résultats obtenus, le collage est apparu satisfaisant pour les deux espèces de Chêne, mais non conforme aux préconisations de la norme pour le Pin d'Alep en raison des exsudations de résine qui ont limité l'adhérence de la colle. Il aurait été nécessaire de décaper les bois avant l'opération de collage.

Les essais ont montré que la technique d'aboutage présente un intérêt certain pour valoriser ces essences secondaires algériennes car elle permet de valoriser des pièces courtes et d'obtenir des pièces de grande longueur stables dimensionnellement et présentant une résistance mécanique supérieure ou égale à celle du bois massif.

CM-01-542

Alimentarité du matériau bois : Constats et Nouveaux défis

01 - Ecomatériaux

#CM-01-542

D. Ludosky ¹, F. Fricoteaux ², M. Irle ³, D. Erre ², A. Copinet ².

¹Grespi/ESReims-Groupe ESB-SIEL - Reims (France), ²Grespi/ESReims - Reims (France), ³Groupe ESB - Nantes (France).

Comme tous les matériaux destinés à entrer au contact des aliments, le bois peut être une source de contaminations chimiques et/ ou biologiques, il est soumis au règlement(CE) 1935/2004 du parlement européen. Si de nombreux matériaux sont soumis à des mesures spécifiques européennes ou françaises, la seule réglementation française spécifique sur le matériau bois date de novembre 1945 et est très peu développée. C'est la raison pour laquelle "le pôle emballage bois" sous l'impulsion du SIEL a fondé un consortium national nommée "EMABois"^[1]. La mission de ce consortium est de confirmer l'aptitude du matériau bois au contact alimentaire direct par des études scientifiques permettant de proposer une méthode d'évaluation des migrants potentiels. L'évaluation de la sécurité alimentaire d'un matériau passe par l'étude de sa migration. Les premiers travaux ont été effectués sur le Peuplier; ainsi pour mieux comprendre la migration des composés chimiques émis par ce dernier lors d'un contact alimentaire, plusieurs paramètres ont été étudiés: la zone de prélèvement (aubier/duramen), la nature de l'aliment (sec, aqueux, gras), le temps et la température de contact. Le choix des simulants alimentaires et des conditions de contact des différents tests de migration ont été réalisés sur la base des directives européennes et des standards CEN des matériaux

A l'issue des différentes expérimentations réalisées, un très grand nombre de molécules ont été extraites et identifiées grâce à différentes techniques^[2] telles que: la TD-GC/MS ou encore la SPME-GC/MS. Leur nombre, leur nature et leur concentration varie en fonction des paramètres étudiés. Puis, nous avons fait le choix, au travers de divers approches croisées, de nous intéresser à une vingtaine de molécules. Les critères pris en compte pour établir cette liste de molécules ont été les suivants: leur caractère potentiellement toxique en utilisant " l'approche TTC" et les réglementations en vigueur pour les additifs alimentaires et celles pour les matériaux au contact avec l'aliment.

Ces premiers résultats nous permettent d'avoir des informations aussi bien qualitatives que quantitatives sur les molécules migrantes et les facteurs influençant leur migration, éléments nécessaires à la mise à jour du "Guide de bonnes pratiques du matériau bois".

1- www.emballage-leger.fr

2- J. Nunes Bianchin , G. Nardini, J. Merib, A. Neves Dias, E. Martendal, E. Carasek, Food Chemistry, 2014, 145, 1061-1065

CM-01-563

Propriétés thermiques des bétons de bois : approche expérimentale et modélisation

01 - Ecomatériaux

#CM-01-563

A. Akkaoui, C. Sheng, S. Caré, R. Le Roy, M. Vandamme.

Navier - Champs Sur Marne (France).

Les bétons à base de particules d'origine végétale, dits agro-bétons ou bétons bio-sourcés, présentent des atouts environnementaux très variés (légèreté, performance thermique, source renouvelable,...). Ces qualités font de ces matériaux un moyen essentiel pour améliorer l'impact environnemental du bâtiment. L'objet de ce travail est d'étudier plus précisément leurs propriétés thermiques en lien avec les paramètres de formulation et de la teneur en eau

Le béton étudié est constitué de copeaux de bois liés par une matrice cimentaire. Ce matériau est ainsi composé de trois phases : les granulats de bois entourés par le liant et l'air occupant la porosité inter-granulaire. Différentes formulations avec la même teneur en bois et des rapports Ciment/Bois (C/B) différents ont été étudiées. Le rapport Eau/Ciment (E/C) était égal à 0.5 pour tous les mélanges considérés [AKKAOU]. Les matériaux sont conditionnés en conditions étanches pendant un mois environ puis soumis à différentes ambiances environnementales pour découpler les phénomènes d'hydratation et de séchage.

Les résultats montrent que les propriétés thermiques de ces matériaux, notamment leurs conductivités thermiques, étaient quasi-stables en conditions endogènes (i.e. pendant le processus d'hydratation), et dépendent de l'état de saturation en eau du matériau lorsqu'ils sont soumis à des humidités relatives différentes. Ces propriétés ont été corrélées aux paramètres microstructuraux et en particulier la porosité vide de l'eau. La dépendance linéaire de cette porosité vide (et donc de la teneur en eau) a été discutée. D'autres propriétés sont déterminées et discutées pour une formulation en particulier (capacité thermique, perméabilité).

L'étude est complétée par un modèle d'homogénéisation basé sur le schéma autocohérent qui permet de prédire les conductivités thermiques pour différents états hydriques. Les paramètres d'entrée de ce modèle ont été calibrés sur les mesures expérimentales. Pour prendre en compte la dépendance de la teneur en eau, plusieurs configurations, en fonction de la position de l'eau dans les différentes phases du matériau composite (bois ou pâte de ciment), ont été étudiées. La cohérence modèle/mesures selon la configuration choisie a été analysée.

[AKKAOUI] A. Akkaoui, M. Vandamme, and S. Care, Hygro-mechanical properties of wood-aggregate concrete: Experimental study and modeling, 5th BIOT Conference on Poromechanics (BIOT-5), Vienna, Austria, July 10-12, 2013.

CM-01-568

Les mélanges PLA-PHBV : effet de la morphologie et de la compatibilisation sur leurs propriétés

01 - Ecomatériaux

#CM-01-568

N. Okhay, A. Guinault, M. Gervais, G. Miquelard-Garnier, C. Sollogoub.

CNAM - laboratoire PIMM UMR 8006 - Paris (France).

Le polyacide lactique (PLA) représente aujourd'hui un des plus intéressants polymères parmi les polymères biosourcés ou/et biodégradables disponibles actuellement pour le domaine de l'emballage alimentaire par exemple. Toutefois, il présente un certain nombre de points négatifs qui limitent son emploi, dont sa faible ductilité, sa faible tenue thermomécanique et ses faibles propriétés barrières aux gaz, notamment à l'oxygène et à la vapeur d'eau. Parmi un certain nombre de solutions potentiellement utilisables, une solution largement explorée pour limiter ses défauts consiste à le combiner avec du poly(hydroxybutyrate-co-valérate) PHBV, un polymère également bio-sourcé et bio-dégradable, en coextrusion par exemple ou en mélange. Dans la plupart des travaux, l'ajout de PHBV sous forme de nodules à faible concentration (environ 10%) conduit effectivement à une légère augmentation de la ductilité du PLA et de ses propriétés barrière aux gaz. Toutefois, les gains ne sont pas aussi importants qu'espérés et surtout encore insuffisants et notre étude s'est attachée à évaluer l'effet de la structuration du mélange d'une part et l'effet de l'ajout d'un compatibilisant d'autre part sur les propriétés du mélange, qu'elles soient mécaniques (traction), thermomécaniques (DMTA) et barrière aux gaz. Différentes morphologies de mélange ont été réalisées, la structure nodulaire classique et la structure lamellaire moins classique, à l'aide de différents procédés d'extrusion (extrusion bivis, extrusion monovis dry blend) et d'un procédé original de coextrusion multi micro/nano couches. Des compatibilisants à base d'oligomères de PLA de différentes masses molaires ont également été préparés par hydrolyse du PLA et la caractérisation de leur efficacité a été effectuée dans un premier temps par la mesure originale de la relaxation de gouttes pour suivre l'évolution de la tension interfaciale du PLA et du PHBV puis par la caractérisation mécanique des propriétés du mélange. Les mesures de tension interfaciale ont mis en évidence une légère diminution de ces dernières avec l'ajout de compatibilisant alors que les mesures des propriétés finales des mélanges sont actuellement en cours. Enfin, des observations de la morphologie des mélanges par microscopie optique et électronique et des mesures des caractéristiques rhéologiques et thermiques par analyse enthalpique différentielle ont été utilisées pour mettre en relation l'effet morphologie et structure avec les propriétés d'usage.

KN-01-00570

Evaluation environnementale de bétons de granulats recyclés de béton et de béton de granulats recyclés de terre cuite à partir d'analyses de cycle de vie

01 - Ecomatériaux

#KN-01-00570

N. Serres ¹, S. Braymand ², F. Feugeas ¹.

¹ICube, INSA de Strasbourg, CNRS - Strasbourg (France), ²ICube, Université de Strasbourg, CNRS - Illkirch (France).

Les granulats recyclés de béton, issus de la démolition, sont étudiés de nos jours, car ces matériaux constituent l'un des plus grands flux de déchets dans les pays développés. Cet article se propose de quantifier les impacts environnementaux associés à la formulation de différents bétons en utilisant une analyse de cycle de vie (ACV). L'originalité de cette étude est d'évaluer les performances de trois bétons (naturel, recyclé et mixte), dont la formulation a été définie en recherchant une même résistance mécanique (au regard de l'unité fonctionnelle), le dosage en ciment étant fixé à 350 kg/m³. Trois autres échantillons – des micro-bétons (0-8 mm), formulés à partir de granulats naturels ou recyclés (de béton ou de terre cuite) – ont été élaborés avec pour critère de formulation une même composition volumique du squelette granulaire, avec un dosage en ciment fixé à 400 kg/m³. Parmi les trois échantillons de bétons, le béton recyclé (BR) (sable et granulats recyclés) présente le meilleur comportement environnemental : son impact environnemental est significativement inférieur à celui du béton traditionnel (BT) (sable et granulats naturels). Il est 15% plus faible que celui du béton mixte (BM) (sable naturel et granulats recyclés), même si l'utilisation de matériaux recyclés induit différentes opérations (concassage, transport...) par rapport à l'extraction. Les résultats, appliquant la méthode Eco-Indicator 99, mettent en évidence que les changements climatiques et les troubles respiratoires sont les deux indicateurs qui induisent le plus de dommages sur la santé humaine (émissions de particules dans l'air). En utilisant des matériaux recyclés, les impacts sur la qualité de l'écosystème sont plus faibles pour les échantillons BR et BM que pour l'échantillon BT. Enfin, les impacts associés à la consommation de ressources diminuent pour l'échantillon BM et encore plus pour l'échantillon BR, où ils représentent 44% de l'impact global. Par ailleurs, le béton de granulats recyclés de terre cuite présente le plus faible impact environnemental par rapport aux deux autres micro-bétons, avec une réduction comprise entre 25 et 45%, avec en outre des résistances mécaniques plus élevées. Les granulats de cet échantillon présentent une faible densité, ce qui semble légèrement diminuer les impacts

environnementaux liés aux opérations de transport. Les bonnes résistances mécaniques obtenues (traction et compression), permettent de prévoir une meilleure durée de vie.

CM-01-602

Amélioration du comportement mécanique d'un mortier de terre à liant argileux modèle, à l'aide de dispersants.

01 - Ecomatériaux

#CM-01-602

M. Moevus ¹, Y. Jorand ², C. Olagnon ², S. Maximilien ², R. Anger ¹.

¹Les Grands Ateliers - Villefontaine (France), ²INSA-Lyon - Villeurbanne (France).

Les préoccupations actuelles sur les émissions de CO₂ relancent l'intérêt de la terre comme matériau de construction. Elle a été abondamment utilisée dans le monde entier, et en France comme matériau de construction traditionnel. On peut le classer comme matériau compatible avec un développement durable, compte tenu de son faible contenu d'énergie grise. Mais les différents procédés de fabrications sont restés très artisanaux et son utilisation est devenue très minoritaire dans les pays développés. Cependant depuis quelques années, dans ces mêmes pays, on constate un intérêt croissant pour ce type de matériaux avec quelques constructions modernes, proposées par des architectes prestigieux. L'utilisation de la terre à plus grande échelle est principalement limitée par les difficultés techniques rencontrées pour l'industrialisation des procédés de fabrication.

Jusqu'à présent le principal procédé de fabrication consiste à réaliser la compaction d'un mélange de terre avec une très faible quantité d'eau (pisé, adobe...). Un moyen de faciliter la construction en terre serait de développer un procédé similaire à celui utilisé pour les bétons de ciment, nécessitant le même outillage industriel et les mêmes compétences. A savoir couler un mélange liquide débanchable en 24 ou 48 heures. Deux verrous scientifiques et techniques limitent cette possibilité. Le premier est le séchage beaucoup trop long de la terre coulée, il nécessite d'imaginer un procédé de substitution à la prise hydraulique. Le deuxième est la fiabilité limitée des propriétés mécaniques du matériau, compte tenu de la variabilité des terres disponibles.

Nous travaillons sur ces deux aspects, mais le présent article se concentre sur le deuxième point à savoir comprendre les relations microstructure propriétés mécaniques pour les rendre plus reproductibles, moins dépendantes de la variabilité des matériaux, et limiter la quantité d'eau lors de l'élaboration.

Pour cela nous avons considéré une terre à pisé que nous avons dispersé dans l'eau avec l'aide de dispersants, dans le but d'obtenir de diminuer le taux d'eau à maniabilité constante,

tout en améliorant les propriétés mécaniques, ce que nous obtenons mais avec une paradoxale faible variation de la compacité finale.

AF-01-638

Bioréceptivité et énergie de surface des matériaux cimentaires

01 - Ecomatériaux

#AF-01-638

C. Munzer ¹, H. Huan ¹, N. Serres ¹, S. Roux ², T. Meylheuc ³, A. Lecomte ², F. Feugeas ¹.

¹ICUBE - Strasbourg (France), ²IJL - Nancy (France), ³INRA - Paris (France).

Ce travail a pour but de modifier les capacités de bioréceptivité des bétons afin d'améliorer la résistance à la biodétérioration des structures du génie civil. Il s'agit d'étudier les effets d'un nouveau type d'adjuvant sur la qualité de parement des bétons. L'emploi des adjuvants permet d'améliorer différentes caractéristiques des bétons comme l'ouvrabilité, les résistances mécaniques ou encore la résistance à la corrosion des armatures par exemple. L'effet principal recherché pour ces bioadjuvants concerne la biocontamination des surfaces et/ou leur nettoyabilité. En effet, la contamination par des micro-organismes des surfaces cimentaires induisant la formation de biofilms, les bioadjuvants employés sont susceptibles, soit d'inhiber la formation de ceux-ci, soit de permettre un détachement plus aisé de ceux-ci.

La bioréceptivité engendre des changements chimiques et physiques de la surface du matériau qui entraînent des altérations esthétiques ou la dégradation de celle-ci. La bioréceptivité des matériaux est principalement régie par des caractéristiques telles que leur rugosité de surface, leur porosité initiale ainsi que leur nature minéralogique et leur pH, mais également par la nature des microorganismes présents dans l'environnement dans lequel ils se trouvent. Le pH est un paramètre crucial pour la colonisation d'un matériau par des bactéries. Un biofilm est en général composé d'un amas de bactéries neutrophiles alors que les matériaux cimentaires présentent au jeune âge un pH proche de 13, pH qui peut descendre jusqu'à 9 quand le béton est carbonaté.

Différents échantillons de pâte cimentaire et de mortiers ont été fabriqués avec du CEM I, II et III. Leur surface a été caractérisée par des mesures de rugosité à l'aide d'un profilomètre confocal et des mesures de porosité totale à l'eau ainsi que d'imbibition capillaire. Un protocole de réalisation d'échantillons a été mis au point garantissant une reproductibilité des paramètres physiques de la surface (rugosité) pour différentes gâchées et différentes compositions. Les tensions de surface des pâtes cimentaires ont été évaluées avec un appareil de mesure d'angle de contact dynamique adapté à l'analyse des surfaces poreuses et multiphasées. Deux méthodes ont été utilisées : méthode de la bulle captive et la mesure de l'angle de contact à température et degré d'humidité contrôlés.

AF-01-665

Etude comparatif sur les caractéristiques physico-chimiques des sédiments de dragage portuaire et de la barbotine utilisée dans la fabrication de brique

01 - Ecomatériaux

#AF-01-665

D. Benyerou ¹, N.E. Boudjenane ², M. Belhadri ³.

¹DOCTORANTE - Oran (Algérie), ²M.C.A - Oran (Algérie), ³PROFESSEUR - Oran (Algérie).

Les pratiques de dragage constituent un enjeu pour le développement et le maintien des activités portuaires. Des millions de mètres cubes sont extraits régulièrement des ports Algériens, il s'avère nécessaire de les valoriser.

Dans cette étude, nous nous intéressons à la valorisation des sédiments marins du port de Bathioua (Algérie) dans la fabrication des briques. Une caractérisation physico-chimique, minéralogique et microscopique fine a été effectuée pour ces sédiments marins et pour la barbotine de brique. L'étude des propriétés physiques de ces sédiments et de la barbotine de brique a révélé que ces matériaux sont généralement classés dans la catégorie des sols peu plastiques. Leurs principaux constituants sont des limons et des sables fins du point de vue granulométrique. L'étude des propriétés chimiques de ces mêmes matériaux a permis d'évaluer leur potentiel polluant. On a noté l'absence de pollution métallique dans ces sédiments. L'étude minéralogique montre que la Calcite, le Quartz et la Dolomite prédominent dans la barbotine de brique et les sédiments marins et nous permet de constater que ces deux matériaux sont semblables.

L'étude microscopique a mis en évidence la présence d'un produit blanc dans les sédiments marins. Ce produit peut être due à la grande salinité qui a été détectée par la valeur importante de la conductivité qui est plus élevée par rapport à celle de la barbotine de brique.

Enfin, d'après la caractérisation physico-chimique, minéralogique et microscopique de ces matériaux qui semble similaire, on peut dire que ces sédiments peuvent constituer une source de matières premières locale très intéressante, notamment pour le secteur de la construction tel que la brique.

CM-01-669

Réutilisation de co-produits coquilliers marins dans des récifs artificiels

01 - Ecomatériaux

#CM-01-669

H. Cuadrado, N. Sebaibi, M. Boutouil, B. Boudart.

ESITC Caen - Caen (France).

70% de l'oxygène que l'on respire est produit par le phytoplancton et les algues marines. Malheureusement, ces écosystèmes naturels sont récoltés sans discernement, ou même dévastés. Pour répondre à cette problématique, l'utilisation des récifs artificiels suscite un grand intérêt. L'utilisation de ces récifs remonte à l'époque de la Grèce antique avec la construction des récifs à l'embouchure du fleuve Tigre. Aujourd'hui, les eaux côtières de plus de 50 pays contiennent des récifs artificiels.

La plupart des récifs artificiels est réalisée à partir des matériaux ordinaires, accessibles et rentables, ou même des déchets; mais sans aucune étude scientifique qui valide le bon fonctionnement de ces matériaux dans l'environnement marin. Néanmoins, les nouvelles réglementations encouragent l'utilisation de matériaux spécifiques aux récifs artificiels.

Le béton est un des matériaux les plus utilisés pour la fabrication de récifs artificiels en raison de sa composition chimique et sa texture similaire aux récifs naturels. C'est un composite cimentaire qui ne se dégrade pas rapidement, compatible avec l'environnement marin, modulable, stable et inerte.

Dans le Nord-Ouest de la France (Région Basse-Normandie), la capture de la coquille Saint-Jacques et de la pétoncle plus les activités d'élevage de coquillages somment une production d'environ 70.000 tonnes de mollusques chaque année dont la coquille présente actuellement un problème de gestion de déchets.

Le présent travail est basé sur la faisabilité à l'incorporation de coquilles type pétoncles broyées comme matériau de construction, en remplaçant une partie des granulats naturels par des co-produits coquilliers dans la formulation des bétons pour des récifs artificiels. Cette substitution a pour but réduire la consommation et l'extraction de matériaux granulaires naturels non-renouvelable. Cette valorisation peut contribuer à réduire le coût de fabrication des récifs artificiels et de résoudre ainsi les problèmes liés au recyclage des déchets marins mis en décharges. L'effet des coquilles dans les bétons est évalué à partir des propriétés à l'état frais et à l'état durci (propriétés mécaniques et de durabilité).

CM-01-696

Influence du traitement des coques de noix de palme sur les propriétés physico-mécaniques des bétons légers

01 - Ecomatériaux

#CM-01-696

Y.B. Traore ¹, A. Messan ¹, F. Tsobnang ¹, J. Gerard ².

¹2iE - Ouagadougou (Burkina faso), ²Cirad - Montpellier (France).

L'utilisation de ressources lignocellulosiques connaît de nos jours un indéniable regain d'intérêt pour l'élaboration de matériaux de construction. En effet, utiliser certains résidus agricoles devient une alternative intéressante pour résoudre les problèmes aussi bien techniques qu'environnementaux actuels tels que l'épuisement des sols et granulats classiques, la modification de la morphologie des sols et du paysage, la diminution de la biodiversité (flore et faune) et la pollution par les déchets agricoles. Les Coques de noix de palme (CNP) par exemple, sous-produits d'extraction de l'huile de palme, peuvent être utilisées en substitution totale ou partielle des granulats dans le béton.

La valorisation de ce matériau biosourcé permet de produire un béton léger dont l'utilisation induit une réduction considérable de la charge morte des bâtiments. Cependant l'une des principales limites des CNP est leur grande porosité qui leur confère une capacité importante d'absorption d'eau. Ce fort taux d'absorption qui peut atteindre les 33% [1] constitue un frein à l'emploi des CNP dans le béton léger.

Une des solutions à cette limite réside dans le traitement des coques de noix de palme avant leur utilisation dans le béton. La présente étude vise l'influence que peut avoir différents traitements des CNP sur les propriétés physico-mécaniques des bétons légers. L'objectif de ces investigations est de rendre les coques plus propres, de réduire leur capacité d'absorption, ou encore d'améliorer leur adhérence à la matrice cimentaire et par suite les propriétés mécaniques du béton.

L'approche expérimentale a consisté au traitement des CNP par différentes solutions (alcool polyvinylique, silicate de sodium...), à la détermination des compositions optimales d'un béton produit à base de celles-ci et enfin, à la réalisation d'essais physiques et mécaniques sur les échantillons formulés. Les premiers résultats du traitement des CNP montrent une amélioration de la résistance mécanique du béton pouvant atteindre les 20%. Toutes ces améliorations sont fonction de la solution de traitement utilisée.

Référence :

[1] U. J. Alengaram, B. A. A. Muhit, and M. Z. bin Jumaat, "Utilization of oil palm kernel shell as lightweight aggregate in concrete – A review," *Constr. Build. Mater.*, vol. 38, pp. 161–172, Jan. 2013.

CM-01-751

Composites en matières premières renouvelables et leurs procédés

01 - Ecomatériaux

#CM-01-751

A.A. Ouali ¹, A. Richter ², C. Siegel ³, B. Buchelt ³, R. Rinberg (Dr.-Ing.) ¹, W. Nendel (Dr.-Ing.) ¹, L. Kroll (Prof. Dr.-Ing.) ¹, S. Spange (Prof. Dr.) ², A. Wagenführ (Prof. Dr.-Ing.) ³.

¹Cluster of Excellence MERGE, Technische Universität Chemnitz, Strukturleichtbau und Kunststoffverarbeitung - Chemnitz (Allemagne), ²Cluster of Excellence MERGE, Technische Universität Chemnitz, Polymerchimie - Chemnitz (Allemagne), ³Cluster of Excellence MERGE, Technische Universität Dresden, Institut für Holz- und Papiertechnik - Dresden (Allemagne).

Le développement de matériaux bio-basés et de méthodes efficaces de mise en forme, adaptable à la production en série, est le but de l'actuel sous-projet C4 du programme d'excellence MERGE, financé par la DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft). Ainsi, deux types de matériaux sont combinés :

- Des bio-polymères thermoplastiques telles que le bio-polyéthylène (BioPE), bio-polyamide (BioPA) ou bien le polyhydroxyalkanoates (PHA)
- Des matériaux de renforcement renouvelables telles que le contre-plaqué en bois, des fibres de lin unidirectionnelles continues ou bien des fibres bio-basées en cellulose.

Pour atteindre un haut rendement en termes de production en masse, de reproductibilité et de flexibilité, il est requis de suivre plusieurs étapes dans la réalisation de produits semi-finis et finis. Le procédé, en général, peut être résumé par une étape préliminaire de modification de propriétés de matériaux, suivi de deux étapes de mise en forme. Pour améliorer l'adhésion entre les éléments du composite, la phase de renforcement sera trempé et chimiquement modifié par le biais d'une méthode de revêtement continu. Par la suite, les composantes du composite - phase de renforcement et les films en polymères, qui ont été précédemment produits - sont assemblées par une méthode d'imprégnation continue ou discontinue, afin d'obtenir des produits semi-finis (composite à une couche). Finalement, le design et la mise en forme peut se réaliser en moulage par compression ou par injection, afin d'obtenir, respectivement un composite à plusieurs couches, ou bien un composite, mis en forme par l'injection pressurisée d'un autre biocompatible élément.

Les résultats de ces recherches devraient menés à :

- L'exposition du meilleur mélange pour chaque possible combinaison, en exploitant les propriétés mécaniques
- La détermination des paramètres et des limites des procédés de mise en forme, de revêtement et d'imprégnation
- La mise en avant de la faisabilité en termes de reproductibilité et du transfert vers la technologie en série
- L'incorporation de nouveaux composites bio-basés dans plusieurs futures applications dans le domaine automobile (parties intérieurs ou des composantes fonctionnalisés et supportant des charges, au sein du projet « ChemnitzConceptCar ») et dans d'autres domaines (équipements sportifs...)

AF-01-753

Le bois, source naturelle, utilisé comme emballage au contact alimentaire

01 - Ecomatériaux

#AF-01-753

F. Aviat, M. Fédérighi.

1 : LUNAM Université, Oniris, Secalim, Nantes, F-44307, France - Nantes (France).

~~Le bois, source naturelle, est utilisé comme emballage au contact direct ou indirect avec des denrées alimentaires, et ce, au travers de nombreuses filières agroalimentaires. En France, la production d'emballages légers en Bois est portée par une cinquantaine de PME, celles-ci s'ajustant à l'implantation des filières viticole, maraîchère, ostréicole, fromagère mais également aux massifs forestiers. Les essences de bois utilisées majoritairement en France sont le pin, le peuplier et l'épicéa. Le contact du bois avec les aliments peut être de l'ordre de quelques minutes à plusieurs mois dans le cas de l'affinage des fromages.

Cependant, l'utilisation des Matériaux au Contact des Denrées Alimentaires (MCDA) est codifiée par le règlement CE 1935/2004 qui impose l'inertie chimique, microbiologique et organoleptique des MCDA vis-à-vis du contenu. Cette réglementation est mise en place à deux niveaux : l'Europe et l'Etat-membre. A ce jour, la réglementation de l'utilisation du bois en tant que MCDA n'est pas encore harmonisée en Europe. La législation française repose la note d'information éditée par la DGCCRF (Direction Générale de la Consommation, de la Concurrence et de la Répression des Fraudes) sous le n°2012-93, l'arrêté du 15 Novembre 1945 mais également sur le code de l'environnement. Les textes, sans être très nombreux, régissant son utilisation sont communautaires ou nationaux, il apparaît nécessaire d'en faire le point.

L'emballage bois apparaît comme un familier du grand public, les cagettes et autres boîtes destinés aux produits alimentaires, jouent un rôle prépondérant dans le domaine de l'emballage alimentaire tout en répondant aux nouveaux critères environnementaux. Le bois en tant qu'emballage est synonyme de développement durable, gestion PEFC, gestion et valorisation des déchets donc un impact environnemental pratiquement neutre.

CM-01-757

EMABOIS, un projet phare au service de l'emballage en Bois

01 - Ecomatériaux

#CM-01-757

F. Aviat, M. Fédérighi.

1 : LUNAM Université, Oniris, Secalim, Nantes, F-44307, France - Nantes (France).

~~Le thème du consortium EMABOIS est la maîtrise sanitaire et les bénéfices sensoriels de l'utilisation des emballages légers, palettes et caisses industrielles en Bois lors du stockage et de la conservation des produits alimentaires.

A ce jour, le consortium compte 10 partenaires : trois syndicats industriels français formant le Pôle Emballage (S.I.E.L., SYPAL et SEILA), le réseau Européen des Emballages (GROW) et cinq établissements de recherche et/ou de formation français Actalia (La Roche-sur-Foron), Ecole Supérieure du Bois (Nantes), Ecole Supérieure de l'Emballage (Reims), FCBA (Bordeaux) et Oniris (Nantes).

Les missions du consortium sont de valoriser l'utilisation du bois dans l'agroalimentaire et de mener des études scientifiques. En effet, EMABOIS a engagé un programme de recherche pour répondre aux attentes de la DGCCRF (Direction Générale de la Consommation, de la Concurrence et de la Répression des Fraudes) et l'ANSES (Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail) quant à l'actualisation de la fiche matériau Bois relative à l'aptitude de celui-ci au contact alimentaire. Ces deux autorités alimentaires françaises s'appuient sur le règlement européen «RCE 1935-2004-article 3» qui exige une meilleure connaissance des migrations chimique, microbiologique, organoleptique « contenants - contenus » pour les emballages destinés au contact alimentaire.

Une première thèse est en cours dont l'objectif est de développer une technique d'identification et de quantification des microorganismes applicable aux emballages en Bois, à la sortie d'usine et lors de contact alimentaire direct. Les emballages étudiés sont non traités et utilisés en monorotation. La technique validée sera, alors, appliquée in situ afin d'étudier les migrations microbiologiques (Dangers identifiés par filières d'intérêt) entre l'emballage en Bois (Peuplier, pin et épicéa) et la matrice alimentaire en contact direct.

Une seconde thèse a pour objectif la mise au point d'une méthode analytique à des fins d'identification et de quantification de plausibles composés volatils migrant du bois (Peuplier et Pin maritime non traités) vers un aliment modèle. La méthode validée permettra la compréhension des phénomènes de migrations, par exemple lors des procédés liés à la préparation du bois pour les emballages.

EMABOIS est un projet fédérateur et novateur en soutenant l'emballage bois, produit biosourcé et d'avenir.

AF-01-775

Impact du broyage des granulats de PET sur les propriétés à l'état frais d'un composite cimentaire

01 - Ecomatériaux

#AF-01-775

M. Ali, A. Goullieux, M. Quéneudec T'kint, R.M. Dheilly.

EPROAD-EA 4669, Université de Picardie Jules Verne - Amiens (France).

Les plastiques sont utilisés en grande quantité dans les emballages alimentaires. Leur recyclage est une préoccupation majeure. Une des voies intéressantes est leur valorisation matière au sein de matériaux de construction. En fonction du taux d'incorporation des granulats de matières plastiques, les composites obtenus présentent des propriétés thermo-physiques et mécaniques différentes permettant de les classer en tant qu'isolants ou isolants porteurs. Les travaux présentés ici portent sur la recyclabilité d'emballages de post-consommation à base de polyéthylèneterephtalate (PET) sans autre technique de transformation que le broyage. Différents broyeurs sont utilisés pour obtenir des granulats de PET de différentes tailles. Les caractéristiques qu'ils confèrent aux granulats influencent le comportement du béton à l'état frais. Il existe deux points de vue différents sur l'impact de la substitution de granulats naturels par des granulats de PET sur la maniabilité du béton. La plupart des travaux observent une faible maniabilité des bétons à base de granulats de PET comparée à celle des bétons à base de granulats naturels [1-3]. La raison invoquée est l'aspect et la taille des granulats. D'autres travaux soulignent une augmentation de la maniabilité à cause de l'absorption d'eau plus faible dans le cas des granulats de PET [4,5]. L'objectif de ces travaux est d'étudier l'impact de la technique de broyage utilisée pour produire ces granulats sur la configuration géométrique, le taux d'absorption d'eau de ces derniers et enfin la maniabilité des composites dans lesquels ils ont été substitués.

Références bibliographiques :

1- Albano C, Camacho N, Hernandez M, Matheus A, Gutierrez A. Influence of content and particle size of pet waste bottles on concrete behaviour at different w/c ratios. Waste Manage (Oxford) 2009;29:2707–16.

2- Frigione M. Recycling of PET bottles as fine aggregate in concrete. Waste Manage 2010;30:1101–6.

3- Saikia N., de Brito J. Use of plastic waste as aggregate in cement mortar and concrete preparation: A review. *Construction and Building Materials* 2012 ;34 385–401.

4- Choi YW, Moon DJ, Chung JS, Cho SK. Effects of pet waste bottles aggregate on the properties of concrete. *Cem Concr Res* 2005;35:776–81.

5- Choi YW, Moon DJ, Kim YJ, Lachemi M. Characteristics of mortar and concrete containing fine aggregate manufactured from recycled waste polyethylene terephthalate bottles. *Constr Build Mater* 2009;23:2829–35.

CM-01-802

Aspect non élastique du lin/époxy

01 - Ecomatériaux

#CM-01-802

C. Poilâne ¹, A. Vivet ¹, F. Richard ².

¹Université de Caen Basse-Normandie - Caen (France), ²Université de Franche-Comté - Besançon (France).

Le retour élastique d'une structure en lin/époxy est limité à des déformations relativement faibles. Au delà d'une sollicitation donnée, la structure présente en effet des déformations permanentes. Un essai de traction uniaxiale révèle un comportement général qui présente trois domaines dont le premier, élastique, est très court. Parmi la classe des matériaux composites à matrice organique, les composites à renfort lin ont donc un comportement mécanique macroscopique singulier. Il est lié à la structure même du renfort : la fibre de lin. Cette dernière est multi-échelle, et chaque échelle est en soi assimilable à un matériau composite architecturé. Elle est multicouche au niveau microscopique ; les parois sont tubulaires concentriques et possèdent une orientation principale en hélice. Elle est constituée de microfibrilles de cellulose au niveau nanoscopique ; celles-ci comportent des arrangements tantôt « cristallin » tantôt amorphe. Les fibres de lin sont composées de constituants - principalement des pectines, des hémicelluloses et de la cellulose - dont certains sont hydrophobes et d'autres hydrophiles. Dans cette microstructure complexe, les pectines - très sensibles à l'humidité - jouent le rôle de matrice. La complexité du renfort justifie que l'on cherche à lui corrélérer le comportement macroscopique des composites associés. Nous avons engagé pour ce faire la modélisation phénoménologique d'un lin/époxy quasi-unidirectionnel (renfort en fils de lin torsadés) prenant en compte l'élasticité, la viscoélasticité, et la viscoplasticité. Les essais choisis sont des chargements répétés progressifs, du fluage et de la relaxation. Ces essais ont été conduits à l'ambiante dans un premier temps. On montre que 8 paramètres permettent de rendre compte correctement du comportement du matériau [C. Poilâne, Composite Structures, 2014]. Le premier domaine est viscoélastique avec des contributions visqueuses négligeables à l'ambiante. La viscoplasticité s'exprime au delà d'un seuil de déformation à environ 0,2 %, qui définit le second domaine. Ce seuil pourrait être lié à un début de réorientation des microfibrilles de cellulose mais ceci n'est pour l'instant pas vérifié expérimentalement. Le troisième domaine n'est pas pris en compte dans le modèle car on le rencontre rarement dans la pratique. Des tests en cours sur du composite 100 % unidirectionnel sollicité à température devrait en favoriser l'étude d'ici l'ouverture de la conférence.

AF-01-816

Morphologie et comportement mécanique de fibres de coco traitées superficiellement et de tissus de fibres de coco

01 - Ecomatériaux

#AF-01-816

A. De Souza Rios ¹, A. Benallal ¹, F. Hild ¹, P. Aimedieu ¹, E. Pontes De Deus ².

¹LMT-Cachan - Cachan (France), ²Université Fédérale du Ceará - Fortaleza (Brésil).

Dans cette étude, des techniques de caractérisation morphologique et mécanique ont été utilisées sur des fibres de coco traitées superficiellement et sur des tissus de fibres de coco. Quatre types de fibres ont été analysés : brutes, avec un traitement chimique par une solution aqueuse de NaOH à 5%, séchées à 60°C pendant 24 heures, et un traitement chimique suivi d'un séchage. Les tissus de fibres de coco multidirectionnelles ont été fabriqués par compression de fibres brutes, en utilisant du latex en tant que liant et conduisant à une densité de surface de 250 g/m². En ce qui concerne l'analyse morphologique, la tomographie aux rayons X et le MEB ont été utilisés. Des essais de traction uniaxiale ont été menés avec un suivi par corrélation d'images. Les images prises au MEB montrent une surface rugueuse liée à la présence d'impuretés dans les fibres brutes et séchées. Les fibres qui ont subi des traitements chimiques ont montré des parois nettes où apparaissent des cellules externes nettes et des particules circulaires et sphériques avec des diamètres d'environ 10 µm. La tomographie a révélé les principaux constituants de la fibre de coco naturelle : la lignine, la cellulose, l'hémicellulose, les parois cellulaires et le lumen dans sa section transversale et longitudinale. La fraction surfacique des vides est de 57%. Avant d'effectuer l'essai de traction suivi par corrélation d'images, une analyse d'incertitude sur les déplacements conduit à une résolution de l'ordre de quelques centipixels pour les régions d'intérêt choisies. Le module d'élasticité et la résistance à la traction diminuent lors de l'augmentation du diamètre de la fibre de coco pour l'ensemble des quatre conditions évaluées. Les déformations longitudinales et les variations relatives de diamètre à rupture ne présentent pas de différences significatives. La corrélation d'images montre que les déplacements sont hétérogènes dans la direction de sollicitation. Pour les tissus, l'effort de traction maximal est atteint avant qu'une importante non-linéarité ne soit observée. Par contre, le comportement post-pic est beaucoup moins brutal.

CM-01-834

Analyse Mécanique Dynamique de composites textiles lin/époxy : évaluation de la liaison interfaciale

01 - Ecomatériaux

#CM-01-834

N. Dujardin ¹, M. Grimau ², M. Fois ¹, C. Poilâne ³.

¹CERTES - Créteil (France), ²Departamento de Física y Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simon Bolivar - Caracas (Venezuela, république bolivarienne du), ³CIMAP - Caen (France).

Dans cette étude, nous explorons le comportement thermomécanique de composites lin/époxy par Analyse Mécanique Dynamique (AMD). Les fibres ont subi les traitements chimiques traditionnels de l'industrie textile (lessivage, blanchiment, mercerisation). Nous cherchons à développer une nouvelle méthode d'analyse permettant de mettre en évidence l'évolution de la distribution des temps de relaxation associée à la transition vitreuse de l'époxy dans le composite, l'objectif étant de savoir en quoi cette évolution peut être reliée à la présence de liaisons interfaciales.

L'étude de la variation des modules de conservation et des modules de perte a d'abord été réalisée en torsion en fonction de la température à différentes fréquences. Tous les traitements testés – en particulier la mercerisation – ont un effet positif sur le module de cisaillement G' . Ces différences, également visibles sur l'évolution du module de perte, se compensent lorsqu'on regarde l'évolution de $\tan \delta$ sur laquelle seule l'intensité du pic de relaxation associé à la transition vitreuse de l'époxy évolue. L'important changement visible dans l'évolution de la rigidité ne se reflète pas dans la mesure de $\tan \delta$. Seule la comparaison de la variation de G'' avec la fréquence obtenue à partir des courbes maîtresses permet de mettre en évidence les différences entre échantillons.

Les courbes maîtresses ont été obtenues par la méthode de WLF et la variation de aT est en accord avec un comportement thermorhéologiquement simple, ceci justifie l'application de cette méthode. Les courbes maîtresses obtenues pour G'' tracé en fonction de la fréquence sont larges avec une asymétrie importante du côté des hautes fréquences ce qui montre que ce mode est bien associé à la transition vitreuse de l'époxy dans le composite. Sur cette courbe, la largeur et l'intensité de la relaxation a augmenté pour l'échantillon mercerisé sur toute la gamme de fréquence alors qu'elle n'augmente qu'à haute fréquence pour les échantillons blanchis et lessivés. L'analyse des courbes maîtresses à partir du modèle d'Havriliak-Negami a permis de calculer les valeurs de l'intensité de la relaxation DG , de l'élargissement des courbes

a et de l'asymétrie des courbes b par rapport au modèle de Debye correspondant à un seul temps de relaxation.

Ces résultats couplés avec ceux obtenus par spectroscopie FTIR-ATR, permettent de relier l'amélioration des propriétés mécaniques aux modifications induites par les traitements chimiques des fibres.

CM-01-844

Biofluidification d'un mortier de ciment Portland par un adjuvant protéinique. Conséquences sur les performances du matériau à l'état frais

01 - Ecomatériaux

#CM-01-844

A. Chikhi, R.M. Dheilly, M. Quéneudec.

UPJV - Amiens (France).

Biofluidification d'un mortier de ciment Portland par un adjuvant protéinique. Conséquences sur les performances du matériau à l'état frais

A.CHIKHI, R.M.DHEILLY, M.QUENEUDEC

Unité de Recherche EPROAD-EA 4669- Université de Picardie Jules Verne- 7, rue du Moulin Neuf-80 000 Amiens

Ce travail porte sur l'effet de l'adjuvantation protéinique sur le comportement, à l'état frais, d'un mortier de ciment Portland. Les protéines possèdent en effet des propriétés tensioactives intéressantes. L'adjuvant utilisé est un coproduit de l'industrie agroalimentaire, l'hémoglobine de bœuf atomisée déjà commercialisée

Il s'agit de fluidifier le matériau grâce à différents teneurs en adjuvant protéinique telles que le rapport adjuvant/ciment reste inférieur à 3 % en masse. Cette fluidification doit permettre une mise en place facile du matériau fortement sous-dosé en eau, soit un rapport eau/ciment = 0,4 tout en préservant les qualités du matériau durci grâce à une bonne compatibilité de l'adjuvant avec la matrice cimentaire.

L'étude de l'écoulement au maniabilimètre a montré que l'adjuvantation protéinique permet l'amélioration de l'ouvrabilité du mortier de ciment, facilitant ainsi sa mise en place. La réduction d'eau a été évaluée à 20 % et il existe un point d'écoulement optimum évalué à un apport adjuvant/ciment = 0.7%. En ce point optimal, la porosité à l'état frais après la mise en place est minimale, ce qui laisse présager de bonnes résistances mécaniques dans la mesure où l'hydratation du ciment se fait normalement.

Le suivi de l'évolution de la température d'hydratation a permis de constater une bonne compatibilité entre adjuvant et ciment quelle que soit la proportion d'adjuvant ajouté dans la limite des quantités utilisées dans cette étude ce qui vient renforcer la potentialité du maintien des résistances mécaniques.

AF-01-865

Recyclage d'un déchet industriel pour la formulation d'un sable laitier

01 - Ecomatériaux

#AF-01-865

H. Cherfa ¹, K. Ait Mokhtar ¹, N. Saoudi ².

¹LEEGO/FGC/USTHB - Bab Ezzouar (Algérie), ²université de BOUIRA - Bouira (Algérie).

Le sable laitier peut être défini comme le mélange d'un sable de carrière, d'un sable de dune et d'un certain pourcentage de laitier granulé activé par 1% d'un activant basique.

Le laitier granulé est un coproduit industriel issu de la fabrication de la fonte dans les hauts fourneaux, obtenu par le procédé de granulation sous forme d'un sable de granulométrie 0/5mm. Ses propriétés physico-chimiques lui permettent, moyennant une étude de formulation en laboratoire, d'être à la base de techniques adaptées aux structures routières.

Le sable de dune est un produit de la désagrégation lente des roches sous l'action des agents d'érosion tels que l'air, la pluie... etc. L'Algérie recèle des quantités inestimables de sable de dune généralement de granulométrie 0/2mm. Ce sable de dune est le seul un matériau local des régions du grand sud Algérien et il est resté très longtemps marginalisé.

L'objectif principal de cet article est d'étudier l'effet de laitier granulé sur les caractéristiques mécaniques d'un sable laitier (SL), formulé en laboratoire à base de sable de dune.

Nous avons commencé notre étude par des essais de caractérisation des matériaux constituant le mélange de sable laitier. Cette caractérisation montre que les sables de dune et le laitier granulé ne peuvent pas être considérés comme matériaux marginalisés, notamment après les résultats obtenus et qui permet leur utilisation en technique routière.

On se propose de formuler des mélanges de sable de dune traité avec plusieurs pourcentages de laitier granulé et nous allons étudier le comportement de ce mélange et l'évolution de ses propriétés mécaniques en fonction du pourcentage de laitier granulé rajouté vis-à-vis de l'essai de portance CBR et essai triaxial non drainé non consolidé. Les résultats montrent que l'incorporation du laitier granulé de haut fourneau améliore la portance et la cohésion du mélange.

CM-01-867

Influence d'un bio-adjuvant sur les propriétés mécaniques et la porosité de mortiers

01 - Ecomatériaux

#CM-01-867

H. He ¹, N. Serres ¹, C. Munzer ¹, T. Meylheuc ², F. Feugeas ¹.

¹ICube, INSA de Strasbourg, CNRS - Strasbourg (France), ²INRA - B2HM - Massy (France).

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'effet de nouveaux adjuvants sur les propriétés mécaniques et la porosité de mortiers. Ces adjuvants sont nommés bioadjuvants car ils sont fabriqués avec des produits synthétisés par des microorganismes. Ces adjuvants biosourcés doivent conférer aux bétons des propriétés telles que l'inhibition de la corrosion des armatures. Dans un premier temps, afin de valider ces produits comme adjuvants au sens de la norme NF EN 480, différentes concentrations de bioadjuvant (0 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 et 2,5%) ont été ajoutées à des mortiers contenant du ciment CEM I (E/C = 0,5). La résistance en compression, la résistance en flexion, la porosité totale à l'eau et l'imbibition capillaire des mortiers ont été évaluées. Après 120 jours de cure dans l'eau, les mortiers avec 2 et 2,5% de bioadjuvant présentent des résistances à la compression supérieures à celle des mortiers sans bioadjuvant. Les résistances à la flexion des mortiers avec des concentrations en bioadjuvant comprises entre 0 et 2,5% sont comparables. Après 28 jours de cure, l'ajout de 2,5% de bioadjuvant a diminué significativement la résistance à la flexion des mortiers. Toutefois, après 120 jours de cure, aucune différence significative n'a été détectée entre les mortiers quel que soit le taux de bioadjuvant. Les essais de porosité totale à l'eau et d'imbibition capillaire des mortiers montrent une faible influence du bioadjuvant utilisé sur la structure poreuse des mortiers. Cependant, le temps de cure à partir de 28 jours et jusqu'à 120 jours a entraîné une diminution de la cinétique d'imbibition capillaire, qui peut s'expliquer par des capillaires plus gros et/ou moins interconnectés, même si en parallèle, la porosité totale à l'eau reste identique.

CM-01-876

Réalisation de tissus techniques à partir de mèches plates de fibres de lin

01 - Ecomatériaux

#CM-01-876

E. Capelle ¹, P. Ouagne ¹, D. Duriatti ², D. Soulat ³.

¹Laboratoire Prisme - Orleans (France), ²Groupe Depestele - Bourguébus (France),
³Laboratoire Gemtex - Roubaix (France).

Actuellement, la conception de renforts tissés à base de fibres naturelles est un enjeu important dans le domaine des matériaux composites. Dans une optique de développement durable et d'éco-conception, ces nouveaux matériaux doivent répondre aux besoins des industriels et donc être capables d'intégrer une matrice polymère. Cependant, contrairement aux fibres synthétiques, les fibres naturelles sont organisées en faisceaux discontinus [1], entre 60 et 80 cm de longueur et afin de pouvoir être tissées, sont retordues sous forme de fils. Dans le cas de tissus techniques, le degré de torsion des fils engendre des problèmes d'imprégnation, [2] et ainsi une mauvaise adhésion entre les fibres et la matrice dans le matériau composite.

L'enjeu actuel est donc d'optimiser le tissage des fibres de lin et l'imprégnabilité des renforts, afin d'obtenir des matériaux composites performants. Des études [2][3] ont confirmé que la diminution du degré de torsion des fils contribue à l'augmentation des propriétés mécaniques des composites, indiquant la pertinence d'utiliser des mèches plates constituées de faisceaux de fibres parallèles sans torsion.

Actuellement pour tisser de telles mèches, les faisceaux de fibres parallèles sont encollés et renforcés d'un fil de faible titrage, ce qui diminue l'adhésion avec la matrice et réduit les propriétés mécaniques des composites. L'objectif de ce travail est donc de supprimer le fil de renforcement interne des mèches plates par le choix judicieux d'un agent d'encollage biosourcé ne diminuant pas l'imprégnabilité des renforts.

[1] K. Charlet, "Contribution à l'étude de composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin : relation entre la microstructure de la fibre et ses propriétés mécaniques," Thèse de l'Université de Caen, 2008

[2] S. Goutianos, T. Peijs, B. Nystrom, and M. Skrifvars, "Development of flax fibre based textile reinforcements for composite applications," Appl Compos Mater (2006) 13: 199–215

[3] S. Goutianos, T. Peijs, B. Nystrom, and M. Skrifvars, "Textile Reinforcements Based on Aligned Flax Fibres for Structural Composites," . Composites Innovation 2007 –Improved Sustainability and Environmental Performance, Barcelona (ES), 4 – 5 Oct 2007

AF-01-923

Synthèse de nano composites A base de l'oxyde propylène et de Montmorillonite

01 - Ecomatériaux

#AF-01-923

L. Mrah, N. Bensaada, R. Meghabar.

Laboratoire de Chimie des Polymères, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université d'Oran Es-Sènia BP N° 1524 El M'Naouar, 31000, - Oran. (Algérie).

RESUME

Les nano composites polymères constituent un groupe de polymères incorporant de faibles quantités de particules de taille nanométrique (nanoparticules) comparés aux mêmes polymères standards, l'ajout de ces nanoparticules peut améliorer certaines propriétés (thermique, mécanique, électrique . . .) et permet aussi d'étendre les champs d'application de ces nouveaux polymères.

Les argiles modifiées par les ions alkyl ammonium accessibles sont des modèles pratiques pour les biomembranes. Dans l'industrie, elles sont utilisées comme charge pour polymère argile nano composites, ces absorbants sont utilisés pour le traitement des flux de déchets contaminés.

Les ions alkyl ammonium à l'argile modifiée sont intercalés dans les espaces entre les plaques de silicate de cristallites d'argile (ces espaces sont des galeries entre les couches d'argile). . La dispersion de quelques pourcents d'argile de type montmorillonite au sein de la matrice poly (oxyde propylène) (typiquement de 1 à 3 % en poids) suffit en effet à accroître de façon significative les propriétés de résistance mécanique le degré de dispersion des feuillets au sein de la matrice poly (oxyde propylène) constitue un paramètre fondamental régissant les propriétés finales des nano composites poly (oxyde propylène)/ montmorillonite.

Dans cette étude, on utilise les oxydes propylènes de faible poids moléculaire (OxPE) avec différents poids moléculaire d'acides, choisi, comme type de compatibilité dans la préparation des nano composites de faible densité. Les propriétés mécaniques du Mt / (OxPE) nano- composites sont nettement améliorées. Le Mt modifié dans la matrice (OxPE) a conduit à une réduction significative de la viscosité à l'état fondu et à l'amélioration de la résistance

ainsi l'effet de la polarité de compatibilité et de la dispersion d'argile sur les propriétés thermiques, mécaniques et de barrière des nano composites a été validée.

Par ailleurs, nous avons pu déterminer à l'aide de la diffraction des Rayons X (DRX), spectres infrarouge et La calorimétrie différentielle à balayage que la répartition de la Maghnite au sein de la matrice est uniforme. Ce qui a permis aux nano composites résultant d'acquérir des propriétés mécaniques et une stabilité thermique nettement supérieures au polymère. S'ajoute à cet effet une augmentation de l'espace intercalaire. Cette dernière pourrait être reliée à l'intercalation entre les couches de polymère (oxyde propylène)/ montmorillonite.

CM-01-962

Paramètres de composition des mélanges de particules de chènevotte pour l'élaboration de béton de chanvre

01 - Ecomatériaux

#CM-01-962

H. Fares, A. Lecomte, A. Abakar.

Matériaux pour le Génie-Civil, CP2S, Institut Jean Lamour, UMR 7198, Université de Lorraine, IUT Nancy-Brabois - F-54600, Villers-Lès-Nancy (France).

L'étude se place dans une démarche d'éco-construction avec pour principal axe la conception d'éco-matériau et de complexes constructifs innovants destinés à l'isolation des bâtiments de basse consommation (BBC) notamment. La chènevotte issue du chanvre est un co-produit de plus en plus appréciée pour cet usage. La première étape à l'établissement de la composition des bétons incorporant ces fibres végétales est la caractérisation de ses propriétés afin d'en apprécier les conséquences vis-à-vis de la compacité notamment. Dans ce but, quatre niveaux de broyage ont été appliqués sur une même chènevotte, et ces fractions ont été analysées du point de vue de la granulométrie et de la compacité des particules. Deux méthodes sont employées pour la caractérisation granulométrique : l'analyse par tamisage et l'analyse d'images. Compte tenu de l'élançement élevé de la plupart des fibres, le tamisage ne donne qu'une description partielle de la distribution granulaire. L'analyse d'images complète l'identification, et ses paramètres (diamètre de Féret, élançement, etc.) sont utiles à l'optimisation du squelette végétal, sous l'aspect de sa compacité notamment. Des mesures de compacité individuelles et des mesures complémentaires sur une série de mélanges des quatre fractions apportent des éléments nouveaux pour comprendre les relations contrôlant l'empilement granulaire des fibres végétales.

CM-01-995

Utilisation de ressources locales pour des utilisations géotextiles biodégradables.

01 - Ecomatériaux

#CM-01-995

P. Ouagne ¹, D. Michel ¹, S. Renouard ², J.P. Blondeau ², E. Lainé ².

¹Université Orleans - Orleans, ²Université Orleans - Chartres.

Les géotextiles employés actuellement pour stabiliser les rives, berges et bermes font appel à des fibres importées (coco, jute). Or des plantes dont on peut extraire des fibres comme le lin ou le chanvre sont cultivées en France, et en particulier en région centre. Si les fibres de lin textile, ou les fibres de chanvre peuvent être bien valorisées, il n'en est pas de même pour les fibres de lin oléagineux (cultivé pour ses graines) ou pour certains sous produits du lin textile comme les étoupes. Ainsi, les sous produits constitués des fibres les moins nobles de ces deux types de lin pourraient trouver un emploi pour la confection de ces géotextiles. Des fibres de chanvre de bas cout peuvent aussi être considérées. De telles ressources locales présenteraient plusieurs avantages : un bilan carbone favorable lié au circuit court, durabilité et traçabilité de l'approvisionnement, un meilleur contrôle des éventuels polluants susceptibles d'être re-largués dans le milieu naturel qui pourraient être contenus dans les fibres, et surtout la valorisation de sous produits et de co-produits locaux.

Les fibres végétales, dont l'avantage principal pour cette application est d'être biodégradable, doivent pouvoir remplir leur rôle pendant des durées supérieures à deux ans qui correspond au temps que la couverture végétale se renouvelle. Afin d'étudier la faisabilité d'utiliser des matériaux à base de fibres locales comme le lin ou le chanvre, des essais de vieillissement accélérés ont été effectués. Ainsi, les matériaux ont été soumis à différents types de dégradations accélérées simulant celles pouvant avoir lieu dans le cadre d'une utilisation sur le terrain en utilisant des bactéries et des champignons et ceci dans diverses conditions d'humidité et de température. La perte de masse des différents constituants sont mis en perspectives avec les pertes de propriétés mécaniques des fibres testées.

De plus, afin de pouvoir conférer une durée de vie suffisante dans l'environnement aux fibres très cellulosiques comme le lin et le chanvre, une étude a été menée quant à la possibilité d'accroître la durée de vie de ces fibres faces aux attaques bactériennes en particulier, tout en gardant l'essentiel des propriétés mécaniques élevées de ces fibres.

AF-01-999

Élaboré et caractérisé mécaniquement un écomatériau à base des fibres végétales (Alfa)

01 - Ecomatériaux

#AF-01-999

A. Boukhoulda ¹, D. Benmeddour ².

¹laboratoire de recherche mécanique des structures et des solides - Sidi Bel Abbas (Algérie), ²laboratoire de recherche mécanique des structures et des solides - Oum El Bouaghi (Algérie).

De nos jours, il est devenu très important de recycler les matériaux mais aussi de préserver l'environnement, l'utilisation des matériaux composite respectant l'environnement se vent croissante dans divers secteurs industriels. Ce travail s'inscrit dans cette voie de recherche. Les objectifs de cette étude est :

1/ élaboré et caractérisé mécaniquement un matériau composite à base de fibre végétale (**un éco-matériau nouveau**) à travers la valorisation des plantes steppiques en Algérie telle que l'Alfa. La détermination des propriétés mécaniques ciblera les applications possibles.

2/ étudier le procédé d'usinage notamment pour ce type de matériau, l'usinage d'un matériau en composite reste encore mal maîtrisé du fait d'une problématique scientifique complexe, Evolution en continue des conditions d'interaction dans la zone de coupe.

Réalisation des observations expérimentales les permettant de mieux comprendre le comportement du matériau, d'identifier les paramètres de comportement et de valider le modèle développé pour améliorer la fiabilité et la robustesse du procédé d'usinage

AF-01-1000

Etude du comportement mécanique et la durabilité des bétons et mortiers à base de fibres métalliques (rejet industriel)

01 - Ecomatériaux

#AF-01-1000

S. Kherbache, A. Tahakourt, K. Moussaceb.

Université - Béjaia (Algérie).

Les contraintes d'ordre économique et écologique de ces dernières années ont rendu nécessaire la valorisation et le recyclage des déchets. Devant les besoins croissants des ressources en matériaux et aux exigences de réservation de l'environnement dans une vision de développement durable, il est devenu important d'étudier toutes les possibilités de réutilisation et de valorisation de déchets et sous-produits industriels notamment dans le domaine de génie civil. L'objectif de ce travail est l'utilisation des fibres métalliques issues de l'unité de BCR qui se trouve à Ain el Kebira (wilaya de Sétif) en Algérie (des fibres issues du rejet à la fin de l'opération d'argentage des outillages ménagers) voir leurs influences sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des bétons et des mortiers.

CM-01-1018

AMELIORATION DE LA DUCTILITE DU POLYLACTIDE PAR AJOUT DE CONDENSATS DE DESODORISATION D'HUILE VEGETALE

01 - Ecomatériaux

#CM-01-1018

A. Ruellan ¹, A. Guinault ², V. Ducruet ³, S. Domenek ⁴, C. Sollogoub ².

¹Brodart - Arcy Sur Aube (France), ²CNAM - laboratoire PIMM UMR 8006 - Paris (France), ³INRA - UMR 1145 - Massy (France), ⁴AgroParisTech - UMR 1145 - Massy (France).

Il existe une préoccupation croissante en matière d'environnement se traduisant par une demande citoyenne de produits « verts ». Néanmoins, ces derniers doivent posséder des performances égales ou supérieures aux matériaux synthétiques communément utilisés afin d'être concurrentiels. Actuellement, dans le secteur de l'emballage alimentaire, une des possibilités pour réaliser des films performants est la création de structures multicouches associant les propriétés de différentes matières. Dans ce cas, leur recyclage est difficile et la biodégradabilité de l'ensemble s'avère pertinente. Enfin, si l'on souhaite substituer le carbone fossile dans la fabrication de matériaux, l'utilisation de la biomasse est inévitable. Toutefois la mise sur le marché de nouveaux emballages alimentaires est soumise à une réglementation très stricte (règlement CE 1935/2004).

Parmi les différentes matrices biosourcées et biodégradables pour la fabrication de matériaux d'emballage, le polylactide (PLA) est le plus mature. Bien qu'il possède beaucoup des exigences pour l'emballage, sa trop faible ductilité limite ses applications. La solution la plus couramment utilisée pour améliorer cette propriété consiste en l'adjonction d'additifs plastifiants, généralement pétrochimiques limitant les avantages écologiques du produit. Par ailleurs ces plastifiants tendent à fortement abaisser les propriétés thermiques et mécaniques du matériau, pouvant limiter certaines applications

Nos travaux ont montré que l'utilisation de condensats de désodorisation d'huile végétale, en tant qu'additif dans le PLA apporte une solution aux verrous technologiques évoqués précédemment tout en étant économiquement viable. En effet ces co-produits obtenus lors du raffinage des huiles végétales sont à l'heure actuelle faiblement valorisés. Ainsi nous avons montré qu'une elongation à la rupture supérieure à 200% est obtenue sans diminution importante du module, tout en conservant une température de transition vitreuse élevée (>45°C). De plus, les tests de biodégradation et d'aptitude au contact alimentaire ont été

réalisés avec succès. Cette découverte fait actuellement l'objet d'une procédure de dépôt de brevet.

AF-01-1019

Etude du comportement physico-mécanique des bétons de sable à base de déchets de polissage de carrelage

01 - Ecomatériaux

#AF-01-1019

K. Gadri, O. Izemmouren, A. Guettala.

Laboratoire de recherche de génie civil (LRGCB), Université de Biskra - Biskra (Algérie).

Les déchets industriels soulèvent actuellement des problèmes particulièrement difficiles à résoudre. Or leur réutilisation pourrait résoudre un triple problème : problèmes techniques, économiques et environnementaux. Le présent travail consiste, alors à incorporer le déchet de polissage de carrelage comme filler dans le béton de sable et étudier l'effet d'ajout de ce déchet à différents dosages sur les caractéristiques physiques (retrait), ainsi mécaniques (résistance à la compression et à la traction), afin de l'utiliser dans différents domaines et spécialement dans la réparation superficielle des ouvrages en béton armé. On a formulé un béton de sable à base de matériaux locaux (sable de Bousaada, ciment : CPJ 32,5), on a pu avoir avec un dosage optimum de 145 Kg/m^3 de filler déchet de polissage de carrelage, à l'âge de 28 jours une résistance mécanique à la compression qui dépasse 25 MPa avec un retrait modéré. D'où on constate un gain économique et un autre écologique.

AF-01-1031

Bétons à ultra hautes performances : microstructure et effet de la teneur en polycarboxylate et quartz broyé

01 - Ecomatériaux

#AF-01-1031

M. Courtial ¹, M.N. De Noirfontaine ², S. Tusseau-Nenez ³, M. Signes-Frehel ², F. Dunstetter ², A. Khelidj ⁴.

¹Université d'Artois / Laboratoire des Solides Irradiés, CNRS-CEA-Ecole Polytechnique - Béthune / Palaiseau (France), ²Laboratoire des Solides Irradiés, CNRS-CEA-Ecole Polytechnique - Palaiseau (France), ³Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, CNRS-Université Paris Sud - Orsay (France), ⁴L'UNAM Université - Nantes (France).

Les bétons à ultra hautes performances (BUHP) possèdent des performances mécaniques et une durabilité exceptionnelles. Il s'agit de systèmes cimentaires à base de ciment Portland, de fumée de silice et d'éléments fins, avec un dosage important en superplastifiant permettant une très faible teneur en eau. Ces bétons sont par ailleurs plus homogènes que les bétons ordinaires en raison du remplacement des granulats traditionnels par du sable très fin avec une taille de grain inférieure à 600 µm.

Si on considère maintenant l'aspect développement durable, un BUHP contient presque trois fois plus de ciment qu'un béton ordinaire, consommant alors trois fois plus d'énergie et produisant trois fois plus de CO₂. Mais cet inconvénient est compensé par le fait qu'on peut en général diviser par ce même facteur trois la quantité de béton nécessaire, du fait de propriétés bien meilleures. Dans l'analyse du cycle de vie, on doit également prendre en compte la durabilité bien plus importante, qui réduit les coûts d'entretien, ainsi que la bien meilleure qualité des granulats recyclés en fin de vie. On peut donc espérer un bilan optimiste.

Dans la perspective de fabriquer des éléments tubulaires adaptés à des environnements chimiquement agressifs, cette étude s'attache à rechercher une composition de BUHP extrudable et durable. Pour cela, nous avons préparé une série d'échantillons de BUHP avec des dosages variables en superplastifiant (polycarboxylate), en fumée de silice et en quartz broyé. Les matériaux ont été étudiés à l'état frais, au jeune âge et à plus long terme : extrudabilité à l'état frais, retrait au jeune âge, résistance mécanique, porosité et durabilité à plus long terme. Enfin, une analyse microstructurale a été menée en utilisant conjointement la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage.

Nous montrons ici qu'un mélange incorporant du quartz broyé en substitution d'une partie de fumée de silice montre des propriétés intéressantes : extrudabilité, retrait limité, performances mécaniques améliorées et très bonne durabilité. L'étude microstructurale systématique montre un résultat très intéressant : l'hydratation de la bélite est activée à partir d'une certaine concentration en polycarboxylate. Ce résultat est à rapprocher des travaux actuels portant sur l'activation des ciments bélitiques dont la fabrication requiert une plus basse température de cuisson et dégage une plus faible quantité de CO₂ que les ciments Portland.

AF-01-1033

Microstructure et propriétés des films de PLA cristallisés à partir de l'état vitreux et de l'état fondu

01 - Ecomatériaux

#AF-01-1033

S. Fernandes Nassar ¹, A. Guinault ², C. Sollogoub ², V. Ducruet ³, S. Domenek ⁴.

¹AgroParisTech - UMR 1145 - Massy (France), ²CNAM - laboratoire PIMM UMR 8006 - Paris (France), ³INRA - UMR 8006 - Massy (France), ⁴AgroParisTech - UMR 8006 - Massy (France).

L'acide polylactique (PLA) est actuellement un des bioplastiques les plus utilisés dans le domaine de l'emballage alimentaire, malgré l'ample domination du marché mondial par les matières d'origine pétrochimique. Mais sa cristallisation, qui dicte ses propriétés (mécaniques, barrières aux gaz, etc ...) est relativement complexe et induit des comportements originaux (Guinault et al, 2012).

La phase cristalline du PLA a été étudiée principalement dans le cas du PLLA (une des formes énantiomérique du PLA) et les travaux ont montré qu'il cristallise selon trois formes principales dépendantes des conditions de préparations α (α' , α''), β et γ .

Le PDLLA, plus adapté au marché de l'emballage alimentaire, nécessite une démarche expérimentale basée sur la réalisation de différentes structures cristallines via différentes cristallisations, à partir de l'état vitreux et/ou à partir de l'état fondu. L'observation des structures cristallines induites nécessite une étude particulière et notamment une digestion sélective des phases amorphes et cristallines. Parmi les procédés de dégradation du PLA, la dégradation enzymatique a été mise en évidence pour des protéinases microbiennes, des estérases et des lipases.

Les observations au microscope électronique à balayage des différents échantillons digérés par la protéinase K permettent de comparer la taille et la forme de leur sphérolites. Nous observons qu'à partir du vitreux (figure 1) les sphérolites possèdent des formes non régulières et des diamètres bien plus petits que ceux créés à partir du fondu qui sont plus larges et plus réguliers. Nous observons aussi qu'à plus faible température de cristallisation, les sphérolites sont de plus petites dimensions. Les mesures des propriétés barrières mettent en évidence des comportements originaux qui peuvent être en partie reliés à la microstructure du PLA.

AF-01-1090

Matériaux Composites à Renforts d'Alfa ou Résine

01 - Ecomatériaux

#AF-01-1090

F. Zibouche, N. Boudissa, K. Boureghda.

Unité de Recherche Matériaux Procédés et Environnement (UR-MPE) Université de Boumerdès (UMBB), - Boumerdès (Algérie).

L'étude concerne des matériaux alcalis activés à base d'aluminosilicates renforcés par de la résine et/ou alfa. Exposés à des températures élevées, un phénomène thermique d'évaporation, de déshydratation, (pyrolyse de la résine ou combustion de l'alfa selon le cas), dans la matrice des composites, génère de nouvelles de phases entre 200 à 850°C.

Les résultats de la diffraction des rayons X montrent que les composites possèdent à la fois des caractéristiques de structure amorphes et semi-cristalline. Ils indiquent que les produits obtenus (sans renforts et composites), gardent les caractéristiques de la structure mère. Cependant, au-delà de 850°C, des phases cristallines apparaissent et une détérioration morphologie a lieu. Un faible retrait volumique montre que matériaux composites présentent une résistance à la chaleur. Les propriétés mécaniques des matériaux sont améliorées avec 1% de résine après une cure de 28 jours.

AF-01-1091

Activation alcaline de la pouzzolane de Béni Saf

01 - Ecomatériaux

#AF-01-1091

N. Boudissa, F. Zibouche, Z. Harrache.

Unité de Recherche Matériaux Procédés et Environnement (UR-MPE) Université de Boumerdès (UMBB), - Boumerdès (Algérie).

Le travail présente des investigations sur le comportement de matériaux à base de la pouzzolane de Béni Saf (Ouest Algérien), soumise une activation alcaline en présence de solutions alcalines. Le processus d'activation est conduit d'abord entre 40-60°C. Les produits obtenus après ajout d'un agent moussant sont traités de 400°C à 1000°C pour d'évaluer leurs résistances mécaniques et porosité. Les caractérisations sont réalisées par granulométrie laser, analyse chimique, DRX, et FTIR.

Le principal produit de réaction est un gel aluminosilicate alcalin dans tous les cas. Les tests de résistance mécanique à la compression, utilisés pour déterminer la réactivité de la pouzzolane, comme liant alcalin, montrent qu'elle est apte à être alkali activée. La résistance à sept jours augmente en fonction des températures d'exposition

AF-01-1095

Caractérisation du frottement d'interface sable-fibres végétales d'Alfa : Application au renforcement des sols

01 - Ecomatériaux

#AF-01-1095

Z. Khelifi, M.A. Allal.

Université de Tlemcen - Tlemcen (Algérie).

L'utilisation des fibres végétales pour renforcer les sols, constituent une alternative intéressante sur le plan économique, et surtout écologique pour les pays peu industrialisés. En effet, ces fibres, désignées par le terme éco-matériaux, sont disponibles à faible coût et leur utilisation dans le domaine du génie civil constitue de nouvelles issues pour les matières agricoles. D'autre part, leur valorisation réduit les impacts environnementaux, car ce sont des matières premières renouvelables, biodégradables et neutres vis à vis des émissions de CO₂. Pour ces raisons, notre travail s'intéresse au problème du renforcement des sols par les fibres naturelles en général, et les fibres végétales de type «Alfa» en particulier. Le choix de cette plante constitue une véritable voie de valorisation de cette ressource végétale très abondante dans le bassin méditerranéen et plus particulièrement en Algérie. Après une synthèse bibliographique sur la fibre d'Alfa, nous présentons des résultats expérimentaux étudiant l'effet de ces fibres végétales à l'état naturel sur le comportement d'un sol pulvérulent. Les essais de cisaillement ont été effectués au laboratoire sur une boîte de Casagrande, où le sol est placé dans la partie inférieure mobile et les fibres d'Alfa sont collées sur une plaque et placée dans la partie supérieure fixe avec différentes orientations ; ceci afin de modéliser la zone d'interaction sol-fibre végétale, et de quantifier l'impact de l'ajout des fibres sur la résistance au cisaillement du sol. Les résultats obtenus ont été encouragés vu la nature de la surface extérieure des fibres d'Alfa.

CM-01-1108

Etude du comportement en fatigue de composites lin/époxyde

01 - Ecomatériaux

#CM-01-1108

S. Liang ¹, L. Guillaumat ¹, P.B. Gning ².

¹ENSAM - Angers (France), ²ISAT - Nevers (France).

Cette étude traite du comportement en fatigue de matériaux composites à fibres de lin et résine époxyde.

Les éprouvettes ont été fabriquées à partir de plaques élaborées par thermocompression. Plusieurs séquences d'empilement ont été considérées afin d'étudier leurs influences. Un matériau de référence en fibre de verre et utilisant la même matrice a été utilisé à des fins de comparaison.

Une étude préalable a permis de définir la fréquence de chargement optimale (5Hz) afin de ne pas créer d'échauffement.

Des essais en quasi-statique ont permis de définir la loi de comportement des différents matériaux afin de régler les niveaux de chargement en fatigue. Une modélisation simpliste a par ailleurs permis de montrer l'influence négligeable de la variabilité des propriétés des fibres à partir d'une certaine échelle.

Les essais de fatigue montrent une légère augmentation de la raideur des éprouvettes possédant un taux de fibres à 0° significatif. Ce phénomène est connu à l'échelle des fibres et est attribué au redressement des microfibrilles. Par ailleurs, les résultats illustrent également que les matériaux à fibres végétales ont un comportement en fatigue proche de ceux utilisant les fibres de verre lorsque les données sont normalisées par la masse volumique.

Une modélisation mécanoprobabiliste qui intègre la variabilité des données a montré des résultats encourageants. Il faut maintenant faire progresser les hypothèses et obtenir davantage de données expérimentales.

Figure 1 Comparaison des courbes de Wöhler du composite à fibre végétales (FE) et à fibres de verres (GE) normalisée à la masse volumique

AF-01-1145 EXPLOITATION D'UNE ARGILE LOCALE DANS LA FORMULATION D'UN BETON AUTOPLAÇANT ECOLOGIQUE

01 - Ecomatériaux

#AF-01-1145

F. Souidi, N. Chelouah, T. Bezzi.

Laboratoire Génie de Construction et Architecture - Béjaia (Algérie).

exploitation d'une argile locale dans la formulation d'un béton autoplaçant Ecologique

Fatiha Souidi^a, Nacer Chelouah^a, Tiziri Bezzi^a

^a Laboratoire Génie de Construction et Architecture (LGCA), Route de targa ouzzemour ;

Bejaia, 06000, Algérie.

f_souidi@yahoo.fr

Résumé :

Les bétons autoplaçants (BAP) sont des bétons très fluides qui se mettent en place sous l'effet de la gravité sans apport de vibration.

La production de ciment, essentiel pour la fabrication des bétons en général, s'accompagne d'un rejet d'une quantité importante de CO₂ (gaz à effet de serre). La prise de conscience des effets néfastes de tels rejets dans l'atmosphère favorise de plus en plus de nouvelles approches environnementales à prendre en compte lors de la formulation des bétons en plus des cahiers de charges.

Notre objectif est de formuler des BAP « écologiques » à base d'additions minérales. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser deux additions minérales : de l'Argile Broyée et Cuite (ABC) ainsi que des fillers calcaires issus de déchets de ponçage de carrelage.

L'ABC est utilisée en substitution d'une certaine quantité de ciment quant aux fillers calcaires, ils sont utilisés afin d'obtenir les propriétés requises à l'état frais des BAP.

Le choix de l'ABC comme addition minérale est très intéressante car sa production ne dégage que très peu de CO₂ dans l'atmosphère et elle possède de très bonnes propriétés pouzzolaniques. L'utilisation des fillers calcaires quant à elle permet de valoriser un déchet industrielle.

Des bétons autoplaçants contenant des proportions variables d'ABC (0%,5%,10%,15% et 20%), cuites pendant 1 heure à 750°C et des taux de fillers calcaires ont été étudiés.

Les résultats de résistance en compression montrent que la proportion optimale est de 10% d'ABC. Par ailleurs, on constate que l'utilisation de l'ABC et des fillers calcaires permet de réduire les déformations de retrait.

Mots clés :

Béton autoplaçant, Argile broyée cuite, Fillers calcaires, résistance à la compression, retrait

CM-01-1148

Evaluation de la réactivité pouzzolanique des cendres de mâchefer en vue de l'élaboration d'un ciment composé : cas du mâchefer de tefereyre au Niger

01 - Ecomatériaux

#CM-01-1148

N. Savadogo ¹, A. Messan ¹, F. Tsobnang ², P.W. Agbodjan ³.

¹LEMC-2iE - Ouagadougou (Burkina faso), ²LMSMC-ISMANS - Le Mans (France),

³Laboratoire de génie civil à l'INSA de Rennes, France - Rennes (France).

L'un des défis les plus importants pour le développement en Afrique est lié à un déficit de l'habitat [1]. Ce déficit est principalement dû au coût élevé des matériaux de construction et de la pauvreté. En outre, les matériaux de construction classiques tels que le ciment sans ajout (CEM I) verront leur prix augmenté dans les années à venir en raison de taxe sur le CO₂. En effet, la fabrication de CEM I libère de grandes quantités de dioxyde de carbone (CO₂) bien connu pour son incidence sur l'effet de serre (en moyenne 0,8 tonnes de CO₂ par tonne de ciment) [2].

Une façon durable de résoudre le problème de déficit de l'habitat et de réduire le coût des matériaux de construction en Afrique est la valorisation des déchets industriels produits localement dans le secteur de la construction et de l'habitat. Dans ce travail, nous nous intéressons à la valorisation des résidus de combustion du charbon (RCC), le mâchefer de charbon produit par la SONICAR (Société Nigérienne de production d'énergie à base de charbon minéral).

Le travail présenté ici porte essentiellement sur l'étude de la possibilité d'utiliser le mâchefer en poudre comme addition partielle en masse au ciment Portland afin de mettre en place un ciment composite [3]. Ce travail évalue l'activité pouzzolanique de la poudre de mâchefer (particule de taille inférieure à 80 microns) en comparant les caractéristiques chimiques et mécaniques d'un mortier témoin avec 100% de ciment (CEMI 42,5) et d'un mortier avec 75% du même ciment et 25% de poudre de mâchefer. Les résultats de l'indice d'activité pouzzolanique montrent que la silice présente dans le mâchefer réagit avec la portlandite pour former des CSH. En effet, on obtient, à 28 jours un indice d'activité pouzzolanique d'environ 71%, ce qui est supérieur à 67 % définie par la norme [3]. L'incorporation de la poudre de mâchefer en substitution partielle en masse de ciment Portland de 5% à 25 % montre que l'on peut mettre en

place un ciment composé avec 15% de poudre de mâchefer. Ce qui nous permettrait d'élaborer un ciment composé de type CEM II A.

Références

[1] UN-Habitat, « Conference report », International Conference, Rabat-Morocco, 26-29 Nov 2012

[2] G. ESCADEILLAS, « La construction soutenable : un défi pour l'humanité », 1ère conférence Internationale Eco-matériaux de construction : Pilier de la croissance verte en Afrique, 10-12 juin 2013, Ouagadougou, Burkina Faso.

[3] Norme, ASTM C618.

CM-01-1161

Etude de la fin de vie des Matériaux Biosourcés Biodégradables

01 - Ecomatériaux

#CM-01-1161

S. Cambe, L. Soccalingame, K. Iggui, J.R. Degorce-Dumas, N. Le Moigne, J.C. Benezet.

Ecole des Mines - Ales (France).

Le développement des polymères biosourcés biodégradables est d'ores et déjà important. Leur fin de vie, notamment par traitement biologique est donc devenu un enjeu environnemental majeur. La condition primordiale de ce mode d'élimination repose sur le caractère biodégradable inhérent notamment aux biopolymères. Ces matériaux biosourcés représentent encore un faible pourcentage (de l'ordre de quelques %) des matériaux polymères totaux consommés. Dans ce travail, ces matériaux sont étudiés comme matériaux modèles afin de participer à une étude comparative de la cinétique de biodégradation dans différents milieux : liquide (Respirométrie) et solide (Compostage).

Face à la diversité des matériaux (composition, formulation), il s'agit de définir les critères de conditionnement ou de prétraitement les plus appropriés pour faciliter la dégradation aérobie des matériaux biosourcés en fonction du degré de minéralisation du carbone ou du traitement technologique futur choisi. L'ambition ultime du programme est de proposer des schémas de gestion de fin de vie constituant des filières d'élimination spécifique ou non, pour les matériaux biosourcés biodégradables et de développer des outils fiables pour une meilleure gestion du matériau en fin de vie.

Les caractéristiques des matériaux prises en compte et étudiées concernent notamment la nature : des biopolymères ou composites, de leur mise en œuvre, le degré de polymérisation, la répartition des zones amorphes et cristallines, la température de transition vitreuse (T_g) ou encore le taux de cristallinité (χ_c), de l'état de surface (surface spécifique, rugosité) et également son caractère hydrophile /hydrophobe, de leurs associations avec les additifs, renforts et charges diverses susceptibles d'être utilisées.

Les essais normalisés de biodégradabilité en milieu solide ou liquide ont été réalisés sur des échantillons des divers matériaux intégrant une variété de prétraitements tels que le broyage, le prétraitements thermiques modérés, le prétraitement chimique ou le prétraitement enzymatique. Les résultats montrent que les matériaux étudiés présentent des caractéristiques cinétiques différentes.

On peut accélérer in vitro la biodégradabilité à l'aide de prétraitements adaptés facilitant la gestion en fin de vie des matériaux étudiés.

AF-01-1166

Etude des relations entre les propriétés physiques et critères morphologiques de 3 espèces de bois d'Eucalyptus algériens

01 - Ecomatériaux

#AF-01-1166

M. Tazrout.

URMPE université Boumerdes 35000 Algérie - Boumerdes (Algérie).

Etude des relations entre les propriétés physiques et critères morphologiques de 3 espèces de bois d'Eucalyptus algériens

M.TAZROUT¹; M.T. ABADLIA²; B. BEZZAZI³

1-Enseignant-chercheur URMPE Université Boumerdes Algérie mail : btazrout@yahoo.fr

2-Recteur université Blida Algérie ; 3-Directeur de l'URMPE UMBB Boumerdes

Résumé

Cette étude vise à trouver d'éventuelles relations entre les propriétés physiques (densité, retrait) et morphologiques (facteurs anatomiques) et de déterminer les facteurs explicatifs les plus influents qui peuvent prédire le comportement du bois au collapse.

L'étude porte sur la détermination des caractéristiques physiques de 3 espèces d'Eucalyptus (camaldulensis, cladocalyx et gomphocephalla) ainsi que les dimensions morphologiques de leurs fibres au microscope optique.

Ces 3 espèces de bois d'Eucalyptus (un arbre par espèce) sont âgées de 35 ans et proviennent de l'arboretum de l'INRF de Bainem.

Les principaux résultats obtenus sont :

1) Propriétés physiques :

Les corrélations densité-retrait trouvées pour le cas des 3 espèces d'Eucalyptus algériens sont concordantes et répondent au cas généralement admis dans la bibliographie: le retrait avec collapse diminue lorsque la densité augmente [Sesbou (1981)].

2) Classement selon leur anisotropie dans l'ordre décroissant :

- L'E. gomphocephalla (0,35%) ; l'E. camaldulensis (0,58%) ; l'E. cladocalyx (0,64%)

3) Critères morphologiques :

A l'échelle microscopique se trouve l'effondrement des cellules « écrasement tangentiel des cellules ».

4) Evolution des propriétés morphologiques des fibres des 3 espèces d'Eucalyptus en fonction des propriétés physiques notamment la densité.

La quantité de matière et la largeur totale évoluent avec l'augmentation de la densité pour le camaldulensis et le gomphocephalla, par contre la taille des fibres (longueur) et le diamètre du lumen diminuent.

Donc l'Eucalyptus gomphocephalla se collapse le moins, parce qu'il possède : un retrait moins élevé, une épaisseur de membrane et une densité plus élevées puis ce sont le cladocalyx et le camaldulensis.

Mots clés : Eucalyptus algériens/collapse/fibres de bois/propriétés physiques/biométrie.

CM-01-1168

Effet de l'addition de fibres végétales sur le comportement de mortiers

01 - Ecomatériaux

#CM-01-1168

A. Alaoui.

Laboratoire Navier, Ecole nationale des ponts & chaussées - Marne-la-Vallée Cedex (France).

Le plâtre, issu du gypse, est un matériau de construction présentant un bon bilan environnemental puisque d'une part sa fabrication n'engendre pas d'émissions de CO₂ et d'autre part le coût énergétique est modéré, sa cuisson ayant lieu à moins de 250°C. Utilisé comme matériau de structure, sa tenue à l'eau et sa ductilité constituent cependant des points faibles. Pour atteindre de bonnes propriétés mécaniques et une meilleure stabilité en milieu humide nous proposons un mortier de plâtre formulé avec du clinker sulfo-alumineux, validé lors d'une étude antérieure. Afin d'améliorer la ductilité de ces mortiers de construction à base de gypse, nous avons privilégié un renforcement par des fibres naturelles végétales.

Ce travail présente les fibres utilisées (lin et sisal) et analyse les résultats des essais mécaniques et d'absorption qui ont été menés. Un programme expérimental visant à déterminer l'effet du type de fibre, de la teneur d'addition et du mode de pré-conditionnement sur les résistances mécaniques (traction par flexion et compression), la ductilité en flexion et l'absorption d'eau des différents matériaux. La pré-humidification des fibres avant incorporation dans le mortier améliore sensiblement l'ouvrabilité mais pas les résistances. Les résultats d'essais montrent que les fibres permettent d'améliorer la résistance en flexion (de façon sensible pour le sisal). Par ailleurs le comportement en compression reste très satisfaisant et la présence des fibres tend à augmenter la vitesse d'absorption d'eau par le mortier.

CM-01-1189

Influence d'un vieillissement hygrothermique de biocomposites acide polylactique (PLA)/fibres de lin sur leur fin de vie

01 - Ecomatériaux

#CM-01-1189

L. Soccalingame, D. Perrin, J.C. Bénézet, A. Bergeret.

Centre des Matériaux des Mines d'Alès - Alès (France).

La hausse constante de la production de matières plastiques participe à l'amenuisement des ressources fossiles et induit une problématique de gestion des déchets grandissante. Ainsi, des polymères biosourcés et biodégradables tels que l'acide polylactique (PLA) sont développés ces dernières années. Son usage en tant que matrice pour des renforts en fibres naturelles est envisagé notamment dans le domaine de l'automobile. Ainsi, en perspective de l'industrialisation de ces matériaux, et sous la contrainte de réglementations des matériaux en fin de vie, la présente étude vise à analyser l'impact d'un vieillissement de ces matériaux dans des conditions proches de leur future utilisation suivant des cycles de température et d'humidité sur les différents traitements de fin de vie envisageables. Les traitements considérés ici sont le recyclage mécanique, l'incinération et le compostage.

Afin de simuler un recyclage mécanique, un cycle d'injection/broyage/injection a été réalisé sur des biocomposites PLA/lin vieillis. Les propriétés mécaniques et rhéologiques des matériaux sont évaluées en lien avec la microstructure. Le potentiel de valorisation énergétique par incinération des biocomposites vieillis et non vieillis a été comparé à travers des mesures par microcalorimètre (PCFC Pyrolysis-Combustion Flow Calorimetry) permettant de déterminer l'énergie de combustion du matériau. Le scénario de compostage a été simulé grâce à un essai à l'échelle laboratoire selon la norme ISO 20200 durant laquelle l'évolution de la masse et la morphologie des matériaux a été suivie.

Les résultats montrent que le vieillissement en humidité provoque une scission de chaînes qui se traduit par une hausse du module de Young et du taux de cristallinité et une chute de la viscosité à l'état fondu. La retransformation induit une perte de propriétés mécaniques et rhéologiques plus importantes pour les matériaux vieillis. Le vieillissement provoque aussi une baisse des températures de dégradation et de la valeur de HRR (Heat Release Rate) de l'ordre de 40%, ce qui indique qu'il favorise la dégradation du matériau. Cependant, les valeurs de THR (Total Heat Release) restent les mêmes après vieillissement, traduisant que la quantité

d'énergie potentiellement valorisable par incinération est indépendante de l'hydrolyse du matériau. Les cinétiques de biodégradation et de compostage montrent également des divergences du fait de l'hydrolyse qui a modifié la microstructure du matériau.

AF-01-1213

Effects of Ground Granulated Blast furnace Slag on the engineering proprieties of compressed earth bricks: based on a sulphate bearing soil

01 - Ecomatériaux

#AF-01-1213

O. Izemmouren, A. Guettala.

laboratoire de recherche en Génie Civil (LRGC) - Biskra (Algérie).

The soil contained a high percentage of sulfur trioxide SO_3 which reacts with other minerals in the soil to form sulfates. This transformation leads to an increase in volume formed of ettringite. The use of ground granulated blast furnace slag (GGBS), an industrial by-product, is a mineral additive That Gives better stabilization of soils contained a sulfate. The objective of this study is to analyze the effect of addition of ground granulated blastfurnace slag (GGBS) activated by cement on compressed earth bricks (CEB) based on a sulphate bearing soil for improve its sensitivity to water. Two sets of bricks were prepared with 3% and 5% cement, in addition to the soil and with the addition of (GGBS) at rates of 0%, 4%, and 8% each. The bricks were tested for mechanical strength tensile, strength compression dry and wet, total absorption and capillary absorption. The results showed that the combination of (GGBS) and cement Portland can improve the proprieties mechanic and sensitivity to water of the compressed earth bricks based on a sulphate bearing soil.

AF-01-1239

ÉTUDE DU COMPORTEMENT D'UN BÉTON AUTOPLAÇANT À BASE DE VASE DE DRAGAGE VIS-À-VIS DU RETRAIT

01 - Ecomatériaux

#AF-01-1239

N.E. Bouhamou ¹, F. Mostefa ¹, A. Mebrouki ¹, N. Belaribi ¹, A.H. Mesbah ².

¹labo : LCPTTE - Mostaganem (Algérie), ²INSA de Rennes LGCGM - Rennes (France).

Dans le monde des millions de mètres cubes de sédiments sont dragués chaque année dans les barrages et retenues comme une procédure d'entretien et prévention. Ces sédiments dragués sont considérés comme des déchets naturels causent un problème environnemental, écologique et même économique dans leur traitement et mise en dépôt. Néanmoins dans le cadre de la politique du développement durable, une voie de gestion s'est ouverte visant la valorisation des sédiments en tant que matériau de construction et plus particulièrement comme nouveaux liants pouvant être exploités industriellement et ayant pour intérêt l'amélioration des caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des bétons.

La présente étude s'inscrit dans le cadre des travaux de recherches menés au département de génie de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, en ce qui concerne l'influence de la vase draguée du barrage de Fergoug sur le comportement du béton autoplaçant à l'état frais et durci à savoir les performances mécaniques des BAP d'une part et son impact sur les déformations différées (retrait) d'autre part. Elle a pour objectif de valoriser cette vase dans le BAP et de mettre en évidence les éventuelles interactions entre constituants.

Les résultats obtenus offrent de belles perspectives pour optimiser des BAP à base de vase calcinée.

Mot clés: sédiment, calcination, valorisation, bétons autoplaçant, état frais, état durci, retrait

CM-01-1304

Relations entre les propriétés mécaniques des faisceaux de fibres de lin et celles des fibres unitaires.

01 - Ecomatériaux

#CM-01-1304

M. Gomina ¹, A. Barbulée ¹, J. Bréard ².

¹CRISMAT UMR 6508 - Caen (France), ²LOMC UMR 6294 - Le Havre (France).

L'acceptation des bio-composites par l'industrie pour des pièces de structure exige que leurs performances soient établies de façon fiable. Cela nécessite notamment : (a) l'optimisation des méthodes d'obtention de ces fibres; (b) la caractérisation fiable de leurs propriétés thermo-hygro-mécaniques [1]; (c) l'adaptation des méthodes usuelles de caractérisation mécaniques des fibres végétales [2] et des composites associés ou le développement de nouvelles méthodes spécifiques.

L'étude du comportement thermo-hygro-mécanique des fibres unitaires [3],[4] a permis des avancées importantes quant à la connaissance de leur morphologie, structure et propriétés mécaniques, mais peu de données sont disponibles sur les fibres assemblées en faisceaux ou mèches qui sont pourtant les éléments constitutifs de base du renfort dans le composite.

Dans ce travail nous étudions l'effet de la longueur de jauge L_g (5, 10, 20 et 30 mm) sur les mesures de propriétés mécaniques par traction uniaxe de fibres unitaires et de faisceaux. Étant donné que la section et le module d'élasticité des fibres de lin étudiées ici varient longitudinalement, une analyse du type Weibull a été entreprise pour exprimer le module d'élasticité des fibres unitaires en fonction de la longueur de jauge et ces simulations sont comparées aux résultats expérimentaux. Des faisceaux sont alors construits en faisant des hypothèses sur l'assemblage des fibres unitaires constituées de segments aux propriétés variables. La comparaison du comportement mécanique des faisceaux simulés à celui de faisceaux réels informe sur l'effet d'assemblage des fibres unitaires, c'est-à-dire l'influence de la distribution des propriétés de ces fibres et des liaisons inter-fibres.

[1] Baley C, Morvan C, Grohens Y. Influence of the absorbed water on tensile strength of flax fibers. Macromol Symp. N°222, p. 195-201, 2005.

- [2] Barbulée A, Jernot JP, Bréard J, Gomina M. Damage to flax fibre slivers under monotonic uniaxial tensile loading. A paraître dans Composites Part A
- [3] Alix S., Philippe E., Bessadok A., Lebrun L., Morvan C., Marais S. Effect of chemical treatments on water sorption and mechanical properties of flax fibres. Bioresour Technol 2009;100:4742–9.
- [4] Thuault A, Eve S, Blond D, Bréard J, Gomina M. Effects of the hygrothermal environment on the mechanical properties of flax fibres. J Compos Mater 2013:0021998313490217.

CM-01-1370

Etude de la durabilité de stratifiés monolithiques biosourcés lors du vieillissement hydrothermique

01 - Ecomatériaux

#CM-01-1370

G. Apolinario Testoni ¹, P. Ienny ¹, S. Corn ¹, R. Léger ¹, A. Bergeret ¹, J.M. Haudin ².

¹Ecole des Mines d'Alès - Alès (France), ²MINES ParisTech - Sophia Antipolis (France).

Des efforts de recherche sont actuellement mis en oeuvre pour substituer les composites pétrosourcés par des composites biosourcés et réduire ainsi leur impact environnemental. Dans le secteur du nautisme, les composites verre/polyester insaturé pourraient être remplacés par des composites lin/polyester dont les propriétés mécaniques spécifiques (propriété/densité) sont reconnues comme intéressantes. Toutefois, en milieu marin, ils sont soumis à des sollicitations mécaniques et environnementales sévères qui peuvent entraîner une détérioration de leurs propriétés. La dégradation d'ordre physique et/ou chimique [1] liée à l'absorption d'eau des fibres de lin [2] est à l'origine d'un gonflement des fibres, susceptible de provoquer la microfissuration de la matrice. Pour cette étude, des composites lin/polyester au DCPD (dicyclopentadiène) réalisés par infusion sous vide ont été immergés dans l'eau distillée à 30°C pendant 1000h conduisant à une prise en masse de 6% et une chute du module élastique de 30% (Fig. 1.a – mesuré par analyse vibratoire) après 10 jours d'immersion (0,3% et 0% respectivement pour des composites équivalents renforcés verre). Une augmentation du taux d'amortissement au cours du vieillissement a été observée (Fig. 1.b), confirmant une modification des propriétés viscoélastiques des fibres naturelles qui se plastifient en présence d'humidité. Afin de dissocier les phénomènes de dégradation de nature physique (réversibles) et chimiques (non-réversibles), une analyse du comportement viscoélastique des composites après dessiccation a été réalisée. En parallèle, l'effet du traitement de surface des fibres de lin (par des organosilanes et des huiles végétales) sur la tenue mécanique et la durabilité des composites a été étudié. Des essais de cisaillement interlaminaire ont permis de relier ces résultats à l'estimation de la qualité de l'interface fibre-matrice.

[1] Mortaigne Vieillissement des composites – mécanismes et méthodologie d'étude. Techniques de l'Ingénieur, AM 5320 :1-19, 2005.

[2] Assarar et al. "Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax-fibres and glassfibres." Materials and Design 32, (2010) pp. 788-795.

CM-01-1372

Nouvelles agroressources pour panneaux de particules 100% biosourcés

01 - Ecomatériaux

#CM-01-1372

H. Lenormand, A. Mahieu, N. Leblanc.

Unité Agri'terr - Esitpa - Mont Saint Aignan (France).

L'agriculture française propose des ressources remarquables qui peuvent être valorisées en agromatériaux. Cette étude propose une comparaison des propriétés de panneaux de particules agglomérées réalisés à partir de différentes agro-ressources :

- le bois, très utilisé dans le domaine du bâtiment, notamment sous la forme de panneaux de particules. Les panneaux agglomérés réalisés à base de copeaux de bois par notre procédé à l'échelle laboratoire tiendront lieu de référence.
- la chènevotte et les anas de lin qui proviennent respectivement du défibrage de la tige de chanvre et de celle de lin. Ils sont tous deux des co-produits de l'agro-industrie du textile. Ils sont déjà valorisés en paillage ou comme produits isolants dans le bâtiment.
- l'écorce de tournesol et la paille de colza, qui proviennent des tiges de tournesol et de colza et sont des co-produits de l'industrie de l'huile. Ils sont aujourd'hui majoritairement laissés au champ. Leur valorisation en tant qu'agromatériaux permettrait de diversifier les sources d'approvisionnement pour le type de panneaux étudié tout en apportant une source de revenus complémentaire aux agriculteurs.

Les panneaux d'agromatériaux sont réalisés par thermocompression. Le mélange à base de granulats est introduit dans un moule, puis pressé et chauffé. Contrairement aux panneaux de particules traditionnels, nos panneaux ne contiennent aucun liant synthétique et ne dégagent donc pas de COV. Deux granulométries de particules différentes sont utilisées, les plus fines en surface, les plus grossières au cœur du panneau. Deux densités de panneaux agglomérés entre 350 et 500 kg/m³ sont réalisées pour chaque type d'agroressource.

Ces nouveaux matériaux visent les domaines du bâtiment (panneaux de revêtement) et de l'ameublement. Leurs propriétés thermiques (pouvoir du matériau à conduire la chaleur et vitesse de propagation de la chaleur), mécaniques (résistance à la flexion) et hygroscopiques (capacité de sorption d'eau) seront étudiées et comparées. Les propriétés obtenues pour les panneaux agglomérés 100% biosourcés pourront être discutées par rapport à la composition et aux propriétés des agroressources correspondantes étudiées sur la matière en vrac.

CM-01-1377

Evaluation des performances mécaniques d'un éco-matériau sandwich

01 - Ecomatériaux

#CM-01-1377

R.E. Ngouama Ngolo, W. Zouari, M. Assarar, R. Ayad.

Université de Reims-Champagne-Ardenne (URCA/LISM) - Reims (France).

Les caractéristiques physico-mécaniques des matériaux sandwichs leur offrent des opportunités intéressantes dans des applications industrielles diverses. Cependant, la pertinente problématique de l'émission des substances polluantes durant le cycle de vie des matériaux fait l'objet d'une attention particulière dans plusieurs pays dont les réglementations environnementales deviennent de plus en plus exigeantes. Par conséquent, il est nécessaire de trouver des alternatives qui pourront répondre aux obligations environnementales actuelles.

Grâce à leurs propriétés mécaniques intéressantes, de nombreux travaux ont été effectués sur le comportement mécanique des composites sandwichs classiques comme ceux constitués de peaux en résine époxyde renforcée par des fibres de verre ou de carbone et des âmes synthétiques tel que le PVC. Malgré ces développements, peu de travaux se sont intéressés à l'étude des matériaux sandwichs novateurs totalement ou partiellement écologiques.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de recherche qui consiste à élaborer un éco-matériau sandwich constitué de peaux en résine verte (Green Epoxy) renforcée par des tissus en fibres de lin et d'une âme en balsa. Ensuite, des essais de flexion sont effectués pour déterminer les performances mécaniques de cet éco-matériau qui seront comparées à celles des matériaux sandwichs classiques à base de constituants synthétiques (âme en PVC et peaux en résine époxyde renforcée par des fibres de verre). Cette comparaison permettra de montrer le fort potentiel de ces matériaux pour des applications de structures tout en réduisant les impacts environnementaux. Enfin, une modélisation par éléments finis est également considérée pour mettre en évidence les effets tridimensionnels à travers l'épaisseur, notamment les déformations et les contraintes de cisaillement transversal, principales causes de la rupture inter-laminaires des composites sandwichs

CM-01-1397

Variation de la densité chez *Pterocarpus erinaceus* (Poir) en fonction des conditions environnementales en Afrique de l'Ouest.

01 - Ecomatériaux

#CM-01-1397

K.S. Segla ¹, P. Langbour ², G. Chaix ³, K. Adjonou ¹, D. Guibal ², K. Kokou ¹, A.D. Kokutse ¹.

¹Université de Lomé - Lomé (Togo), ²UR BioWooEB Cirad - Montpellier (France), ³UMR AGAP Cirad - Montpellier (France).

Pterocarpus erinaceus est actuellement l'espèce spontanée des zones guinéo-soudaniennes et soudano-sahéliennes très exploitée et menacée en Afrique de l'Ouest. Elle est exploitée non seulement pour son bois qui fait l'objet d'un commerce international vers les pays d'Asie, mais pour toute une gamme de produits non ligneux. Elle est donc d'une importance socio-économique de par ces nombreuses utilisations, entraînant ainsi une forte pression sur les peuplements naturels. Toutefois, la sylviculture et les propriétés technologiques du bois sont mal connues et ne permettent pas à l'heure actuelle d'intégrer l'espèce dans les programmes de reboisement dans les pays de la région. C'est dans ce contexte que la présente étude est réalisée pour analyser la qualité technologique du bois de *Pterocarpus erinaceus* dans trois pays de l'Afrique de l'Ouest (Togo, Burkina Faso et Niger). Cette partie présente les résultats de l'infradensité qui constitue le critère le plus important pour apprécier les propriétés mécaniques d'une essence. Il s'agit d'étudier la variabilité de cette propriété en fonction des variables environnementales. Les résultats obtenus sur 452 éprouvettes prélevées de 95 arbres issus des 3 pays indiquent des différences significatives des valeurs de l'infradensité ($F=130,24$; $P<0,0001$) en fonction des zones agro-écologiques (soudaniennes, guinéennes et soudano-sahéliennes). Les valeurs de densité les plus élevées sont obtenues chez les individus ayant poussés dans la zone soudano-sahélienne au Niger ($0,79 \text{ kg/m}^3 \pm 0,06$) alors que les valeurs de densité les plus faibles sont retrouvées chez les individus de la zone guinéenne au Burkina Faso et au sud et au centre du Togo ($0,68 \text{ kg/m}^3 \pm 0,51$). Pour les individus ayant poussés dans la zone soudanienne au Burkina Faso et au Nord du Togo, les valeurs de densité sont intermédiaires entre les deux précédentes et varient de $0,59 \text{ kg/m}^3$ à $0,83 \text{ kg/m}^3$. Les résultats montrent également qu'à l'échelle intra-arbre, la position radiale des éprouvettes n'influence pas de manière significative l'infradensité. Les coefficients de variation sont compris entre 0,1% et 10%, ce qui suggère une différence de densité peu importante entre le bois juvénile et le bois adulte chez l'espèce et donc l'âge des individus influence peu l'infradensité.

CM-01-1410

Propagation de rupture dans un composite UD renforcé par des fibres végétales alfa

01 - Ecomatériaux

#CM-01-1410

M. Khaldi ¹, A. Vivet ², Z. Sereir ³.

¹Université de Mascara - Mascara (Algérie), ²CIMAP-Alençon UMR 6252 CNRS , UCBN, CEA, ENSICAEN - Alençon (France), ³LSCMI Université Mohamed Boudiaf - Oran (Algérie).

Le comportement sous chargement monotone des composites renforcés par des fibres naturelles commence à être assez bien connu aujourd'hui. Cependant, le comportement à la rupture est encore mal maîtrisé. Le présent travail décrit une approche numérique développée pour simuler le mécanisme de propagation et de déviation d'une fissure matricielle à l'interface fibre végétale alfa / résine époxy dans les composites à matrice polymère.

A cette fin, le comportement à la rupture d'un VER constitué d'une fibre unitaire d'alfa, de comportement linéaire anisotrope, entourée d'une matrice de comportement non linéaire viscoélastique, a été étudié à l'aide d'un modèle éléments finis. L'interface fibre / matrice est supposée parfaite. L'arrangement des fibres dans la matrice est de type carré.

L'analyse du comportement à la rupture du composite fibre alfa/résine époxy montre que sous l'action d'un chargement uniaxial, longitudinal ou transversal par rapport à la fibre, une fissure initiée dans la matrice se propage perpendiculairement au sens de la sollicitation. Au voisinage de l'interface, le taux de restitution d'énergie diminue et ce taux est plus élevé pour les faibles taux de renfort. Arrivée à l'interface, la fissure est soit bloquée soit déviée. Une fois déviée, la fissure se propage le long de l'interface et entraîne la décohésion de la fibre. Le taux de restitution d'énergie diminue avec la longueur de la décohésion ce qui freine la propagation rapide de la fissure et évite un comportement fragile pour le matériau composite.

CM-01-1426

Mise au point d'une stratégie d'amélioration des plantations de teck au Togo

01 - Ecomatériaux

#CM-01-1426

A.D. Akpené¹, M.F. Tomazello², G. Chaix³, O. Monteuis³, P. Langbour⁴, D. Guibal⁴, K. Kokou¹, A.D. Kokutse¹.

¹Université de Lomé - Lomé (Togo), ²Université de Sao Paulo ESALQ - Piracicaba (Brésil),
³UMR AGAP Cirad - Montpellier (France), ⁴UR BioWooEB Cirad - Montpellier (France).

Le teck (*Tectona grandis* L.f) est cultivé depuis plus d'un siècle au Togo. Actuellement, les forêts plantées couvrent environ 50 000 ha et représentent la seule opportunité de production de bois d'œuvre et de service pour le pays. Toutefois le marché local de bois d'œuvre se heurte à d'énormes difficultés d'approvisionnement. La base génétique initiale n'ayant pas été enrichie, les plantations actuelles sont de très faible productivité. Une étude a donc été initiée dans le but d'améliorer le matériel végétal et de l'adapter aux systèmes de production actuels au Togo, voire de la sous région. Il s'agit de sélectionner les individus les plus performants au sein des peuplements actuels sur la base des caractères morphologiques et technologiques d'intérêt chez les tecks du Togo afin de produire des clones à mettre à la disposition des planteurs. Ainsi sur 11 des meilleures plantations du Togo, d'au moins 15 ans, 67 arbres plus candidats (APC) provenant de cinq sites (Avétonou, Tchorogo, Eto, Haho baloé et Asrama) ont été sélectionnées sur la base de leurs caractères phénotypiques. Sur ces arbres certaines propriétés technologiques d'intérêt telles que l'infradensité, la durabilité naturelle et le pourcentage du bois de cœur ont été déterminés. Les résultats indiquent des différences significatives de l'infradensité entre les sites ($F_{67,4} = 3,33$; $P = 0,018$). Les plus faibles valeurs sont obtenues à Eto ($0,53 \pm 0,03$ g/cm³) et à Asrama ($0,54 \pm 0,05$ g/cm³) et les plus fortes sont obtenues à Avétonou ($0,58 \pm 0,04$ g/cm³) et à Tchorogo ($0,56 \pm 0,04$ g/cm³). Le pourcentage du bois de cœur, il varie de 65,18 % à 93,72 % pour des arbres de 15 à 45 ans Une différence significative est notée entre les cinq sites ($F_{67,4} = 22,33$; $P < 0,0001$). Les résultats montrent par ailleurs une corrélation significative entre l'infradensité et l'âge d'une part ($P < 0,0001$, $R^2 = 0,30$; $y = 97,622x - 27,478$) et d'autre part entre le pourcentage du bois de cœur et l'âge ($P < 0,0001$, $R^2 = 0,40$; $y = 0,545x + 68,121$). Concernant la durabilité naturelle, il n'existe pas de différence significative entre les cinq sites ($F_{67,4} = 0,460$; $P = 0,765$). La combinaison des propriétés technologiques d'intérêt des 67 APC avec des caractères phénotypiques a dégagée 20 arbres plus (AP) comme étant les meilleurs au regard des caractères retenus. Ces AP serviront à mobiliser les clones qui seront propagés en masse et judicieusement plantés pour le plus grand profit de la filière du teck au Togo.

CM-01-1453

Comportements mécanique et environnemental d'agromatériaux élaborés à base de cendres volantes papetières

01 - Ecomatériaux

#CM-01-1453

H. Zmamou ¹, N. Leblanc ², D. Levacher ³, L. Bonvalet ¹.

¹UPM Chapelle Darblay - Grand-Couronne (France), ²Esitpa, Ecole d'ingénieurs et en agriculture, Unité de recherche Agri'terr - Mont-Saint-Aignan (France), ³Université de Normandie, Unicaen, M2C UMR 6142 CNRS - Caen (France).

Les matériaux alternatifs présentent le double avantage d'être disponibles en grande quantité à des prix attractifs et d'avoir un impact faible au niveau de l'empreinte carbone par rapport aux liants hydrauliques comme le ciment. Un guide méthodologique¹ a vu le jour en 2011 indiquant une démarche de promotion de ces matériaux alternatifs en technique routière, dans des conditions environnementales maîtrisées.

L'entreprise de fabrication de papier recyclé UPM Chapelle Darblay est dotée d'une centrale de cogénération qui lui permet de produire de l'électricité et de la vapeur à partir de boues résiduaire issues du procédé de désencrage et d'autres sources de biomasse. Ce procédé génère de cendres appelées Cendres Volantes Papetières (CVP). Des études antérieures ont montré que les cendres volantes papetières possèdent des propriétés pouzzolaniques voire hydrauliques². L'incitation à utiliser des matériaux alternatifs est en parfaite adéquation avec la volonté de valoriser des CVP en technique routière.

Des travaux de recherche ont été initiés pour valoriser ce co-produit de l'industrie papetière en technique routière et en aménagement du territoire. La mise en œuvre d'un agromatériau élaboré à partir de CVP pour une application routière fait l'objet de cette communication. Les propriétés mécaniques (résistance en compression simple et en traction, modules de déformation) et le comportement environnemental d'agromatériaux contenant CVP, additifs minéraux et végétaux ont été étudiés. L'analyse des résultats obtenus a permis de montrer que ces agromatériaux présentent des résistances mécaniques suffisantes et un comportement environnemental très encourageant, permettant d'envisager la valorisation d'agromatériaux à base de CVP en techniques routières.

Références bibliographiques :

1 SETRA – Service d'Etudes sur les TRANsports, les routes et leurs aménagements, « Acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière - Evaluation environnementale », 2011. 32p

2 P. Segui, « Elaboration de liants hydrauliques routiers à base de pouzzolane naturelle ou cendre volante de papeterie », 2011. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 207p.

CM-01-1455

étude comparative de la taille et le pourcentage des fibres de chanvre et chènevotte pour améliorer le comportement mécanique du béton fibré

01 - Ecomatériaux

#CM-01-1455

N. Mostefai ¹, A. Aw ¹, R. Hamzaoui ¹, S. Guessasma ², N. Benseddiq ³.

¹IRC, ESTP Cachan - Cachan (France), ²INRA de Nantes - Nantes (France), ³Université de Lille1 - Lille (France).

Effet de la taille et du pourcentage des fibres de chanvre et de la chènevotte sur les propriétés mécaniques des mortiers et des bétons.

Nadjla MOSTHFAI^{1,*}, Amadou AW¹, Rabah HAMZAOU¹, Sofiane Guessasma^{2,3}, Nouredine BENSEDDIQ⁴

¹ Université Paris-Est, Institut de Recherche en Constructibilité, ESTP, 28 avenue du Président Wilson, 94234 Cachan, France.

² INRA, Research Unit BIA, rue de la Géraudière, 44300 Nantes, France.

³ Department of Engineering, University of Cambridge, Trumpington Street, Cambridge CB2 1PZ, UK

⁴ Département Génie Mécanique et Productique, Université Lille 1, Cité Scientifique, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

Résumé

Le ciment, qui constitue le composant essentiel du béton, génère environ une tonne de CO₂ par tonne de ciment produit. Afin de réduire l'impact environnemental du béton, il faut réduire le ciment en substituant une partie par des fibres naturelles. Dans notre travail, nous allons

substituer une partie du ciment par les fibres de chanvre et la chènevotte, qui sont dérivés de la même plante (*Canabis Sativa*) ; qui est une plante à croissance rapide et dont la France détient la plus grande production en Europe, avec 65000 tonnes pour une surface cultivée de 10000 hectares.

Nous allons faire une étude comparative entre le béton mélangé avec les fibres de chanvre et celui mélangé avec la chènevotte, en variant les paramètres de chaque fibre, sa taille et son pourcentage, afin de trouver le mélange optimale qui va améliorer les propriétés mécaniques et thermiques de notre éco-béton. Le béton renforcé par le chanvre perd en compression [1], pour palier à cela, Nous envisageons l'ajout de faibles pourcentages de nanomatériaux (nanopouzzolanes), tel que ; (laitiers, Cendres volantes).

[1] Hamzaoui, R., et al., Microstructure and mechanical performance of modified mortar using hemp fibers and carbon nanotubes. *Materials & Design*, 2014. 56(0): p. 60-68.

CM-01-1500

Caractérisation de granulats biosourcés - Comparaison de plusieurs méthodes d'analyse granulométrique et de mesure d'élongation

01 - Ecomatériaux

#CM-01-1500

S. Liandrat ¹, M. Trauchessec ¹, S. Amziane ², A. Smeha ².

¹CEREMA/DTERCE/DLCF - Clermont-Ferrand (France), ²Polytech Clermont-Ferrand - Clermont-Ferrand (France).

Les agrobétons sont un mélange entre des granulats issus de végétaux lignocellulosiques d'origine agricole et un liant minéral, a contrario des bétons dit « classiques » constitués d'éléments d'origine minérale seule. Ces nouveaux matériaux de construction utilisés comme enduit, mur ou toiture présentent d'excellentes qualités hygrométrique, acoustique et thermique et sont également très légers.

Les granulats d'origine végétale utilisés dans ce type de matériaux présentent des caractéristiques très différentes des granulats d'origine minérale utilisés jusqu'alors dans les bétons. Ces derniers disposent de référentiels normatifs précis pour décrire leur élaboration et les caractéristiques granulométriques exigibles, ce qui n'est pas le cas des agrobétons. La qualité de ces derniers est néanmoins intrinsèquement liée à la maîtrise des propriétés des granulats qu'on y incorpore.

Les caractéristiques granulométriques des matériaux bio-sourcés sont généralement mesurées au travers de deux techniques non normées : le tamisage et l'analyse d'image. Sur la base des connaissances des méthodes de caractérisation granulométrique de matériaux d'origine minérale, le Cerema a réalisé une comparaison de quatre méthodes distinctes appliquées sur des granulats de chanvre : les deux méthodes citées ci-dessus ainsi que deux nouvelles, adaptées de méthodes normées de caractérisation de granulats d'origine minérale.

Ces deux nouvelles méthodes sont le tamisage jet d'air dit « méthode alpine » qui se rapproche du tamisage classique et le vidéogranulomètre dit VDG 40 qui est une méthode d'ombroscopie proche de l'analyse d'image. Le tamisage jet d'air est précis et dispose d'une bonne répétabilité, le VDG renvoie des résultats en granulométrie et en élongation similaires à l'analyse d'image. De plus, ce dernier est facilement utilisable y compris sur des échantillons volumineux et dispose d'une excellente répétabilité.

On présente ici les principaux résultats obtenus sur le chanvre et les conclusions en termes d'avantages et d'inconvénients pour chacune des méthodes. Des pistes sont abordées quant à l'élaboration en cours des référentiels normatifs des granulats bio-sourcés en général.

CM-01-1534

Étude de la fin de vie de bétons bio-sourcés - Caractérisation et valorisation de déchets de béton de chanvre

01 - Ecomatériaux

#CM-01-1534

M. Trauchessec ¹, S. Liandrat ¹, S. Amziane ², A. Smeha ², L. Blachère ¹.

¹CEREMA/DTERCE/DLCF - Clermont-Ferrand (France), ²Polytech Clermont-Ferrand - Clermont-Ferrand (France).

Le béton de chanvre est utilisé depuis plusieurs décennies pour ses qualités hygrométrique, thermique, acoustique et sa faible masse. Il est constitué de granulats végétaux, de chaux et de ciment employés dans diverses proportions selon l'usage : enduit, mur ou toiture.

Ces constituants étant bien connus, des voies de valorisation semblent naturellement explorables et envisageables. L'étude réalisée par le Cerema porte sur les déchets issus de ces produits, en effet leur utilisation croissante pousse les décideurs à s'interroger davantage sur la fin de vie de ces matériaux.

La première phase de cette étude est de caractériser les déchets produits par ces nouveaux matériaux, c'est à dire les classer en fonction des critères détaillés dans le code de l'environnement. Ces matériaux étant, par leurs constituants, non inertes, il est nécessaire d'évaluer les risques de relargage dans le milieu naturel, notamment après concassage, afin de mesurer leur impact environnemental (lixiviation, percolation).

La seconde phase envisage de valoriser ces déchets. Pour cela, divers processus de transformation sont étudiés afin de changer le statut de ces déchets et les rendre éventuellement inertes. Il est également envisagé de les élaborer de sorte qu'ils deviennent des matériaux alternatifs. Des pistes plus ambitieuses sont également proposées afin de déterminer des procédures de transformation qui permettraient d'obtenir un cycle de vie infiniment renouvelable.

On présente ici les principaux résultats des méthodes testées à travers des essais de caractérisation physico-chimiques réalisés ante et post transformation. Des pistes sont proposées quant à la fin de vie des agro-bétons.

CM-01-1549

Elaboration d'un agromatériau multicouches biodégradable et actif

01 - Ecomatériaux

#CM-01-1549

A. Mahieu ¹, C. Terrié ¹, M. Romero ¹, B. Youssef ², N. Leblanc ¹.

¹Unité Agri'Terr - Esitpa - Mont Saint Aignan (France), ²Laboratoire AMME-LECAP, Université de Rouen - Saint Etienne Du Rouvray (France).

L'emballage actif est un concept d'emballage de produits alimentaires novateur visant à augmenter la durée de conservation des produits frais. Parmi les systèmes prometteurs d'emballage actif figurent les absorbeurs d'oxygène, qui agissent en réduisant l'oxydation des aliments. Ils sont principalement développés à partir de polymères synthétiques traditionnels. Dans cette étude, nous avons étudié l'élaboration d'un film « absorbeur d'oxygène » à partir de polymères bio-sourcés.

Une matrice à base d'amidon thermoplastique (TPS) a été rendue apte à absorber l'eau et l'oxygène grâce à l'insertion d'agents actifs : l'acide ascorbique (AA) et la poudre de fer (Fe). La cinétique de sorption de l'eau, l'absorption d'oxygène à différents taux d'humidité, et les propriétés mécaniques des films TPS-AA-Fe ont été étudiés. Ces films présentent des propriétés intéressantes d'absorption de l'oxygène, qui peuvent être activées par l'humidité [1].

L'utilisation d'un matériau à base d'amidon comme emballage alimentaire est cependant limitée par sa grande sensibilité à l'humidité. Pour faire face à cet inconvénient, une solution consiste à intégrer, par coextrusion [2], le film absorbeur d'oxygène à base d'amidon dans un matériau multicouches. L'agromatériau multicouches relatif à cette étude est composé du film actif TPS-AA-Fe formant la couche intérieure; l'extérieur étant constitué d'un polymère biodégradable plus hydrophobe, barrière à l'oxygène de l'extérieur et permettant d'améliorer l'aptitude au contact alimentaire du matériau. De la même façon que pour les films TPS-AA-Fe, la cinétique de sorption de l'eau, l'absorption de l'oxygène à différents taux d'humidité, et les propriétés mécaniques de cet agromatériau sont étudiées.

[1] MAHIEU A. (2013) "Nouveau matériau biodégradable et absorbeur d'oxygène à base d'amidon et de polycaprolactone. Evolution des propriétés en fonction de l'humidité" Thèse de doctorat, Université de Rouen.

[2] LEBLANC N., GATTIN R., CASTANDET M. "Matériau multicouches au moins partiellement biodégradable et procédé de fabrication correspondant" Brevet FR-05 01418 déposé le 11/02/2005, délivré le 08/05/2009, extensions Europe et Canada en 2012

AF-01-1550

Optimisation de la formulation de panneaux à particules 100% naturels pour lutter contre le développement de micro-organismes

01 - Ecomatériaux

#AF-01-1550

R. Saiah ¹, J.B. Besnier ², C. Terrié ², B. Hubert ³, A. Agoulon ³, M. Boulay ⁴, T. Ait-Younes ⁴, F. Bacoup ².

¹Green Research, Boulevard Henry Becquerel - Caen (France), ²Unité de recherche AGRI'TERR, Esitpa, école d'ingénieur en agriculture, 3 rue du Tronquet, - Mont Saint Aignan (France), ³CRT Agro Hall, 55 rue Saint-Germain - Evreux (France), ⁴CRT Analyses & Surface, Laboratoire Eric Beucher, 2 voie de l'innovation - Val De Reuil (France).

L'une des évolutions dans le domaine du bâtiment concerne la conception de nouveaux matériaux respectueux de l'environnement et dont la fin de vie devra être maîtrisée. L'élaboration d'agromatériaux 100% naturels est une réponse à cette évolution notamment dans le domaine de l'isolation intérieure. L'objectif de ce projet est d'arriver à proposer des agromatériaux modèles intégrant la relation existant entre la conception (composition et procédé de mise en œuvre) et les performances nécessaires aux applications visées dans le bâtiment.

Les agromatériaux étudiés sont élaborés à partir de trois co-produits agricoles : anas de lin, chènevotte et écorce de tournesol. Le procédé de mise en œuvre utilisé est la thermo-compression. Les panneaux de particules 100% naturels obtenus présentent des propriétés mécaniques et thermiques très intéressantes, une bonne tenue au feu quel que soit le co-produit entrant dans leur composition.

Des études de vieillissement réalisées à des taux d'humidité relatives élevés ont mis en évidence le développement de moisissures sur tous les panneaux élaborés. Une optimisation de la formulation s'est donc avérée nécessaire pour obtenir des agromatériaux présentant des propriétés durables.

Une recherche de conservateurs appropriés a été réalisée. Trois types de conservateurs ont été sélectionnés et ajoutés à différents taux d'incorporation dans une formulation modèle d'agromatériau. L'évolution de la contamination des agromatériaux élaborés lors de l'application d'un vieillissement accéléré en conditions contrôlées a notamment été étudiée. Des résultats d'intérêt ont été obtenus en utilisant des conservateurs alimentaires. L'étude microbiologique

montre en effet une contamination nettement réduite dès l'incorporation d'un faible taux de conservateur dans la formulation de référence.

KN-01-1684

Caractérisation mécanique de la paroi cellulaire du bois : une revue

01 - Ecomatériaux

#KN-01-1684

O. Arnould.

LMGC - Université Montpellier 2/CNRS UMR 5508 - Montpellier (France).

Le bois en tant que matériau présente des propriétés effectives exceptionnelles mais son origine biologique entraîne une forte sensibilité aux dégradations biologiques et aux variations climatiques (température, humidité) ainsi que de grandes variations d'organisation de ses éléments constitutifs à plusieurs échelles (cerne annuel, tissus ligneux, cellule/fibre, paroi cellulaire, matière ligno-cellulosique, macromolécules, voir figure 1) qui rendent son utilisation plus complexe. La prédiction et la compréhension fine des comportements du bois à l'échelle macroscopique (i.e., échelle des cernes annuels) sont donc difficiles et il est particulièrement intéressant d'étudier le bois à l'échelle de la paroi cellulaire. En effet, les propriétés du bois, et de tous matériaux à base de bois, dépendent fortement des propriétés des fibres, et donc de leur paroi. Il est donc primordial de pouvoir caractériser mécaniquement les différentes couches de la paroi cellulaire des fibres, en particulier la paroi dite secondaire, si l'on veut comprendre les relations entre (micro)structure et propriétés. Différentes méthodes de caractérisation mécanique développées dans le cadre des recherches effectuées dans le domaine de la mécanique du bois à cette échelle (traction sur fibre isolée, nanoindentation, microscopie à force atomique, etc.) seront présentées et comparées (figure 1). Les développements futurs et les limitations de ces deux seront présentés en relation avec les propriétés mesurées du bois [1].

References

1. Eder M., Arnould O., Dunlop J.W.C., Hornatowska J., Salmén L., Experimental micromechanical characterization of wood cell walls, *Wood Science and Technology*, 47, 163–182, 2013 (open access).

CM-01-1687

Etude des interactions entre la matière minérale et les substances de type humiques : application à l'élaboration de matériaux « géomimétiques ».

01 - Ecomatériaux

#CM-01-1687

C. Martias ¹, A. Glomot ², N. Villandier ², H. Gouré-Doubi ¹, G.L. Lecomte-Nana ¹, A. Smith ¹, E. Thune ³, V. Gloaguen ².

¹Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes - ENSCI - Limoges Cedex (France),

²Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles - Université de Limoges - Limoges Cedex (France), ³Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface - UMR CNRS - Limoges Cedex (France).

La stabilisation naturelle des sols latéritiques est assurée par la formation de complexes argilo-humiques résultant de la formation de liaisons chimiques entre les matières minérale et organique. A partir de cette observation, des matériaux dits « géomimétiques », présentant des propriétés mécaniques potentiellement intéressantes pour une application dans le domaine de la construction, ont été élaborés [1][2]. L'objectif de l'étude est de comprendre les mécanismes intervenant au cours du processus de consolidation en portant une attention particulière aux interactions entre les argiles et les substances humiques qui appartiennent à la famille des biopolymères.

Des tests d'adsorption ont été réalisés avec deux argiles, l'une de type kaolinitique et l'autre de type latéritique, et des substances humiques d'origines variées. Ces dernières sont extraites à partir de compost de fumier, de déchets verts, d'écorce de bois ou synthétisées par voie chimique. Il a ainsi été montré que plusieurs paramètres tels que la composition chimique de l'argile, le caractère humique ou fulvique du biopolymère, ou encore le pH influencent le processus d'adsorption. La présence d'oxyde de fer dans l'argile semble favoriser la liaison entre les matières minérale et organique par la formation de complexes argilo-humiques et surtout de complexes organo-ferriques. Il est aussi constaté que quelles que soient leurs origines, les acides fulviques présentent une plus grande affinité avec l'argile que les acides humiques. Ce résultat peut s'expliquer par le caractère aliphatique des acides fulviques et plutôt aromatique des acides humiques. Pour ces derniers, la structure aromatique peut être source de gêne stérique.

En milieu acide, il est observé que les molécules organiques se présentent sous la forme de pelotes isolées. Cette conformation augmente la quantité de molécules adsorbables. La modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir a d'ailleurs permis de montrer que l'aire occupée par une molécule organique est deux fois plus petite à pH acide qu'à pH basique.

[1] G. Lecomte-Nana, H. Goure-Doubi, A. Smith, A. Wattiaux, G. Lecomte, *Effect of iron phase on the strengthening of lateritic-based "geomimetic" materials*, *Appl. Clay Sci.* 70 (2012) 14–21.

[2] G.L. Lecomte-nana, E. Lesueur, J.P. Bonnet, G. Lecomte, *Characterization of a lateritic geomaterial and its elaboration through a chemical route*, *Constr. Build. Mater.*, 23 (2009) 1126–1132.

KN-01-1714

Composites à fibres végétales : quelles propriétés et quelles modélisations ?

01 - Ecomatériaux

#KN-01-1714

F. Touchard ¹, L. Chocinski ¹, D. Vasconcellos ², T.Q. Truong Hoang ³.

¹ENSMA-Institut P' - Poitiers (France), ²IPCB-CNR - Naples (Italie), ³ESTACA - Laval (France).

Les composites à fibres naturelles constituent un nouvel enjeu face au problème écologique posé par les composites renforcés par des fibres synthétiques. Leur utilisation permettrait de réduire les impacts environnementaux [1,2]. Le challenge est d'amener les industriels à découvrir les nombreux avantages de ces nouveaux matériaux encore trop souvent considérés comme 'exotiques'. Il est donc primordial, pour permettre le développement de ces matériaux, de constituer des bases de données complètes et des outils de simulation représentatifs.

Les propriétés de ces composites sont conditionnées par de nombreux paramètres, comme par exemple : la nature de la matrice (thermodure ou thermoplastique ?), le type de fibres (courtes ou longues ?), le procédé d'élaboration (infusion ou thermocompression ?). Différents types d'éco-composites seront présentés, en mettant plus particulièrement l'accent sur le rôle de la microstructure sur leur comportement mécanique.

Ces matériaux possèdent des microstructures complexes, où fibres et matrice présentent des lois de comportement différentes, avec une grande variabilité liée à l'origine naturelle des renforts, et des frottements fibre/matrice et fibres/fibres non négligeables. La modélisation par éléments finis du comportement de ces composites nécessite donc de faire des simplifications. Dans la littérature, on trouve principalement deux grands types de techniques de modélisation : soit une modélisation assez proche de la microstructure réelle, mais réduite à l'étude d'un volume élémentaire représentatif [3,4], soit une modélisation plus macroscopique, par homogénéisation, mais qui occulte les champs de déformation hétérogènes à l'échelle des constituants [5,6]. Une approche différente est présentée ici pour modéliser par éléments finis des éco-composites à fibres courtes ou à fibres longues tissées. Tout en conservant les informations à l'échelle microstructurale, des modèles numériques simplifiés sont développés et comparés avec les données expérimentales. Les résultats obtenus et les perspectives envisagées seront ensuite discutés.

Références :

[1] Joshi et al., 04, Composites Part A Appl Sci Manuf,35, 371-376.

- [2] Shah et al., 13, Compos Part B Eng.52:172–181.
- [3] Aghdam et al., 05, Composite structures, 71, 327-332.
- [4] Potluri et al., 07, Composite structures,77(3), 405–418.
- [5] Ivanov et al., 01, Composite structures,54(4), 489–496
- [6] Xue et al., 05, Composite Structures,70(1), 69–80.

AF-01-1718

Mesure de l'isotherme de sorption d'un mélange terre-paille

01 - Ecomatériaux

#AF-01-1718

K. Attonaty K. ¹, P. Bettinelli P. ¹, L. Doucet L. ¹, N. Oudhof N. ², M. Labat M. ¹, C. Magniont C. ¹.

¹Université de Toulouse; UPS, INSA; LMDC (Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions), 135 avenue de Rangueil, F-31 077 Toulouse cedex 4, France - Toulouse (France), ²Ecoterre Scop 22, rue des Boisseliers 30610 Sauve - Sauve (France).

L'entreprise Ecoterre SCOP (société coopérative ouvrière de production), implantée à Sauve, dans le Gard, a pour projet de développer la construction terre-paille et ossature bois. Le matériau terre-paille, constitué à 80% de paille et 20% de terre argileuse, est utilisé comme remplissage sur des épaisseurs de l'ordre de 30cm. Outre le fait qu'il s'agisse d'un matériau à très faible impact environnemental, le mélange terre-paille est réputé présenter des propriétés intéressantes pour l'isolation thermique, l'inertie thermique et hygrique. Cependant, peu d'études portent sur ce matériau d'où une mauvaise connaissance du comportement réel du mélange.

Pour cette raison, une campagne expérimentale a été initiée au LMDC (Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de Toulouse) afin de mesurer les propriétés thermiques et hygriques pour un mélange terre-paille représentatif de ceux actuellement mis en œuvre. Les premiers résultats concernant l'isotherme de sorption sont d'ores et déjà disponibles (voir Figure 1). Une première analyse des résultats a permis de situer le comportement du mélange par rapport à une loi théorique (modèle dit "GAB" [2]) et par rapport à d'autres éco-matériaux (béton de chanvre [1] et brique de terre crue [3]). La poursuite des travaux permettra de compléter l'isotherme avec un point à haute humidité relative ainsi que par la courbe de désorption.

[1] Collet F., Chamoin J., Pretot S., Lanos C., Comparison of the hygric behaviour of three hemp concretes, *Energy and Buildings* 62 (2013) 294-303[2]

[2] De Boer J.H., *The Dynamical Character of Adsorption*, Clarendon Press, Oxford, 1953.

[3] H. Cagnon, J.E. Aubert, M. Coutand, C. Magniont, Hygrothermal properties of earth bricks, *Energy and Buildings* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.05.024>

AF-01-1729

Détermination des paramètres acoustiques des matériaux bio-sourcés pour un usage en bâtiments. Cas d'application : bois du Pin d'Alep et liège aggloméré noir Algérien.

01 - Ecomatériaux

#AF-01-1729

A. Limam ¹, S. Bailhache ², D. Quenard ³, A. Zerizer ⁴.

¹Doctorante - Boumerdes (Algérie), ²Ingénieur Etudes et Recherche - Grenoble (France), ³Chef de division Enveloppe et Matériaux Innovants - Grenoble (France), ⁴professeur responsable de l'équipe de Mécanique des Matériaux Fibreux - Boumerdes (Algérie).

Depuis toujours, l'objectif des bâtisseurs s'est focalisé essentiellement sur la pérennité de leurs constructions tandis que les aspects de confort n'étaient traités qu'à posteriori. Ce travail s'intéresse à la prise en compte du confort acoustique dans des bâtiments utilisant des matériaux bio-sourcés.

La première partie de ce travail est consacrée à la détermination expérimentale du coefficient d'absorption acoustique α par la méthode du tube d'impédance de d'échantillons de bois du Pin d'Alep (*Pinus halepensis*) ayant deux configurations différentes (bois simple et bois lamellé collé) pour une épaisseur de 20 mm, de liège aggloméré noir d'épaisseur 40mm ou 80 mm et enfin d'assemblages (« sandwiches ») composés d'un empilement de deux échantillons de bois et d'une couche intermédiaire en liège. Les deux sources naturelles étudiées occupent une bonne place des zones boisées qui méritent d'être valorisées, elles sont issues des forêts de Béjaïa et de Boumerdès.

Les résultats obtenus ont montré que le coefficient d'absorption acoustique du liège est influencé par l'épaisseur de matériau : plus le matériau est épais plus il est absorbant dans la gamme de fréquences considérée (100-1600 Hz). En revanche, les échantillons de bois se montrent peu performants en absorption, par conséquent les assemblages ne présentent pas d'intérêt particulier pour la correction acoustique des locaux. Par contre, des calculs simplifiés de l'indice d'affaiblissement acoustique à l'aide du logiciel AcouSYS V2.0 (développé par le CSTB) des sandwichs symétriques et asymétriques de bois entier, lamellé collé avec une lame de liège tendent à montrer que leurs performances, bien qu'assez faibles aux basses fréquences, permettent d'envisager une utilisation dans le bâtiment pour apporter de l'isolation acoustique.

La configuration asymétrique (bois entier- liège (80 mm)- bois lamellé collé) pour une épaisseur totale de 120 mm, présente les meilleurs résultats avec un indice d'affaiblissement $Rw+C= 27$ dB. Ce résultat est comparable aux performances de certaines cloisons alvéolaires couramment utilisées en isolation acoustique intérieure. Ces systèmes sandwichs ajoutent à leurs propriétés de bio-source, de biodégradabilité, de légèreté, de disponibilité et de faible coût, un potentiel d'isolation acoustique et la possibilité de l'intégrer dans le domaine de la construction où les bâtisseurs cherchent toujours des matériaux à performances meilleures et à moindre coût.

AF-01-1732

Effect of relative humidity on the hydration performance of Hg and Ni exchanged montmorillonite: Quantitative X-ray diffraction Investigation

01 - Ecomatériaux

#AF-01-1732

W. Oueslati.

Faculty of science of Bizerte - Bizerte (Tunisie).

The present work focus examining the structural changes and following the hydration behavior evolution in the case of a montmorillonite (i.e. SWy-2) exchanged with heavy metals cations characterized by different ionic radius (Hg^{2+} ; Ni^{2+}) during a humectation–desiccation cycle created, in situ, by a continuous variation of the %RH (relative humidity). The study was performed by an XRD profile modeling approach basing on the comparison of experimental XRD patterns with calculated ones. This indirect method allows to have information related to the structural parameters evolution along the c^* axis, the progress of diverse hydration states contributions (trihydrated 3W, bihydrated 2W, monohydrated 1W, and dehydrated 0W) and the interlayer water amounts as function of the %RH at different stage of the cycle. The obtained results show an obvious difference between the hydration performance of the studied specimens (i.e. SWy-2-Hg and SWy-2-Ni) at different stage of the cycle. The modeling suggests that structural models used to fit experimental data are described by mixed layers with variable abundance of hydration phases all over the explored %RH range in the presence of both heavy metals cations in the interlamellar spaces. The structural fluctuations induced in the case of SWy-2-Ni were more important comparing to SWy-2-Hg which affects the interlamellar water amount characterized by the appearance of a hysteresis as a function of relative humidity rates.

KN-01-1785

Le bois : plus qu'un écomatériau, une valeur d'après crise

01 - Ecomatériaux

#KN-01-1785

J.L. Sandoz.

Directeur - Choisy-Le-Roi (France).

Le bois, comme écomatériau, sera présenté au travers de structures innovantes dans les domaines des murs, planchers et charpentes de grandes portées. Le bois est parfaitement adapté tant aux ERP, logements sociaux étagés qu'aux halles industrielles et commerciales. En imposant une filière locale de matières premières issues de la forêt française, le bois apparaît comme un matériau providentiel pour créer des emplois et financer le retour socio-économique du travail local.

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

2

Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

AF-02-3

Caractérisation du microclimat d'une serre de grandes dimensions en conditions réelle de culture. Stockage de l'excès de chaleur sous serre dans un lit de roche.

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-3

L. Gourdo, A. Wifaya, A. Aharoune, L. Bouirden.

faculté des sciences - Agadir (Maroc).

La serre était essentiellement perçue comme un moyen de piéger et de retenir la chaleur et de constituer un abri efficace contre les intempéries. Elle a aussi pour objet de réduire l'introduction des divers agents nuisibles à la culture tout en permettant une maîtrise de son alimentation hydrominérale et de sa nutrition carbonée.

La ventilation naturelle est le système le plus économique pour réguler le microclimat interne de la serre. A ce propos, nous avons déterminé et présenter les caractéristiques microclimatiques, pendant une campagne de mesures, de l'intérieur d'une serre, Une fois ces conditions sont étudiées, nous avons établi le bilan d'énergie et de vapeur d'eau à l'intérieur de l'abri serre en vue de déterminer son taux de renouvellement d'air.

Le chauffage est en effet le deuxième poste en terme de coût après la main d'œuvre. Par conséquent, il est pour les serristes, une préoccupation majeure qui s'est accentuée avec la hausse du prix des combustibles, pour cela nous avons opter à utiliser des lits de roches déposé sur les côtés de la serre, et sous les rangées de plantations, et précisément le gravier de Oued Souss qui est de petite taille et de forme plus au moins sphérique et dont la capacité calorifique par unité de volume s'avère très satisfaisante pour retenir le maximum de chaleur, ces lits de roches peuvent :

- Stocker l'excès de chaleur durant le jour, ce qui va permettre d'abaisser la température à l'intérieur de la serre.

- La chaleur stockée par ces roches durant le jour va être restituée de façon autonome à la serre durant la nuit quand la température est très basse. Ce qui va permettre d'augmenter la température de l'air de la serre durant la nuit..

AF-02-45

Utilisation de l'Electrolyse à Membrane dans la Production d'Hydrogène

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-45

S. Menia, F. Lassouane, A. Khellaf.

cdcr - Alger (Algérie).

L'hydrogène est souvent considéré comme le meilleur moyen de stocker de l'énergie provenant des sources renouvelables et intermittentes. L'électrolyse à membrane polymère (PEM) fournit une solution durable pour la production d'hydrogène. Dans cette étude, l'électrolyse à membrane de l'eau est globalement mise en valeur et discutée. Le message principal est de définir clairement l'état de l'art pour les technologies de l'électrolyse PEM, être perspicace sur la recherche déjà faite et les défis qui existent encore. Cette information fournira plusieurs orientations de la future recherche et une feuille de route afin d'aider les scientifiques dans l'établissement de l'électrolyse à membrane comme solution de production d'hydrogène commercialement viable. L'hydrogène est souvent considéré comme le meilleur moyen de stocker de l'énergie provenant des sources renouvelables et intermittentes. Avec la capacité croissante de sources d'énergie renouvelables localisées dépassant le domaine du gigawatt, un système de stockage d'égale puissance est nécessaire. L'électrolyse à membrane polymère (PEM) fournit une solution durable pour la production d'hydrogène, et est parfaitement adaptée pour le couplage avec des sources d'énergie, comme l'énergie éolienne et l'énergie solaire. Toutefois, en raison de la faible demande en hydrogène par électrolyse au siècle dernier, peu de recherches ont été faites sur l'électrolyse PEM avec de nombreux défis encore inexplorés. Le désir croissant pour l'énergie verte a ravivé l'intérêt de l'électrolyse PEM, ainsi, la compilation et la reprise des recherches passées et développements est importante et nécessaire. Dans cette étude, l'électrolyse à membrane de l'eau est globalement mise en valeur et discutée. Le message principal est de définir clairement l'état de l'art pour les technologies de l'électrolyse PEM, être perspicace sur la recherche déjà faite et les défis qui existent encore. Cette information fournira plusieurs orientations de la future recherche et une feuille de route afin d'aider les scientifiques dans l'établissement de l'électrolyse à membrane comme solution de production d'hydrogène commercialement viable.

M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, "A comprehensive review on PEM water electrolysis", International Journal of Hydrogen Energy, vol. 38, pp. 4901-4934, 2013.

AF-02-74

Caractérisation des propriétés physico-mécaniques de la couche de diffusion d'une pile à combustible de type PEMFC en vue de la définition des spécifications d'élaboration

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-74

Y. Faydi, Y. Meyer, R. Lachat, P. Lesage.

UTBM - Belfort (France).

La membrane échangeuse de protons est l'une des technologies les plus prometteuses dans le domaine des piles à combustible. Cependant, plusieurs problématiques freinent sa commercialisation à grande échelle. On peut citer le coût des matériaux pour l'élaboration des composants comme la couche active (le Platine), le problème de gestion d'eau (Evacuation limitée) ou le risque de pollution du système à cause de la corrosion de certains matériaux (Plaque Bipolaire). Ainsi, l'ensemble des efforts est concentré sur le développement des matériaux innovants contribuant à l'augmentation des performances, à une baisse des coûts de production et à l'augmentation de la durée de vie. La couche de diffusion (GDL), sujet central de notre étude, est un composant critique de la pile qui doit assurer une circulation uniforme des gaz réactifs, avoir une bonne conductivité électrique, résister à des contraintes en compression atteignant les 10 MPa, permettre une évacuation optimale de l'eau et résister aux variations de température. Plusieurs modèles numériques sont utilisés pour optimiser ces contraintes en vue de spécifier un cahier des charges du composant. Néanmoins, la validation de ces modèles a été peu investiguée. Dans cette perspective, notre étude porte sur le développement de nouvelles méthodes de caractérisation physico-mécanique visant à alimenter des modèles et à la mise en situation réelle de la GDL en choisissant judicieusement les conditions d'essais.

Mécaniquement, l'objectif est de mesurer les effets de serrage de la pile sur le comportement de la GDL. Nous avons travaillé avec la méthode « Dynamic Mechanical Analysis », qui consiste à balayer en force statique et à maintenir une force dynamique constante. Les effets de vibrations subies par le système sont représentés par un balayage en fréquences. Le paramètre «Température» a été aussi évalué. Nous obtenons en sortie, après traitement, le module de Young en compression en fonction des paramètres d'entrée.

Nous avons ensuite étudié l'influence des contraintes mécaniques sur la résistance électrique de contact entre une GDL et une Plaque bipolaire. Sa détermination est primordiale car elle renseigne sur le rapport rendement/ choix des matériaux en contact. Pour ce faire, nous avons utilisé une méthode dite « Transmission Line Modeling (TLM) ». Elle est intéressante par rapport à la méthode quatre points généralement employée, car elle dissocie la résistance de contact et les résistances dans le plan.

KN-02-86

Apports récents de la spectroscopie Raman dans le domaine des matériaux pour batteries au lithium et lithium-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-86

R. Baddour-Hadjean, J.P. Pereira-Ramos.

iCMPE/CNRS - Thiais (France).

Des résultats marquants obtenus sur des matériaux fonctionnant à 3V, 4V et 5V seront développés pour illustrer l'intérêt récent de la spectroscopie Raman dans le domaine des batteries au lithium et Li-ion¹. En effet, la spectroscopie Raman permet d'explorer à l'échelle de la liaison chimique les changements structuraux induits par la réaction électrochimique. Des informations originales sont alors accessibles, qui enrichissent la connaissance des relations structure-propriétés des matériaux d'électrode, essentielles à l'identification des facteurs qui affectent leurs performances électrochimiques.

- L'application de la spectroscopie Raman comme sonde structurale en fonctionnement de matériaux d'intercalation du lithium en configuration réelle a été démontrée, avec à la clé l'établissement du diagramme de phases réseau hôte/taux de Li. Cette approche a permis notamment d'identifier les différentes phases lithiées produites au cours de la décharge de V_2O_5 et de mettre en évidence un effet nanométrique dans le cas du film mince^{2,3}.

- L'analyse par spectroscopie Raman s'est révélée très pertinente pour caractériser les films minces de $LiCoO_2$ préparés par pulvérisation cathodique⁴. L'identification quantitative des différentes phases présentes dans ces films a été permise en fonction d'une combinaison de paramètres de dépôts, ce qui est remarquablement efficace pour garantir la qualité d'un dépôt. Les films les plus performants à l'heure actuelle ont été obtenus.

- Enfin, l'étude de $LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O_4$, composé cubique particulièrement performant fonctionnant à 5V, a mis en évidence une grande variabilité de l'empreinte Raman au cours de la charge, qui permet le suivi quantitatif des différents états d'oxydation du nickel. Ce résultat, nouveau et original dans le domaine de la spectroscopie vibrationnelle, est d'une grande portée dans le domaine des matériaux pour batteries Li-ion. Cette approche a trouvé une application unique pour suivre et estimer le phénomène d'autodécharge de ce matériau cathodique.

References

1. R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, Chem. Rev. 110 (2010) 1278.
2. R. Baddour-Hadjean, C. Navone, J.P. Pereira-Ramos, Electrochim. Acta 54 (2009) 6674.
3. R. Baddour-Hadjean, A. Marzouk and J. P. Pereira-Ramos, J. Raman Spectroc. 43 (2012) 153
4. S. Tintignac, R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, R. Salot Electrochim. Acta 60 (2012) 121, J. Power Sources 245 (2014) 76
5. Y. Dridi, Thèse de doctorat de l'Université Paris Est Créteil (2012).

AF-02-90

Membranes Innovantes pour la Séparation de l'Hydrogène

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-90

V. Rouessac ¹, M. Haacké ¹, R. Coustel ¹, P. Pullumbi ², M. Basin ², S. Roualdès ¹, A. Julbe ¹, C. Charmette ¹, T. Lagarde ³, C. Pupier ⁴, E. Louradour ⁵.

¹CNRS-IEM - Montpellier (France), ²Air Liquide - Jouy-En-Josas (France), ³HEF R&D - Boréal Plasmas - Le Pont De Claix (France), ⁴IREIS HEF Groupe - Andrézieux-Bouthéon (France), ⁵CTI SA - Salindres (France).

Le projet MISHY (2010-2014) a pour objectif le développement de membranes de carbonitride de silicium permselectives à l'hydrogène obtenues par CVD assisté par plasma micro-ondes (MO-PECVD).

Le consortium de ce projet est composé d'Air Liquide, coordinateur du projet, leader mondial des gaz industriels, d'IREIS HEF groupe spécialisé dans le traitement de surface par PVD et PECVD, de CTI, PME produisant des les céramiques industrielles en particulier pour les applications de traitement des gaz, et de l'IEM, Institut Européen des Membranes, qui a mené les premières études prospectives sur ce type de membrane [1].

Au cours de ce projet, différentes tâches ont été réalisées :

- conception et mise au point de supports tubulaires céramiques à porosité asymétrique ;
- conception et réalisation d'un réacteur de laboratoire permettant de déposer une couche mince par PECVD sur un support tubulaire mésoporeux ;
- transfert des résultats précédemment obtenus sur des membranes laboratoires par PECVD à basse fréquence (BF) ;
- modélisation microstructurale et relation propriété-structure des dépôts BF-PECVD [2] ;
- optimisation des paramètres MO-PECVD (température du support, proportion des gaz réactifs, puissance électrique) pour obtenir une membrane a-SiCN:H permselective à l'hydrogène à l'échelle laboratoire ;
- transfert à l'échelle industrielle dans un réacteur pré-industriel MO-PECVD ;
- conception et réalisation d'un module membranaire multi tubes ;
- intégration de ces membranes dans une unité de production de H₂ par vaporeformage du méthane et évaluation des gains potentiels.

- [1] W. Kafrouni, V. Rouessac, A. Julbe, J. Durand, *J. Membr. Sci.* 329 (2009) 130–137.
- [2] R. Coustel, M. Haacké, V. Rouessac, J. Durand, M. Drobek, A. Julbe, *Microporous Mesoporous Mat.* 191 (2014) 97-102.

CM-02-95

Etude cinétique de l'hydrolyse de l'hydrure de lithium

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-95

J. Guichard ¹, E. Sciora ², F. Bouyer ², F. Bernard ², H. Lecoq ³, J.P. Bellat ².

¹CEA valduc/Université de Bourgogne - Dijon (France), ²Université de Bourgogne - Dijon (France), ³CEA valduc - Is-Sur-Tille (France).

L'hydrure de lithium, LiH, et ses dérivés sont des matériaux très attractifs dans le domaine des nouvelles technologies pour l'énergie telles que la fusion contrôlée et la filière hydrogène pour les piles à combustible. LiH apparaît comme un candidat potentiel pour le stockage de l'hydrogène. Avec une capacité volumique de $2000 \text{ cm}^3_{\text{TPN}} \text{ d'H}_2 \cdot \text{cm}^{-3}$, une faible masse volumique ($0,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) et une décomposition ne nécessitant pas d'activation thermique, il est particulièrement attractif pour les applications mobiles de petite taille.

Cependant, LiH est extrêmement hygroscopique et réagit violemment avec l'eau en dégageant de l'hydrogène et de la chaleur. Afin de prévenir tout risque d'inflammation, il doit donc être manipulé en boîte à gants, sous atmosphère "contrôlée" (atmosphère sèche et gaz inerte).

Dans de précédents travaux (thèse de C. Maupoix ^[1]), la cinétique d'hydrolyse de LiH a été étudiée dans une gamme de pressions de vapeur d'eau allant de 0,05 à 1 hPa. Il a été montré que l'étape limitante de l'hydrolyse est la réaction entre LiH et H₂O. En se basant sur le modèle cinétique du cœur rétrécissant, une loi cinétique en fonction de la pression de vapeur d'eau a été établie en bon accord avec l'expérience. Cependant, pour des pressions inférieures à 0,1 hPa, le modèle diffère des valeurs expérimentales. Dans ce cas, la réaction chimique n'est peut-être plus l'étape limitante. C'est dans cette perspective que s'inscrivent ces travaux.

Afin de déterminer le mécanisme et la cinétique d'hydrolyse de LiH à très faible pression, deux montages expérimentaux ont été conçus pour réaliser des expériences dans une gamme de pressions de vapeur d'eau étendue (de 10^{-4} hPa à 5 hPa). Le premier montage permet de suivre l'hydrolyse par manométrie en imposant à LiH une quantité de vapeur d'eau finie. Le second permet le suivi de l'hydrolyse de LiH par manométrie couplée à la calorimétrie différentielle. LiH est soumis à une pression de vapeur d'eau constante pendant toute la durée de l'expérience. Par mesure de la pression totale, l'avancement de la réaction d'hydrolyse est déterminé.

Les résultats obtenus par le biais de ces deux montages montrent que pour des pressions inférieures à 0,2 hPa, l'hydrolyse de LiH conduit à la formation de Li_2O . En utilisant le modèle du cœur rétrécissant, il est démontré que la vitesse de la réaction est dans ce cas limitée par la diffusion de H_2O à travers la couche de Li_2O .

[1] C. Maupoix, Thèse de l'Université de Bourgogne. (2009)

AF-02-131

Etude de l'évolution des propriétés électriques et thermiques de la PANI en milieux agressifs

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-131

Y. Hattab ¹, N. Benharrats ².

¹université de chlef - Oran (Algérie), ²université d'Oran - Oran (Algérie).

L'objectif visé est l'étude du comportement thermique et électrique des PANI en milieu fortement acide et fortement basique et la détermination des paramètres optimaux de synthèse.

Il s'agit de suivi de l'évolution de la conductivité électrique de la Polyaniline (PANI) en fonction du temps pour des échantillons vieillis dans des solutions fortement basique KOH et NaOH (9M) et fortement acides HCl et H₂SO₄ (5M) à différentes températures (ambiante et 80°C). Des fractions de produits seront prélevées régulièrement et caractérisés par FTIR, UV/visible, AFM et MEB. La conductivité sera suivie par la méthode des 4 pointes.

L'étude sera complétée par l'évaluation de la stabilité thermique de la PANI (DSC, ATD-ATG).

Les stabilités thermiques et électriques permettront de déterminer les domaines d'applications possibles des PANI en milieu corrosif soit comme suspension dans les peintures soit des piles.

AF-02-137

Elaboration and characterization of a Clay hybrid ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ -LiCl) as a solid electrolyte for Lithium ion battery.

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-137

N. Jaafar, A. Ben Haj Amara, H. Ben Rhaiem.

UR05/13-0;1PMLNMH - Bizerte (Tunisie).

Hybrid Nacrite-LiCl was synthesized from a tunisian nacrite and labeled $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{-LiCl}]$. This complex was functionalized in presence of acetone at room temperature. The intercalation of Li^+ cations within the interlayer space of nacrite influences both structural and electrical properties. XRD analysis allowed us to determine the structural parameters of the intercalated entities in the interlamellar space and their position along the normal of the layers. The basal spacing values increase from 7.2 Å to 11.43 Å. Moreover, Infrared Spectroscopy (IR) indicates interactions between nacrite functional surface groups, intercalated ions and water molecules due to hydrogen bonds formed between the hydrated salt and the inner-surface hydroxyls. The electrical properties of nacrite-LiCl were also investigated by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The experiments were performed within a large frequency range (10 Hz –13 MHz) and temperature (from ambient until 873K) including the phase transition temperature. The dc conductivity evolution is consistent with the universal Arrhenius law. The dc conductivity values vary from $28.6 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ at 508 K to $11.5 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ at 873 K. The activation energy ($E_a(\text{dc})$) is equal to 0.84 eV for temperatures between 508 and 668°K and to 0.82 eV in the temperature range (673-873K). This indicates that nacrite-LiCl behaves as a super-ionic conductor at high temperatures. A similar behavior is denoted at high frequency (1MHz) for the ac conductivity. The activation energy ($E_a(\text{ac})$) was found to be equal to 0.51 eV in the temperature range (508-668K) and 0.71 eV in the temperature range (673-873K). Thus, the ionic conduction mechanism proposed is related to the Li^+ cations mobility thermally activated. This phenomenon is consistent with the hopping model. The dielectric permittivity) decreases whereas the dielectric losses increases with increasing temperature. The thermogravimetric and the differential thermal analyses (TG/DTA) show, that the hybrid thermal decomposition is reasonably consistent with the ionic conductivity measurements. We conclude that the hybridization of nacrite by incorporation of Li^+ ions, results in a considerable enhancement of the electrochemical properties of the obtained hybrid. Finally, this innovative nacrite-LiCl hybrid exhibits high ionic conductivity at high temperature and low cost compound, thus, it can be used as a solid electrolyte for Li-ion batteries.

CM-02-148

Propriétés thermoélectriques du matériau ZnSb : intérêt d'une distribution bimodale de grains.

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-148

R. Pothin ¹, R.M. Ayrat ², F. Rouessac ¹, P. Jund ¹.

¹UM2 - Montpellier (France), ²CNRS - Montpellier (France).

Les modules thermoélectriques, formés par la jonction de deux matériaux thermoélectriques de type p et n, constituent des générateurs convertissant directement la chaleur en électricité. L'efficacité de ce procédé à une température T donnée, est estimée par le facteur de mérite

sans dimension ZT . L'objectif de cette étude est de synthétiser, caractériser et mettre en forme des matériaux thermoélectriques dans la gamme de températures 300-500°C, ceci dans le cadre d'une collaboration industrielle avec Total/Hutchinson.

Dans cette gamme de températures, un des meilleurs candidats est le matériau ZnSb. Celui-ci a suscité peu de recherches jusqu'à présent dû essentiellement à une valeur de conductivité thermique élevée ($\kappa = 1,6 \text{ W/m/K}$) par rapport à celle de Zn_4Sb_3 ($\kappa = 0,64 \text{ W/m/K}$).

Des études récentes ont montré qu'une distribution bimodale de poudres permettait à la fois d'augmenter le pouvoir de Seebeck et de diminuer la conductivité thermique pour une augmentation globale du facteur de mérite. En effet, la présence de particules de taille nanométrique dans le mélange doit conduire à une augmentation du facteur de puissance ($S^2\sigma$) :

la valeur du coefficient de Seebeck au carré dans cette valeur du facteur de puissance compensant largement la diminution de la conductivité électrique) et à une diminution de la conductivité thermique globale.

Cette présentation a pour objectif de décrire les conditions de synthèse des poudres de ZnSb pures de taille micrométrique obtenues par solidification classique. Cette méthode inclut une étape de fusion de l'alliage suivie d'une trempe et d'un recuit. Le lingot ainsi obtenu est broyé et tamisé pour obtenir une répartition homogène de la granulométrie. Les poudres de taille nanométriques sont obtenues par mécanosynthèse. Les caractérisations chimiques et microstructurales sont réalisées par diffraction des RX, microscopie électronique à balayage et

analyse calorimétrique différentielle. Le conditionnement de ces poudres pour obtenir une répartition bimodale sera décrit. Le mélange ainsi constitué est densifié par SPS (Spark Plasma Sintering) avant d'être caractérisé d'un point de vue thermoélectrique et comparé aux caractéristiques de ZnSb pur.

CM-02-177

Design de matériaux composites à base de carbones poreux fonctionnalisés par des nanoparticules de métaux de transition: vers des applications pour le stockage d'hydrogène

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-177

C. Lebouin, G. Shukla, D. Fernand, B. Kuchta, P. Llewellyn, V. Hornebecq.

LABORATOIRE MADIREL, UMR 7246, Aix-Marseille Université-CNRS - Marseille (France).

Dans le contexte énergétique actuel, l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie alimentant une pile à combustible tient une place importante dans les solutions mises en œuvre pour palier l'épuisement des ressources fossiles. Dès lors, la problématique d'un stockage performant de l'hydrogène est primordiale pour la mise en œuvre de tels systèmes. Plusieurs stratégies sont possibles : la compression du gaz à haute pression, son insertion dans des alliages métalliques de terres rares ou son adsorption sur des matériaux à grandes aires spécifiques. C'est dans ce contexte de l'adsorption que se situe cette étude. Le choix du système de départ a été guidé par plusieurs critères : l'adsorbant doit notamment être le plus léger possible et posséder une grande aire spécifique. De plus, il doit développer avec l'hydrogène des interactions permettant une adsorption spécifique importante et une désorption peu coûteuse énergétiquement. Ainsi, l'incorporation au sein de matrices de carbones poreux de nanoparticules de métaux de transition (Ni, Fe) devrait permettre d'élaborer un matériau répondant aux critères précédents. La première étape de ce travail concerne donc la synthèse des matériaux composites. Partant d'une matrice de carbone préalablement synthétisée, des nanoparticules métalliques ont été incorporés par voie électrochimique ou par voie chimique en phase liquide et gazeuse en utilisant deux types de précurseurs: des sels de métaux et des complexes organométalliques (ces derniers étant de nature à produire des particules de petites tailles - ~ 2 nm -). Une importante étape de caractérisation a également été réalisée afin d'étudier les propriétés texturales et la chimie de surface des matériaux ainsi que les caractéristiques des particules incorporées. Dans une troisième étape, les propriétés d'adsorption de H_2 sur ces matériaux ont été étudiées en couplant la manométrie d'adsorption et la microcalorimétrie, permettant de déterminer les isothermes et les enthalpies d'adsorption. Parallèlement, une étude théorique de l'adsorption de H_2 sur ces matériaux a été menée. Elle comprend la modélisation des isothermes d'adsorption et le calcul des énergies d'interaction en

utilisant principalement la méthode DFT. Enfin, l'étude de l'influence des paramètres de synthèse sur les caractéristiques des matériaux et sur les propriétés d'adsorption a été réalisée. Elle met en exergue les degrés de liberté qui conduisent à une fonctionnalité optimisée.

CM-02-186

L'apport des calculs *ab initio* dans le développement de nouveaux matériaux thermoélectriques

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-186

P. Jund, K. Niedziolka, A. Berche, P. Hermet.

UM2-ICGM - Montpellier (France).

L'adaptation de matériaux thermoélectriques à des applications industrielles exige de concevoir des matériaux relativement complexes. La recherche et l'optimisation de ces matériaux exige non seulement d'avoir une connaissance approfondie de leur propriétés thermoélectriques, mais aussi d'autres propriétés physiques telles que leur stabilité mécanique et thermodynamique souvent liée à la présence de défauts structuraux .

Expérimentalement l'étude de ces propriétés ne peut souvent pas être effectuée de manière exhaustive et est parfois difficile à aborder en particulier concernant les défauts. C'est là que les calculs *ab initio* peuvent être d'une aide précieuse en particulier en permettant de sélectionner les meilleurs matériaux *in silico* avant de passer à l'étape de synthèse.

Dans cette présentation, nous allons illustrer l'apport des calculs premiers principes sur trois aspects et pour trois matériaux thermoélectriques différents :

- l'influence des défauts / dopants sur les propriétés thermoélectriques de **ZnSb** ¹
- la stabilité des phases dans les siliciures de manganèse (**HMS**) ²
- les propriétés mécaniques et thermiques des composés de type semi-Heusler et Heusler **Ni-Ti-Sn** ³

¹ P. Jund *et al.*, *Physical Review B*, 85, 224105 (2012)

² A. Berche *et al.*, *Intermetallics*, 47, 23-30 (2014)

³ P. Hermet *et al.*, *RSC Advances*, 3, 22176-22184 (2013)

CM-02-210

Encres à base de MnO₂ pour la fabrication d'électrodes pour supercondensateurs

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-210

L. Coustan, F. Favier.

Institut Charles Gerhardt Montpellier UMR 5235 CNRS, Université Montpellier 2 - Montpellier (France).

Toujours plus petits et performants, les dispositifs technologiques évoluent de telle manière que la distance entre l'utilisateur et l'électronique devient la plus étroite possible jusqu'à leur intégration dans les vêtements. A cet effet, les dispositifs d'alimentation électrique mais aussi de stockage d'énergie tendent à être de plus en plus petits et légers. En complément de leur densité de puissance et d'énergie, d'autres caractéristiques sont nécessaires à l'intégration de ces dispositifs dans le textile : légèreté, épaisseur, sécurité, étanchéité, flexibilité, et biocompatibilité. Au regard de toutes ces spécifications, l'intégration de dispositifs de stockage tels que des batteries Li-ion ou des supercondensateurs dans les vêtements représente un pari difficile mais percutant.

Les supercondensateurs à base de matériaux d'électrodes en oxydes métalliques pseudo-capacitifs, utilisables en milieu aqueux et neutre semblent être les mieux ajustés aux conditions requises pour cet usage. Cette étude s'inscrit donc dans cette thématique, le développement d'électrodes pour supercondensateurs à partir de dépôt de MnO₂ sur des collecteurs de courant flexibles. Pour ce faire, plusieurs approches sont envisageables et ont déjà été étudiées pour la fabrication de supercondensateurs flexibles, notamment en permettant l'obtention d'un dispositif flexible dont les assemblages collecteurs de courant/matériaux électro-actifs conserveraient leur intégrité mécanique et électrochimique, même sous contraintes. Plusieurs techniques comme l'électrodépôt, le spin-coating, le spray ou l'impression permettent le dépôt de matière sur des collecteurs flexibles [1]. Des tensio-actifs comme le dodécyl sulfate de sodium (SDS), le Triton X100 ou l'acide caféique ont été utilisés dans plusieurs études et ont permis l'obtention de suspension de particules de MnO₂ aux propriétés nécessaires pour la fabrication d'électrodes homogènes et performantes grâce à ces techniques de dépôt.

Afin d'augmenter les propriétés rhéologiques d'encres préparées pour la fabrication d'électrodes, nous avons considéré l'emploi de ces différents tensio-actifs ajoutés au cours de la synthèse de particules de MnO₂. Cette étude est donc ciblée sur l'impact de ces trois surfactants utilisés pendant la synthèse de MnO₂, sur les propriétés électrochimiques des poudres ainsi obtenues.

[1] J. Keskinen, E. Sivonen, S. Jussila, M. Bergelin, M. Johansson, A. Vaari, M. Smolander, *Electrochimica Acta* 85 (2012) 302-306

AF-02-213

Electronic and thermoelectric properties of complex double perovskite Ba₂CoMoO₆

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-213

M. Sahnoun ¹, O. Sahnoun ², M. Driz ³, C. Daul ⁴.

¹Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et Modélisation Mathématique (LPQ3M), University of Mascara, Algeria - Mascara (Algérie), ²Laboratoire de Sciences des Matériaux (LSM), University of Sidi Bel Abbès, Algeria - Mascara (Algérie), ³Laboratoire de Sciences des Matériaux (LSM), University of Sidi Bel Abbès, Algeria - Sidi Bel Abbès (Algérie), ⁴Department of Chemistry, University of Fribourg, Switzerland - Fribourg (Switzerland).

The structural and electronic properties of pure double perovskite Ba₂CoMoO₆ has been calculated with the full potential linearized augmented plane wave (FPLAPW) method. Calculations of spin polarization for this compound show the ground state ferromagnetic configuration with half-metallic nature which is consistent with experimental observation. Based on the electronic results, the temperature dependence of the thermoelectric properties of Ba₂CoMoO₆ was investigated in temperature range from 200 to 1100 K. The Seebeck coefficient, S, of Ba₂CoMoO₆ gives n-type semiconducting in the whole temperature range, indicating the highest value of figure of merit ZT at 200K.

CI-02-214

Matériaux nanostructurés pour le stockage capacitif : les supercondensateurs.

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CI-02-214

P. Patrice Simon.

Université Paul Sabatier, CIRIMAT UMR 5085, RS2E, CNRS 3104 - Toulouse (France).

Le stockage de l'énergie est un enjeu stratégique, que ce soit pour le stockage des énergies renouvelables ou encore pour limiter l'émission de gaz à effet de serre dans les transports (voiture hybrides ou électriques, bus, trams...). La diversité des besoins fait que la solution ne sera pas unique mais fera appel à différentes technologies, dont le stockage électrochimique.

Si des efforts conséquents ont abouti à la réalisation d'accumulateurs performants tels que les batteries Li-ion, un autre type de système est aujourd'hui en plein développement : ce sont les supercondensateurs. Les supercondensateurs peuvent délivrer ou absorber des pics de puissance sur des durées de plusieurs secondes, ce qui en fait des systèmes complémentaires et parfois même alternatifs) aux batteries dans de nombreuses applications [1]. Ils stockent les charges par adsorption des ions dans les pores de carbones de grande surface spécifique ou par réaction rédox de surface. Le développement de ces systèmes connaît aujourd'hui un essor important.

Dans cet exposé, nous montrerons comment le contrôle de la structure de matériaux (carbones ou oxydes métalliques par exemple) peut améliorer de façon drastique les performances électrochimiques [2-4]. En particulier, ces travaux ont permis de mettre en évidence un effet important du confinement des ions dans les carbones poreux, qui ont conduit à proposer de nouveaux modèles pour la charge de la double couche électrochimique dans les pores sub-nanométriques.

References

[1] J. Chmiola et al. Science, 313, 1760-1763 (2006).

[2] V. Augustyn et al., Nature Materials 6 (2013) 518-522.

[3] W.-Y. Tsai et al., Nano Energy 2 (2013) 403-411

[4] W.-Y. Tsai et al. JACS (2014, in press)

KN-02-218


APPORT DES CALCULS AB INITIO À LA COMPRÉHENSION DE LA DYNAMIQUE VIBRATIONNELLE ET DES TRANSITIONS DE PHASES DE V2O5


02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-218

M.B. Smirnov ¹, R. Baddour-Hadjean ², V.Y. Kazimirov ³, K.S. Smirnov ⁴, J.P. Pereira-Ramos ².

¹Fock Institute of Physics, Université de St. Petersburg - 198904 Saint Petersburg (Russie, fédération de), ²Institut de Chimie et Matériaux Paris-Est, GESMAT, UMR 7182 CNRS et Université Paris-Est - 94320 Thiais (France), ³Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research - 141980 Dubna (Russie, fédération de), ⁴Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, LASIR, UMR 8516 CNRS et Université Lille1 - 59655 Villeneuve D'ascq (France).

Les performances de -V₂O₅ comme matériau cathodique pour accumulateur au lithium sont étroitement liées aux particularités de leur structure lamellaire et aux modifications structurales induites lors des cycles de «charge-décharge». La spectroscopie de diffusion Raman est reconnue comme un outil puissants pour l'étude de la structure à courte et moyenne portée et la caractérisation de la force des liaisons chimiques dans les oxydes. Le pentoxyde de vanadium constitue un modèle sans équivalent pour explorer et comprendre les corrélations «structure-spectre vibrationnel-électrochimie».

Nous présenterons dans cette contribution les résultats d'étude de la structure et de la dynamique vibrationnelle de formes polymorphes de V₂O₅ vierges de lithium () par calculs DFT *ab initio*. Les résultats des modélisations sont confrontés aux données obtenues par spectroscopie Raman et permettent :

- de fournir pour la première fois des attributions univoques des spectres Raman et de révéler des signatures spectrales des unités structurales de chacune des formes polymorphes à partir de la comparaison de leur spectre théorique et expérimental [1,2]. L'attribution fiable de signatures spectrales à des modes vibrationnels permet d'envisager l'utilisation de cette technique pour l'analyse rapide et non destructive de ces matériaux en dispositif *in situ*.

- de proposer un modèle atomique de la transition de phase V_2O_5 basé sur deux hypothèses : une déstabilisation de la structure de V_2O_5 par la pression externe et un glissement des couches de V_2O_5 induit par mouvement thermique [3]. Les calculs ont donné l'énergie d'activation de la transition en bon accord avec la valeur expérimentale. Ainsi, on démontre de façon originale dans le cas d'un oxyde qu'un mécanisme de transition sous pression peut être décrit à partir de glissements de feuillets.

Les résultats obtenus sur ces formes polymorphes de V_2O_5 ouvrent la voie à la caractérisation par spectroscopie Raman des structures impliquées dans le fonctionnement électrochimique de ces matériaux.

References

- [1] R. Baddour-Hadjean, M.B. Smirnov, K.S. Smirnov, V. Yu Kazimirov, J.M. Gallardo-Amores, U. Amador, M.E. Arroyo-de Dompablo, J. P. Pereira-Ramos, *Inorg. Chem.*, 51 (2012) 3194
- [2] M. B. Smirnov, R. Baddour-Hadjean, V. Y. Kazimirov, K. S. Smirnov, J. P. Pereira-Ramos, *J. Phys. Chem. Lett.*, submitted
- [3] M. B. Smirnov, V. Y. Kazimirov, R. Baddour-Hadjean, K. S. Smirnov, J. P. Pereira-Ramos, *J. Phys. Chem. Solids*, 75 (2014) 115

CM-02-229

Nouvelles électrodes pour batteries Na-ion à base d'intermétalliques: Performances et Mécanisme électrochimique

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-229

A. Darwiche¹, M.T. Sougrati², J. Fullenwarth³, B. Fraisse³, B. Donnadiou³, L. Stievano², L. Monconduit².

¹ICG-AIME, RS2E - Montpellier (France), ²CG-AIME, RS2E, ALISTORE-ERI - Montpellier (France), ³ICG-AIME - Montpellier (France).

Les systèmes de stockage à base de Na fonctionnant à température ambiante ont subi un regain d'intérêt considérable depuis 2012. La recherche sur les matériaux d'électrodes négatives est encore très limitée et se concentre sur les « hard-carbones » dont les meilleures capacités avoisinent les 300 mAh/g.[1, 2] L'augmentation de rayon ionique de Na⁺ par rapport au Li⁺ limite les réactions d'insertion et affectent également les réactions de conversion ou d'alliages du fait d'une expansion massive lors de la réaction avec Na. Pourtant les performances en termes de capacité (de 600 à 1000 mAh/g) et cyclabilité (plusieurs centaines de cycles) obtenues récemment avec des phases intermétalliques et phosphures de métaux de transition montrent que ces composés sont très prometteurs comme électrodes négatives pour batteries Na-ion.[3-8] Mettant à profit notre connaissance des électrodes à base d'éléments post-transitionnels, nous étudions les performances et les mécanismes de ces phases dans des batteries Na, et les mécanismes électrochimiques qui ont pu être déduits de ces premières études montrent la formation de phases intermédiaires tout aussi inattendues que les bonnes performances associées. Cette communication sera focalisée sur les électrodes à base d'antimoine et de phosphures (NiP₃). Les performances électrochimiques vis-à-vis de Na ainsi que les mécanismes électrochimiques mis en jeu seront détaillés. Une étude comparative versus Na et Li sera aussi présentée, montrant que les mécanismes de ces électrodes dans les batteries Li ne sont pas toujours transposables à ceux rencontrés dans les batteries Na.

Référence :

1. S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, K. Fujiwara, Adv. Funct. Mater., 21 (2011) 3859
2. A. Ponrouch, A.R. Goñi, M. Rosa Palacín, Electrochem. Comm., 27 (2013) 85
3. L. Xiao, Y. Cao, J. Xiao, W. Wang, L. Kovarik, Z. Nie, J. Liu, Chem. Commun., 48 (2012) 3321
4. J. Qian, Y. Chen, L. Wu, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, Chem. Commun., 48 (2012) 7070

5. S. Komaba, Y. Matsuura, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, S. Kuze, *Electrochem. Comm.*, 21 (2012) 65
6. A. Darwiche, C. Marino, M.T. Sougrati, B. Fraise, L. Stievano, L. Monconduit, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 20805
7. A. Darwiche, M. T. Sougrati, B. Fraise, L. Stievano, L. Monconduit *Electrochem. Comm.*, (2013) 18–21
8. J.Fullenwarth, A. Darwiche, A. Soares, B. Donnadieu, L. Monconduit *J. Mat. Chem.* (2013), 2, 7, 2014, 1993–2428

AF-02-231

Etude de suspensions de graphite utilisées dans les électrodes négatives de batteries Li-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-231

S. Lorant ¹, J. Salomon ², M. Cerbelaud ³, B. Lestriez ³, M. Chami ², S. Jouanneau ², D. Guyomard ³.

¹Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) ; Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) - Grenoble, Nantes (France), ²Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) - Grenoble (France), ³Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) ; Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E) - Nantes (France).

Le graphite est communément employé comme matériau d'électrodes négatives pour batteries au lithium de part ses propriétés d'intercalation et de désintercalation du lithium, de son bas potentiel vis-à-vis du couple Li^+/Li^0 , de sa faible expansion volumique, de son excellente stabilité au cours du cyclage électrochimique et de son faible coût.

Ces électrodes sont généralement mises en forme par le procédé d'enduction, qui consiste à déposer sur un collecteur de courant une épaisseur contrôlée d'une suspension composée de matériau actif (ici le graphite) et de liants. Les études électrochimiques montrent que les performances des batteries dépendent de la structure des électrodes qui est liée au comportement des suspensions utilisées dans les procédés de mise en forme. Il est donc important de bien comprendre le comportement de ces suspensions pour essayer d'améliorer les performances électrochimiques finales de la batterie.

Dans la société actuelle, un procédé de fabrication respectueux de l'environnement a de plus en plus d'intérêt et est de plus en plus recherché par les industriels. Dans cette étude, nous nous intéressons ainsi à des suspensions aqueuses de graphite, où la Carboxyméthylcellulose (CMC) sert de polymère liant qui permet à la fois de contrôler la viscosité de la suspension, de maintenir les propriétés d'écoulement appropriées et de limiter la sédimentation des particules de graphite.

Cette étude vise à comprendre comment le graphite se disperse dans une solution de CMC lors de la préparation de la suspension. Pour cela, nous analysons le comportement des

suspensions en associant des techniques « originales » telles que la spectroscopie d'impédance sur les suspensions, des observations en microscopie électronique à balayage après lyophilisation des suspensions en complément à des techniques plus classiques comme la rhéologie et la sédimentation. L'ensemble de ces méthodes de caractérisation, nous a permis de comprendre l'influence de la concentration de la CMC et les effets du temps de dispersion du graphite sur la suspension.

KN-02-237

Systeme innovant de generation thermoélectrique à base de polymères

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-237

Y. Contie ¹, N. Massonnet ¹, O. Jaudouin ¹, A. Carella ¹, R. Demadrille ², P. Rannou ², J.P. Simonato ¹.

¹CEA / DRT / LITEN / DTNM / SEN / LSIN - Grenoble (France), ²CEA / DSM / INAC / SPrAM / LEMOH - Grenoble (France).

Le constat, selon lequel environ 60 % de l'énergie utilisée sont perdus sous forme de chaleur, a conduit à des recherches ayant pour but de trouver des technologies efficaces de conversion énergétique. En ce sens, les générateurs thermoélectriques permettant de transformer un flux de chaleur en électricité grâce à l'effet Seebeck sont intéressants (fig 1).

Récemment, les recherches se sont concentrées sur les matériaux organiques et hybrides fonctionnant à basse température (40-200°C), constituant donc une alternative prometteuse au matériau toxique et cher qu'est le Bi₂Te₃.

Le matériau *p* utilisé est le PEDOT : PSS qui présente l'avantage d'avoir une haute conductivité électrique ainsi qu'une faible conductivité thermique. [i]

Le matériau *n* est un polymère de coordination composé de Nickel complexé par des ligands de type éthylènetétrathiolate.[ii]

Un module thermoélectrique, combinant ces deux matériaux (fig. 2), a pu être assemblé prouvant ainsi le concept de récupération d'énergie thermique à température ambiante en utilisant des matériaux abondants et éco-compatibles.

[i] Massonnet, N.; Carella, A.; Jaudouin, O.; Rannou, P.; Laval, G.; Celle, C.; Simonato, J.-P. J. Mater. Chem. C 2014, 2, 1278.

[ii] Sun, Y.; Sheng, P.; Di, C.; Jiao, F.; Xu, W.; Qiu, D.; Zhu, D. Adv. Mater. 2012, 24, 932

AF-02-241

« Ionobrid »: ionogel hybride organique-inorganique modulable

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-241

A. Guyomard-Lack ¹, J. Abusleme ², P. Soudan ¹, B. Lestriez ¹, D. Guyomard ¹, J. Le Bideau ¹.

¹Institut des Matériaux Jean Rouxel – CNRS - Université de Nantes - Nantes (France),

²Solvay Speciality Polymers - Bollate (Italie).

Des propriétés remarquables de liquides ioniques (LI) comme leur haute conductivité, leur inflammabilité rare, leur bonne stabilité chimique et thermique, leur pression de vapeur négligeable, leurs donnent des perspectives intéressantes en sciences des matériaux. De plus, ils peuvent être mis sous forme de solides tout en conservant leurs propriétés avantageuses de l'état liquide. Nos travaux s'intéressent donc à les immobiliser au sein de diverses matrices, de caractéristiques choisies, afin d'élaborer des ionogels: nous présentons ici un matériau alliant remarquablement de bonnes caractéristiques de solide avec de bonnes caractéristiques de liquide.

La synthèse et les propriétés du nouvel électrolyte solide sera détaillée; il est obtenu par immobilisation d'un LI au sein d'une matrice hybride organique-inorganique. Cette synthèse s'effectue par une solubilisation d'un polymère, spécifiquement un copolymère PVDF-co-HEA, d'un alcoxysilane et d'un liquide ionique, suivi par une polycondensation in situ des siloxanes. Cet électrolyte solide présente d'excellentes propriétés : i) une haute conductivité ionique, de l'ordre de celle du liquide ionique initial; ii) une excellente transparence dans une large gamme spectrale, de l'UV à l'IR; iii) de bonnes propriétés mécaniques (Figure ci-dessous). Toutes ces propriétés sont modulables en adaptant la composition du ionogel hybride. Un exemple d'application de ce matériau en batterie lithium sera aussi présenté.

CM-02-244

Ionogel nanocomposite à base de biopolymère: électrolyte solide biosourcé à haute performance

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-244

A. Guyomard-Lack, N. Buchtova, J. Le Bideau.

Institut des Matériaux Jean Rouxel – CNRS - Université de Nantes - Nantes (France).

Des propriétés remarquables de liquides ioniques (LI) comme leur haute conductivité, leur inflammabilité rare, leur bonne stabilité chimique et thermique, leur pression de vapeur négligeable, leur donnent des perspectives intéressantes en sciences des matériaux. Ils peuvent être mis sous forme de solides appelés ionogels, tout en conservant leurs propriétés avantageuses de l'état liquide. Entre autres, nous élaborons des ionogels à bases d'une matrice polysaccharidique réticulée et d'un liquide ionique hydrophobe, lequel offre pour des applications batteries lithium, une alternative aux électrolytes polymères basés sur la pétrochimie.

Dans cet exposé nous présenterons une nouvelle forme de ionogel basée sur un dérivé cellulosique fonctionnalisé avec des groupements siloxanes pendants qui peuvent réticuler par processus sol-gel, créant ainsi des ponts entre les chaînes de biopolymère. La polycondensation initiale a lieu en milieu aqueux, puis des échanges successifs eau / LI hydrophile, puis LI hydrophile / LI hydrophobe sont réalisés (Figure ci-dessous). Cependant, même si ce protocole permet d'aboutir à un liquide ionique hydrophobe confiné dans un réseau hôte hydrophile, ce réseau s'effondre s'il n'est pas renforcé par des nanofibres de silice (NFs). Ce ionogel possède une bonne stabilité thermique ; on obtient une bonne conductivité ionique, similaire à celle du liquide ionique non confiné, qui peut être considérablement améliorée par l'ajout de 4 wt% de NFs dans l'hydrogel de départ. La conductivité d'un ionogel avec 4 wt% de NFs atteint 4.5 mS.cm^{-1} à température ambiante, ce qui est supérieur à la conductivité ionique du liquide ionique non confiné (2.8 mS.cm^{-1}). De plus, ce ionogel de biopolymère peut être utilisé en tant qu'électrolyte solide durable (réseau hôte issu de ressources renouvelables) en batterie lithium et montre même d'excellentes performances.

AF-02-246

Matériaux thermoélectriques organiques pour le développement de capteurs de flux flexibles

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-246

Y. Contie¹, N. Massonnet¹, O. Jaudouin¹, A. Carella¹, P. Rannou², J.P. Simonato¹.

¹CEA / DRT / LITEN / DTNM / SEN / LSIN - Grenoble (France), ²CEA / DSM / INAC / SPrAM / LEMOH - Grenoble (France).

Ces dernières années, les recherches ayant pour but de trouver des technologies efficaces de conversion énergétique se sont intensifiées. En ce sens, les efforts sur le développement de matériaux thermoélectriques organiques et hybrides pouvant servir d'alternatives au matériau toxique et cher qu'est le Bi_2Te_3 se sont amplifiées.

Le PEDOT : PSS présente l'avantage d'avoir une haute conductivité électrique ainsi qu'une faible conductivité thermique mais également une grande flexibilité pour des couches minces. Une technique de dépôt compatible avec un large éventail de géométrie a été développée au laboratoire. Le pouvoir thermoélectrique a pu être amélioré en modifiant le degré d'oxydation du polymère (fig. 1). [i]

Un polymère de coordination de type n composé de Nickel complexé par des ligands de type éthylènetétrathiolate a pu être obtenu sous la forme d'une dispersion stable dans un liquide ionique. [ii]

Un capteur de flux 100 % organique présentant une bonne flexibilité ainsi que de bonnes propriétés thermoélectriques a pu être fabriqué (fig. 2).

[i] Massonnet, N.; Carella, A.; Jaudouin, O.; Rannou, P.; Laval, G.; Celle, C.; Simonato, J.-P. J. Mater. Chem. C 2014, 2, 1278.

[ii] Sun, Y.; Sheng, P.; Di, C.; Jiao, F.; Xu, W.; Qiu, D.; Zhu, D. Adv. Mater. 2012, 24, 932

CM-02-248

Propriétés Thermoélectriques hautes températures des composés tétraédrites $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{Te}_x\text{S}_{13}$

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-248

Y. Bouyrie, C. Candolfi, J. Tobola, P. Masschelein, A. Dauscher, B. Lenoir.

Institut Jean Lamour - Nancy (France).

Over the last years, an increasing number of studies were devoted to the identification of new efficient thermoelectric materials based on non-toxic and abundant elements. Sulfur-containing natural minerals such as sulfosalts belong to this class of materials. Tetrahedrites of general chemical formula $(\text{Ag,Cu,Fe})_{12}(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$ were recently shown to exhibit interesting thermoelectric properties. The rather complex cubic lattice results in very low thermal conductivity values ($0.3 - 0.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ at 300 K). Combined with high thermopower values, promising ZT values were reached in $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (1.0 at 673 K for $x = 0.5$).

In this study, we tried to optimize the thermoelectric properties of $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ via substitution of Te for Sb. The tetrahedrites $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{Te}_x\text{S}_{13}$ ($0 < x < 2$) were synthesized by using a conventional powder-metallurgy route with either pure elements or precursors. Bulk materials were prepared in sealed quartz tube under inert atmosphere at 723 K. The resulting ingots were annealed at lower temperature, grounded into fine powders and densified by spark plasma sintering. The thermal stability was probed by temperature-dependent powder X-ray diffraction and differential scanning calorimetry.

The thermoelectric properties, including thermopower, electrical resistivity and thermal conductivity were investigated between 300 and 723 K. The thermal conductivity was found to be independent of the Te concentration remaining as low as $0.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. The electrical resistivity and thermopower increase with x , a result consistent with a gradual shift from a metallic state ($x = 0.0$) towards a semiconducting behavior ($x = 2.0$) and with electronic band structure calculations. A maximum ZT of ~ 1.0 was obtained for $x = 1.0$ at 723 K.

CM-02-251

Propriétés thermoélectriques et microstructure de composites à base de verres de chalcogénures

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-251

J.B. Vaney ¹, C. Candolfi ¹, V. Ohorodniichuk ¹, A. Piarristeguy ², E.B. Lopes ³, A. Pradel ², B. Lenoir ¹.

¹Institut Jean Lamour - Nancy (France), ²Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France), ³Instituto Superior Técnico - Sacavem (Portugal).

Le contexte énergétique actuel justifie l'intérêt croissant pour une technologie comme la thermoélectricité. Afin d'améliorer les performances des matériaux thermoélectriques, il peut être intéressant de fabriquer des composites à l'aide d'une phase thermoélectrique bien connue et d'une autre phase semi-conductrice de conductivité thermique beaucoup plus faible.

Les verres de chalcogénures sont des composés étudiés dans de nombreux domaines, pour leurs propriétés variées et plus récemment pour leurs propriétés thermoélectriques. Dans ce contexte, même si leur performance thermoélectrique reste faible, ils présentent de nombreux avantages à être associés à des phases thermoélectriques pour des composites. Leur conductivité thermique est faible (environ 0.3 W/m.K) et leur température de transition vitreuse assez basse (un peu au dessus de 400 K), ce qui permet une fabrication aisée des composites, sous pression, par fluage du verre.

En utilisant les modèles de Landauer [1] et Sonntag [2], qui, associés, permettent de prédire les propriétés thermoélectriques des composites en fonction de la fraction cristalline, nous avons étudié la possibilité d'améliorer le facteur de mérite ZT, qui représente numériquement ces performances. Ces modèles sont basés sur la théorie des milieux effectifs et donc, n'incluent pas les problématiques d'interfaces pour la diffusion de la chaleur ou des électrons. Nous avons donc essayé d'associer à un verre adéquat (un verre du ternaire Si-As-Te), deux phases thermoélectriques différentes : Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ et As₂Te₃ afin d'observer les écarts au modèle relatifs à la fois aux interfaces (propres à chacune des deux phases) mais aussi à la microstructure.

1. Landauer, R., The electrical resistance of binary metallic mixtures. *Journal of Applied Physics*, 1952. 23(7): p. 779-784.
2. Sonntag, J., Thermoelectric power in alloys with phase separation (composites). *J Phys Condens Matter*, 2009. 21(17): p. 175703.

KN-02-265

Les phases de Zintl MSi (M étant un métal alcalin) pour le stockage de l'hydrogène

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-265

R. Janot ¹, J.N. Chotard ¹, W.S. Tang ¹, P. Raybaud ².

¹LRCS - Amiens (France), ²IFP - Solaize (France).

Les siliciures alcalins MSi (M=Na, K, Rb, Cs) sont des phases de Zintl pour lesquelles le silicium forme des tétraèdres [Si₄]⁴⁻ (iso-électroniques avec les molécules P₄) qui sont contrebalancés par les cations M⁺. Si ces phases sont bien connues, elles n'avaient pas été étudiées jusqu'à présent comme possible matériaux de stockage de l'hydrogène, bien que les silanures MSiH₃ soient également des composés rapportés dans la littérature. Les silanures MSiH₃ sont classiquement préparés par réaction en solution (souvent dans le monoglyme) entre le métal alcalin M et le silane SiH₄. Nous avons étudié de façon systématique les propriétés d'hydrogénation des phases de Zintl MSi et déterminé, à la fois expérimentalement et par des calculs DFT, l'équilibre thermodynamique entre les phases MSi et MSiH₃.

Pour M=K, Rb, Cs, nous avons montré que l'hydrogénation directe de la phase de Zintl MSi est possible et conduit à la formation de MSiH₃. De façon intéressante, un effet de compensation entre enthalpie et entropie de la réaction d'hydrogénation se produit, de sorte qu'une pression d'équilibre en hydrogène de 1 bar est obtenue à 130°C, quelque soit le métal alcalin considéré [1]. Ce couple pression-température souligne l'intérêt de ces matériaux pour un stockage réversible de l'hydrogène dans des conditions proches de l'ambiante. Le couple KSi/KSiH₃ apparaît le plus intéressant avec un stockage de 4.3 % massique d'hydrogène à 100-200°C [2]. La nature de la liaison chimique Si-H, la mobilité des groupements [SiH₃]⁻ et la structure cristallographique des différentes phases MSiH₃ seront discutées à partir des résultats de diffraction de neutrons obtenus sur des produits deutérés.

Par ailleurs, dans le but d'augmenter la capacité de stockage de l'hydrogène, l'hydrogénation des phases avec Na et Li sera abordée [3]. Une nouvelle méthode de synthèse de la phase LiSi par broyage mécanique sera notamment présentée (à la place des synthèses sous hautes pressions classiquement utilisées) [4] et nous discuterons de l'éventuelle stabilisation du groupement [SiH₃]⁻ avec les cations alcalins légers (Li, Na).

[1] Tang, W.S., Chotard, J.-N., Raybaud, P., Janot, R., J. Phys. Chem. C (2014), 118, 3409.

[2] Chotard, J.N., Tang, W.S., Raybaud, P., Janot, R., Chem. Eur. J. (2011), 17, 12302.

[3] Tang, W.S., Chotard, J-N., Raybaud, P., Janot, R., Phys. Chem. Chem. Phys. (2012), 14(38), 13319.

[4] Tang, W.S.; Chotard, J-N.; Janot, R., J. Electrochem. Soc. (2013), 160, A1232.

CM-02-269

Hydrure réversible sur substrat flexible

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-269

L. Laversenne ¹, M. Coste ², H. Le Quoc ², A. Lacoste ³.

¹CNRS Institut Neel - Grenoble (France), ²CNRS Institut Neel/ LPSC - Grenoble (France),
³LPSC- UJF - Grenoble (France).

Les films minces d'hydrures réversibles sont envisagés dans des applications telles que les « smart windows » ou « switchable mirrors » qui sont des surfaces aux propriétés physiques ou optiques ajustables. Ainsi par le control de sa teneur en hydrogène, le film mince d'hydrure se comporte comme un miroir réfléchissant (état métallique) ou comme un milieu transparent (état hydruré semiconducteur). Le film mince d'hydrure offre également la possibilité de variation entre ces deux états et peut être envisagé, par exemple, pour réguler les flux lumineux et flux de chaleur à la surface de panneaux photovoltaïques. Les recherches actuelles se focalisent sur des matériaux réversibles présentant de bonnes propriétés de cyclage; il a été montré récemment que la cyclabilité des films minces est reliée à la fois à la microstructure et à la stabilité au niveau de l'interface film-substrat.

Dans ce travail, nous avons utilisé la technique de pulvérisation assistée par plasma réactif pour élaborer des films d'hydrure de magnésium. La technique utilisée permet de découpler la production du plasma (micro-onde) et la polarisation des cibles et du substrat. Ceci offre une grande flexibilité du procédé en termes de flux et d'énergie des espèces pulvérisées, permettant un control de la microstructure et de la stœchiométrie du film. L'optimisation des paramètres du procédé réactif (basé sur l'utilisation d'un gaz plasmagène composé d'un mélange argon-hydrogène) nous permet de déposer, en une seule étape des films d'hydrure de magnésium hydrurés à 98%. Les films de quelques microns d'épaisseur ont été déposés sur différents type de substrats flexibles. Nous proposons de présenter les résultats de caractérisation de cyclage (absorption/désorption) de ces films, de l'évolution de leur cinétique et capacité de sorption en relation avec la microstructure et l'interface substrat-film.

Remerciements: Ce travail est soutenu financièrement par l'ANR "Maria's story" (ANR-12-JS09-0011-01) et par l'Institut Carnot Energies du Futur.

CM-02-281

Résistance au feu des réservoirs haute pression de stockage d'hydrogène

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-281

A. Benelfellah, D. Halm, T. Rogaume, D. Bertheau.

Institut Pprime UPR 3346 – CNRS – ENSMA – Université de Poitiers – Département Physique et Mécanique des Matériaux - Futuroscope Chasseneuil (France).

L'hydrogène peut être vu comme une source d'énergie alternative aux énergies fossiles. Dans ce contexte, la sécurité du stockage de l'hydrogène doit être augmentée. Les réservoirs de type IV (liner polymère, coque en composite carbone / époxy bobiné) sont l'une des technologies les plus prometteuses. Afin de répondre à la question de la sécurité des usagers en cas d'événements accidentels comme une exposition au feu, une étude expérimentale est menée pour améliorer la compréhension des mécanismes de dégradation thermique et par combustion des réservoirs à haute pression. Dans un deuxième temps, un modèle thermo-mécanique est développé pour prédire le comportement de ces réservoirs.

Dans la partie expérimentale, des tests d'exposition à un cône calorimètre sont réalisés sur éprouvettes caractéristiques de la structure du réservoir pour divers flux de chaleur et sont arrêtés à des temps caractéristiques différents. Ensuite, les propriétés mécaniques résiduelles sont caractérisées par des essais de traction. L'évolution du module d'élasticité longitudinal montre que la densité d'énergie est le facteur principal conduisant à la dégradation mécanique, à condition que l'échantillon ait subi une inflammation. Dans un deuxième temps, afin de caractériser les cinétiques de dommage lors d'un chargement couplé impliquant à la fois une charge mécanique et une exposition au feu, un dispositif de test spécifique a été développé. Ce dispositif associe une machine d'essais mécaniques permettant de solliciter une éprouvette en flexion sous charge ou déplacement contrôlé à une source de chaleur de type cône calorimètre ou brûleur. Ce montage a pour but de d'analyser l'influence réciproque d'une contrainte mécanique et des modes de dégradation de la résine.

Dans la partie simulation, un modèle thermomécanique est développé sur la base du modèle de Hashin étendu en 3D en ajoutant des dommages par délaminage. Les essais de flexion sont simulés par éléments finis afin de déterminer la relation entre la zone affectée par la chaleur et un état d'endommagement mécanique équivalent. La validation du modèle d'endommagement thermomécanique est effectuée en simulant le comportement de structures plus complexes tels que les réservoirs sous haute pression avec et sans agression thermique.

AF-02-284

Couches minces thermoélectriques Mg₂(Si,Sn) déposées par co-pulvérisation assistée par plasma micro-onde

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-284

C. Prahoveanu ¹, L. Laversenne ², C. De Vaulx ³, K. Azzouz ³, S. Béchu ¹, A. Lacoste ¹.

¹LPSC, Université Grenoble-Alpes, CNRS/IN2P3, 53 rue des Martyrs, 38026 - Grenoble (France), ²CNRS, Inst NEEL, F-38042 - Grenoble (France), ³Valeo Thermal Systems, 8 rue Louis Lormand, BP 517 La Verrière, 78321 - Le Mesnil Saint Denis (France).

Des couches minces de solutions solides Mg₂(Si,Sn) avec une stœchiométrie spécifique ont été déposées sur des substrats de SiO₂/Si, du verre et du Ni par la méthode de co-pulvérisation assistée par plasma micro-onde. Ces solutions solides ont été choisies en raison de leurs propriétés thermoélectriques prometteuses et de la perspective de les exploiter au sein de modules thermoélectriques miniaturisés. La dépendance des propriétés thermo-mécaniques des couches minces à l'égard du processus de dépôt et la nature du substrat sur lequel elles sont été élaborées a été étudiée. De même, leurs propriétés thermoélectriques (la conductivité électrique, le coefficient Seebeck) et leur stabilité thermique après traitements thermiques à des températures allant jusqu'à 773 K ont été examinées. Le caractère métastable de la solution solide déposée a été confirmé par une séparation de phases qui se produit dès le premier traitement thermique (623 K). Nous avons proposé d'étudier l'effet de cette séparation de phases sur les propriétés thermoélectriques des couches minces. Par ailleurs, les traitements thermiques à température élevée conduisent à la décomposition du matériau, marquant la limite de température pour la stabilité thermique de la solution solide.

CM-02-296

Composés intermétalliques, matériaux d'anode pour batteries métal/air

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-296

P. Montagné, M. Tillard.

Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France).

Le développement de nouvelles technologies et la recherche de nouveaux matériaux destinés à la production d'énergies alternatives sont fortement motivés par l'appauvrissement des réserves en énergies fossiles et par des considérations environnementales. C'est la raison du regain d'intérêt, à côté des batteries lithium-ion et des piles à combustible, pour les recherches sur les batteries métal air (Metal Air Fuel Cells). Ces dispositifs constitués d'une anode métallique consommable et d'une cathode alimentée en continu par l'oxygène de l'air permettent d'atteindre des densités énergétiques potentiellement très importantes et même supérieures à celles accessibles par la technologie Li-ion.

Le magnésium présente des avantages (légèreté, abondance, non toxicité, stabilité relative...) pour la constitution de telles anodes. Dans ce travail, nous avons envisagé le remplacement de l'anode métallique de magnésium par une anode constituée de composés intermétalliques à base de magnésium. Parmi les composés sélectionnés figurent MgB_2 de structure lamellaire, Mg_2Si structure covalente type diamant, Mg_3Ag , Mg_4Ag et Mg_2Al_3 aux structures complexes basées sur des empilements polyédriques compacts. Ces composés ont été testés comme matériau d'anode pour des batteries métal/air et leur résistance vis-à-vis d'électrolytes salins et alcalins a été évaluée par des mesures de polarisation linéaire au sein de systèmes électrochimiques à trois électrodes. Les potentiels de corrosion mesurés restent relativement proches de celui du Mg métal. Cependant, il apparaît que la méthode de mise en forme des électrodes, selon que le matériau est utilisé sous forme de produit massif, réduit en poudre et compacté, soumis à un traitement thermique, présence de liant... peut avoir une incidence sur les performances de l'électrode avec un déplacement du potentiel de corrosion et une variation de la cinétique de réaction. Les matériaux choisis ont également été testés au sein de batteries métal air face à une cathode constituée d'une couche catalytique Pd/C alimentée par un flux continu d'oxygène. L'anode de Mg_2Al_3 a montré un comportement très intéressant avec une remarquable stabilité dans le temps. L'électrode est le siège de réactions d'oxydoréduction complexes impliquant les deux éléments dans un processus homogène de corrosion.

CM-02-303

Electrode à oxygène nano structurée innovante pour pile à combustible tout solide

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-303

E. Djurado, D. Marinha, L. Dessemond.

Univ. Alpes Grenoble - Grenoble (France).

La pertinence de l'étude entreprise relève du besoin à améliorer les performances des piles à combustible à oxydes solides fonctionnant à température abaissée (IT-SOFC). Cette réduction de la température de fonctionnement s'accompagne d'une baisse des performances de la pile due en partie à une augmentation des surtensions à la cathode. Pour améliorer ces performances électrochimiques, nous proposons de faciliter le transport des gaz et de maximiser le nombre de sites réactionnels en augmentant la surface active de la cathode. Pour cela, l'optimisation de la microstructure de la cathode, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), a été réalisée à partir d'une méthode unique en France de dépôt de films d'oxydes, l'atomisation électrostatique ou ESD, basée sur les lois de l'électrohydrodynamique [1]. Une grande variété de morphologies originales (dense, colonnaire et corail) des films de LSCF nanostructurés (taille moyenne des cristallites de 30 nm), de 4 à 20 μm d'épaisseur, a été obtenue après un recuit à 900°C en faisant varier les nombreux paramètres du procédé.

La surface active normalisée des dépôts denses et poreux a été quantifiée par la technique de tomographie FIB-MEB 3D donnant des valeurs de 2 et 28, respectivement. Le comportement cathodique de ces trois morphologies a été caractérisé par spectroscopie d'impédance complexe à l'équilibre de 400 à 600°C sous air. Des valeurs de résistance spécifique de surface (ASR) ont diminué fortement de 5,9 à 1,1 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 600°C pour des morphologies allant du dense au poreux, respectivement pour un taux de cobalt de 20% mol. La plus faible valeur d'ASR a été déterminée à 0,13 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 600°C pour LSCF poreux et colonnaire en optimisant le collectage du courant [2]. Cette valeur inédite correspond aujourd'hui à la plus faible valeur d'ASR dans la littérature pour $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. La diminution de la résistance de polarisation a été attribuée à une amélioration du transport de l'oxygène dans le volume de LSCF et à une augmentation de la cinétique d'échange interfacial.

En conclusion, la valeur ajoutée de ce travail réside dans la synergie entre une voie d'élaboration originale (ESD) et des caractérisations avancées des propriétés électrochimiques en utilisant les microstructures étudiées par MEB/FIB et par tomographie.

[1] D. Marinha et al., Journal of Solid State Chemistry, 182, 2009, 1742.

[2] D. Marinha et al., Journal of Power Sources, 196, 2011, 5084.

CM-02-322

Synthèse et caractérisations structurales et électrochimiques de nanostructures poreuses d'oxyde de fer pour applications en tant qu'électrode de supercondensateur

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-322

O. Gerber ¹, E. Barraud ¹, S. Lemonnier ¹, B. Pichon ², D. Begin ³, S. Pronkin ³, S. Begin-Colin ³, F. Moitrier ⁴.

¹Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis - Saint-Louis (France), ²Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg - Strasbourg (France), ³Institut de chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé - Strasbourg (France), ⁴ISL - Strasbourg (France).

Les dispositifs de stockage de l'énergie tels que les supercondensateurs permettant de stocker et de délivrer des courants électriques élevés font depuis quelques années l'objet de recherches intensives. La nature, les morphologies et les dimensions des matériaux d'insertions d'ions utilisés en tant qu'électrode ont un rôle prépondérant sur les caractéristiques de ces dispositifs. Parmi les matériaux explorés, la magnétite $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ est un candidat potentiel pour ce type d'application du fait de sa haute capacité de stockage, son faible coût, son abondance et son faible impact environnemental.

Dans ce contexte, les travaux menés ont pour but le développement de matériaux à hautes aires spécifiques pour la réalisation d'électrode de supercapacités. Pour cela, des nanostructures $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ont été synthétisées par voie solvothermale. Ces nanostructures poreuses ont des tailles sub-micrométriques et sont composées de cristaux de quelques nanomètres leur conférant une aire spécifique élevée. Ces travaux se concentrent sur le contrôle de la morphologie, des dimensions, de la porosité et du degré d'oxydation des particules synthétisées par le biais de différents paramètres de synthèse tels que la durée de réaction ou la concentration des différents réactifs. Pour cela, différentes morphologies de nanostructures ont été synthétisées puis caractérisées (DRX, MEB, MET, isotherme d'absorption d'azote, Mössbauer) en faisant varier les conditions de synthèse. Des électrodes ont été élaborées à partir de ces nanostructures et leurs caractéristiques ont été évaluées. Les mesures effectuées ont donné des résultats prometteurs avec des valeurs de capacité spécifiques atteignant 63 F/g après 5000 cycles de charge/décharge. D'autre part, les

influences de la nature de la phase, de l'air spécifique et de la cristallinité sur les performances des électrodes élaborées ont été mises en évidence.

CM-02-361

Développement d'absorbants solaires haute température par projection thermique

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-361

S. Boudet, A. Quet, O. Bodin, L. Bianchi.

CEA DAM Le Ripault - 37260 Monts (France).

Pour nombre d'experts, les technologies du solaire sont destinées à jouer un rôle clé dans le futur mix énergétique mondial. Le solaire thermique à concentration offre des solutions de stockage et d'hybridation qui permettent au secteur de se développer activement. L'optimisation du rapport performances/coût des centrales constitue l'un des principaux axes d'amélioration.

L'étude présentée concerne le développement de nouveaux absorbants solaires sélectifs élaborés par projection thermique. Ayant fait ses preuves en terme de protection contre l'oxydation, ce procédé laisse la possibilité d'utiliser tout type de support pour les récepteurs. Cependant, il a été peu exploité pour l'élaboration de revêtements à fonction optique.

En misant sur le potentiel de la projection thermique, les choix réalisés intègrent le besoin de stabilité des revêtements sous air et à des températures élevées (> 450 °C), caractéristique pour l'instant problématique des nouvelles générations d'absorbants solaires sélectifs.

Le couplage de ce procédé aux techniques couches minces (du type PVD) nous a permis de développer de nouvelles architectures selon les concepts décrits dans la littérature [C.E. Kennedy, *Review of Mid- to High- Temperature Solar Selective Absorber Materials*, July 2002].

Le travail engagé offre ainsi des perspectives intéressantes en termes d'innovation et d'industrialisation.

AF-02-368

Nouvelle génération de carbures nanocomposites pour la conversion photothermique haute température

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-368

M. Coulibaly, X. Deschanel, G. Arrachart, A. Mesbah.

ICSM-UMR CEA/CNRS/UM2/ENSCM Marcoule - Bagnols-Sur-Cèze (France).

Les centrales solaires à concentration sont des technologies destinées à la production d'électricité. L'absorbeur qui convertit le rayonnement solaire en énergie thermique joue un rôle crucial dans le rendement global du système. En effet, en plus de devoir assurer sa principale fonction de conversion, le matériau doit conserver de bonnes propriétés mécanique, physique et chimique sous des conditions de fonctionnement sévères ($>1000^{\circ}\text{C}$). De fait, le carbure de silicium (SiC) est généralement utilisé. Ce matériau se comporte comme un corps noir. Ainsi, il réémet sous forme de rayonnement infrarouge (IR) une grande partie de l'énergie absorbée. Afin d'améliorer les performances du système, l'idée consiste à conférer au SiC un comportement optique sélectif. La sélectivité spectrale se caractérise par une forte absorbance dans le visible et proche infrarouge et une faible émissivité dans la gamme de longueur d'onde IR.

L'objectif dans cette étude est d'associer le SiC à un carbure de métal de transition (TiC, ZrC, HfC, etc.) car ces derniers présentent un comportement optique sélectif [1] comme défini dans le paragraphe précédent. Les deux types de matériaux seront donc unis dans une structure de type carbure nanocomposite afin de tirer profit des avantages de chaque phase. Pour ce faire, une voie de synthèse dite moléculaire a été mise en œuvre. L'objectif étant donc d'obtenir un carbure nanocomposite intimement mélangé à partir de précurseurs moléculaires après une carboréduction à des températures autour de 1550°C . L'intérêt de cette voie réside dans le fait que, les caractéristiques des précurseurs utilisés ont une influence non seulement sur la composition du produit final mais aussi sur le nombre ainsi que la distribution des phases [2]. Les précurseurs et les échantillons synthétisés ont fait l'objet d'un certain nombre de caractérisation comme la DRX ; le MEB, les mesures optiques (UV-Visible et IR) à température ambiante, etc. Une amélioration des propriétés optiques a été observée sur le composite SiC-TiC.

References :

[1] Comparaison of two soft chemistry routes for the synthesis of mesoporous carbon/ β -SiC nanocomposites, Journal of Materials Science 48[11] (2013) 4097-4108, Xavier DESCHANELS, Guilhem ARRACHART, Damien HERAULT

[2] Angew. Chem. Int. Ed. 39 (2000), R.J.P. CORRIU

CM-02-381

Développement par procédés plasma de polymères conducteurs protoniques de type phosphonique pour piles à combustible

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-381

J. Bassil, S. Roualdes.

IEM, UM2 - Montpellier (France).

Les piles à combustible à membrane électrolyte polymère (PEMFC) constituent actuellement le type de piles le plus prisé. Leurs applications sont multiples autant dans le domaine automobile que dans les domaines stationnaire et portable. Afin de rendre ces piles à combustible réellement compétitives, un certain nombre d'inconvénients liés à l'utilisation de la membrane électrolyte Nafion® restent à contourner, en particulier la baisse de conductivité protonique à des températures supérieures à 80°C (due aux faibles taux d'humidité relative). Dans l'optique de pouvoir opérer à plus hautes températures (jusqu'à 120°C), le développement de membranes et de liants d'électrodes moins sensibles à l'eau s'avère donc déterminant. De par leur caractère amphotère, les polymères à base de fonctions acide phosphonique sont considérés comme des candidats potentiels pour une application membranaire dans les PEMFC haute température. Dans ce travail, des polymères à base de groupements acide phosphonique ont été préparés par polymérisation plasma à partir du précurseur organique allyl diméthyl phosphonate. La polymérisation plasma connue aussi sous le nom de « Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma » (PECVD) est une technique de dépôt de films minces, denses, réticulés et sans défauts à la surface d'un substrat mécanique. Les polymères déposés sur différents substrats sont denses, homogènes, riches en groupements acide phosphonique probablement favorables pour la conduction protonique; les films sont stables thermiquement dans la gamme de température 80°C-120°C. Dans les conditions optimales de synthèse, des valeurs de CEI de l'ordre de 4,6 meq.g⁻¹ et de conductivité proche de 17 mS.cm⁻¹ à 60°C et 50% HR ont pu être mesurées. La perméabilité de ces couches à différents combustibles a été étudiée jusqu'à une température de 90°C ; les coefficients de diffusion du méthanol et de l'éthanol sont de l'ordre de 10⁻¹² m².s⁻¹, celui de glycérol est de l'ordre de 10⁻¹⁴ m².s⁻¹. Que ce soit en termes de conduction protonique ou de rétention au combustible, les polymères plasma présentent donc de bonnes performances, compte tenues de leurs faibles épaisseurs (de l'ordre de quelques microns). Des tests en pile de ces matériaux, envisageables en tant que membranes ou liants d'électrodes, sont actuellement en cours.

CM-02-382

Le laitier de haut fourneau, un candidat de choix pour le stockage thermique haute température

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-382

G. Dejean ¹, R. Olivès ², X. Py ², E. Véron ³, A. Cagnac ⁴.

¹PROMES/CNRS et EDF R&D - Perpignan (France), ²PROMES/CNRS - Perpignan (France), ³CEMHTI/CNRS - Orléans (France), ⁴EDF R&D - Chatou (France).

De nombreux procédés industriels nécessitent un stockage thermique à haute température (CSP, a-CAES, ...). Or, les matériaux actuellement utilisés présentent des limites en termes de coût, de disponibilité, de température, etc. L'AIE a donc établi 8 critères que doivent satisfaire les nouveaux matériaux de stockage thermique. Parmi ces derniers, les matériaux issus de la valorisation de déchets industriels semblent être des candidats particulièrement prometteurs[1].

Les travaux présentés ici ont conduit à l'élaboration de pièces de forme (fig.1) pour le stockage thermique par un procédé innovant de fusion-mise en forme contrôlées à partir de laitier de haut fourneau sans additifs.

Des caractérisations physiques (DSC, DRX, etc.), thermomécaniques (module d'Young) et une boucle à air chaud prototype ont permis de quantifier leurs propriétés pour le stockage thermique, et de mettre en valeur leur stabilité en température (jusqu'à 1000°C, fig.2) et leur résistance aux cyclages thermiques (après une centaine de cycles de stockage/déstockage entre l'ambiante et 850°C).

[1] A. Kere, G. Dejean, N. Sadiki, R. Olives, V. Goetz, X. Py, E. Mercier-Allart, Vitrified industrial wastes as thermal energy storage materials for high temperature applications, Waste Engineering, sept 10-13, 2012, Porto

CM-02-410

SPECIATION ET MECANISMES

ELECTROCHIMIQUES : DIFFRACTION X ET SPECTROMETRIE MÖSSBAUER EN MODE OPERANDO

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-410

L. Aldon, M.T. Sougrati, J. Olivier-Fourcade, P.E. Lippens, J.C. Jumas.

ICGM (UMR 5253) - Montpellier (France).

Parmi les divers systèmes utilisés pour le stockage de l'électricité les accumulateurs Li-ion après avoir conquis le marché des applications portables sont maintenant des candidats sérieux pour les applications transport. Leurs performances dépendent principalement des propriétés intrinsèques de leurs électrodes, une recherche intensive pour le développement de nouveaux matériaux est actuellement en cours. Des études fondamentales sont ainsi indispensables pour les caractériser et comprendre les mécanismes réactionnels qui conditionnent performances et vieillissement des électrodes afin de permettre leur optimisation pour une application industrielle.

Le fer et/ou l'étain étant souvent présents dans ces nouveaux matériaux, la spectrométrie Mössbauer s'avère être une technique performante pour assurer la spéciation du fer ou de l'étain au cours de leurs synthèses, mises en forme et mises en électrode. Elle est ensuite particulièrement utile pour l'étude de leurs mécanismes électrochimiques par la possibilité de réaliser des mesures in situ en mode operando. Le couplage avec la Diffraction X permet alors de suivre les modifications structurales et électroniques au cours des cycles de charge/décharge. Nous présenterons ainsi un dispositif monté au laboratoire pour associer ces deux techniques (Figure 1) [1].

Plusieurs exemples choisis dans différentes familles de nouveaux matériaux seront présentés pour illustrer l'apport de la Spectrométrie Mössbauer dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie.

Référence

[1] J.-C. Jumas, L. Stievano, M.T. Sougrati, J. Fullenwarth, B. Fraisse, Brevet Français, N° de dépôt 12 58086 (30/08/2012) Extension PCT/FR2013/051981 (28/08/2013)

Remerciements

Les auteurs remercient le Réseau Européen ALISTORE-ERI et le Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E) pour leur soutien financier.

AF-02-462

Ionogels biopolymère-silice: dynamique du liquide ionique confiné

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-462

C. Cerclier ¹, J.M. Zanotti ², D. Morineau ³, R. Lefort ³, J. Le Bideau ¹.

¹IMN - Nantes (France), ²CEA-LLB - Saclay (France), ³IPR - Rennes (France).

Les propriétés bien connues des liquides ioniques (LI) les rendent intéressants pour des applications en stockage d'énergie.1 On peut exploiter leurs propriétés remarquables en les confinant sous forme de matériaux solides, au sein de réseaux hôtes polymériques, inorganiques ou hybrides. Les ionogels présentent alors les propriétés des LIs, qui sont même quelquefois améliorées.2 Les transitions de phases peuvent être modifiées, parfois avantageusement dans le cas d'un abaissement de la température de solidification.3

Ce travail porte sur un ionogel composé de dérivé cellulosique auto-réticulable et de silice confinant un LI en présence de sel de lithium (1-butyl,3-méthylimidazolium bis-trifluoromethanesulfonylimide, noté BMIm TFSI, facilement synthétisé en per-deutéié). Nous discuterons l'influence du confinement sur la dynamique moléculaire du BMImTFSI, à l'aide d'étude combinée de diffusion quasi-élastique de neutrons (QENS) et de spectroscopie diélectrique large bande. Ces techniques permettent une observation directe de la dynamique et la mesure de gammes de temps caractéristiques complémentaires. Un exemple de QENS montre le faible ralentissement de la dynamique à l'échelle locale (Figure 1).

Cette compréhension en profondeur de la physique des ionogels permet d'envisager des améliorations aux applications déjà avérées des ionogels en énergie ou en photo-dispositifs.

(1) Le Bideau, J.; Ducros, J.-B.; Soudan, P.; Guyomard, D. *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 4073; A. Guyomard-Lack, J. Abusleme, P. Soudan, B. Lestriez, D. Guyomard, J. Le Bideau, *Adv. Energ. Mater.* (2014), on line 13-02-14

(2) Buchtova N., Guyomard-Lack A., Le Bideau J., *Green Chem.* 16 (2014) 16 1149

(3) Le Bideau, J.; Viau, L.; Vioux, A. *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 907

Figure 1: Elargissement quasi-élastique vs. vecteur d'onde

CM-02-478

ACV d'un matériau éco-efficace pour le stockage thermique des CSP

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-478

Y. Lalau ¹, A. Meffre ², R. Olives ¹, X. Py ¹.

¹PROMES CNRS - Perpignan (France), ²Eco-Tech Ceram - Perpignan (France).

D'après l'AIE, plus de 10 Mt/an de matériaux de stockage thermique sont nécessaires pour le développement des centrales solaires à concentration. Aucun matériau ne répond actuellement à la fois aux critères de disponibilité, de performances techniques, de coût et d'écobilan. Le Cofalit, céramique réfractaire issue de la valorisation de déchets d'amiante, semble être un candidat prometteur [1]. Il présente un triple avantage technique, économique, et écologique : c'est un matériau éco-efficace.

Afin de quantifier son empreinte écologique, une Analyse de Cycle de Vie [2] a été réalisée. L'objectif est de comparer les impacts environnementaux d'un stockage conventionnel « deux cuves / sels fondus » [3] à ceux du stockage innovant « thermocline / Cofalit et sels fondus », où le Cofalit vient se substituer aux sels. L'application choisie est la centrale Andasol [4]. La difficulté réside dans la définition du périmètre du cycle de vie du Cofalit, matière première secondaire issue de la valorisation d'un déchet dangereux.

Les réductions d'impact par rapport à la technologie conventionnelle sont de l'ordre de 40% pour le potentiel de changement climatique, 30% pour la consommation d'énergie primaire et 60% pour la consommation d'eau. Ces impacts sont calculés pour un périmètre d'élaboration du Cofalit favorisant l'usage de la matière première secondaire : le procédé d'inertage est rattaché au cycle de vie amont (amiante). Dans le cas où il est inclus, le temps de retour énergétique du stockage reste inférieur à 2 ans. Ce type de valorisation à haute valeur ajoutée offre des arguments pour le traitement des déchets, priorité environnementale trop souvent bridée par son poids économique et environnemental.

[1] X. Py and al., "Recycled Material for Sensible Heat Based Thermal Energy Storage to be Used in Concentrated Solar Thermal Power Plants," J. Sol. Energy Eng., vol. 133, no. 3, p. 031008, 2011.

[2] ISO 14040, "Management environnemental : Analyse du cycle de vie - Principes et cadre." 2006.

- [3] J. J. Burkhardt, G. a Heath, and C. S. Turchi, "Life cycle assessment of a parabolic trough concentrating solar power plant and the impacts of key design alternatives.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 6, pp. 2457–64, Mar. 2011.
- [4] Y. Lechón, C. de la Rúa, and R. Sáez, "Life Cycle Environmental Impacts of Electricity Production by Solarthermal Power Plants in Spain," *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 130, no. 2, 2008.

AF-02-499

Stockage d'hydrogène dans le système FeTi

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-499

F.Z. Bentayeb, A. Khadraoui.

laboratoire de Magnétisme et de Spectroscopies des Solides, Université Badji Mokhtar - Annaba (Algérie).

Le stockage d'hydrogène à l'état solide est un des objectifs les plus recherchés pour des applications technologiques modernes. Il compte parmi les solutions de remplacement envisagées des combustibles fossiles. La force de la liaison métal-hydrogène dépend du nombre d'atomes d'hydrogène mis en jeu dans la réaction, des distances hydrogène-hydrogène et métal-hydrogène dans le solide ainsi que des sites d'insertion et de leur taille. Dans cette étude, nous nous intéressons à l'insertion de l'hydrogène dans l'intermétallique FeTi. La structure électronique de FeTi et de son hydrure FeTi-H est examinée en utilisant la théorie fonctionnelle locale de la densité (DFT). Les calculs sont effectués en utilisant le code SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulation of Thousand of Atoms). L'analyse des résultats obtenus permet de comprendre le rôle joué par l'hydrogène tant au niveau de la variation de la densité d'état que de celui de la liaison chimique contracté avec le Fe et le Ti.

AF-02-501

Formation and study of the nanostructured $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ synthesized by mechanical alloying processing

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-501

M. Benabdeslem.

Laboratoire LESIMS.Université d'Annaba - Annaba (Algérie).

Nanostructured chalcopyrite $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$, (CAGT) has been prepared by milling a mixture of reactants, copper, aluminium, gallium and tellurium. The crystal structure, morphology, and composition of the prepared samples have been characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometry (EDS) and electron microscopy transmission (TEM). X-ray diffraction has revealed the presence of the characteristic peaks of the chalcopyrite phase for the $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ milled powders. The crystallite size and internal strain have been evaluated by XRD patterns using the Williamson-Hall method. The average particle size decreases as the milling time is prolonged, while the lattice parameters and internal strain increase. The TEM confirmed the formation of $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ nanoparticles. The band gap has been found to increase from 1.42 eV up to 1.45 eV as the process time varies respectively from 60 min to 360 min.

CM-02-512

Application d'huiles végétales en tant que fluide de transfert pour les centrales solaires thermodynamique à concentration

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-512

J.F. Hoffmann ¹, V. Goetz ¹, X. Py ¹, P. Convert ².

¹CNRS PROMES - Perpignan (France), ²Aqylon - Paris (France).

Dans une centrale solaire à concentration CSP, Le fluide de transfert (HTF), ou fluide caloporteur, permet de transférer l'énergie thermique produite par le champ solaire au bloc de puissance. La gamme de température d'utilisation de la centrale solaire permet d'orienter le choix des différents fluides de transfert. Les sels fondus, les huiles thermiques, la vapeur saturée et l'air chaud sont les candidats possibles pouvant être utilisés dans les centrales solaires à concentration. Le programme de recherche est dédié à la sélection et à la validation d'une huile thermique pour une centrale solaire équipée de linéaire Fresnel couplé à un cycle organique de Rankine (ORC) utilisant une gamme de température comprise entre 160°C et 210°C. Actuellement dans le solaire thermodynamique, à cette gamme de température, les huiles de synthèse et minérales sont les principaux types utilisés. Mais les huiles thermiques présentent des limitations liées à son utilisation comme les pressions de vapeur élevées, leur empreinte environnementale, leur coût et la nécessité d'utiliser un système hydraulique adapté. Le choix de l'utilisation des huiles végétales comme HTF est rapidement devenu une évidence car outre leur grande disponibilité, leur fonctionnement à pression atmosphérique et leurs faibles prix, elles possèdent un impact environnemental avantageux. L'usage de ces huiles pour cette nouvelle application nécessite de porter une attention particulière à leurs conditions d'utilisations, en particulier au sein du stockage thermique dans lequel le fluide de transfert sera en contact direct avec des matériaux de stockage naturels ou des céramiques issues de déchets. Un banc de compatibilité a été conçu pour simuler le vieillissement accéléré des huiles préalablement sélectionnées à la température d'utilisation durant une durée définie. Ce démonstrateur permet également de tester les compatibilités physico-chimiques entre les huiles végétales et les matériaux solides. Pour quantifier la dégradation de l'huile au cours du temps, un panel d'huiles végétales témoins est caractérisé. Les propriétés thermiques et thermo-physiques caractérisées en fonction de la température sont la conductivité thermique, la chaleur spécifique, la densité, la viscosité dynamique. La comparaison des huiles végétales avant et après les tests de compatibilité nous permet de sélectionner lesquelles de ces huiles seront des bonnes candidates en tant que fluide de transfert pour les centrales CSP.

AF-02-543

Analyse par tomographie RX de mousses de Cu et d'électrodes de Si pour batteries Li-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-543

A. Etienneble¹, J. Adrien¹, É. Maire¹, H. Idrissi¹, L. Roué².

¹MATEIS, INSA-Lyon - Villeurbanne (France), ²INRS-EMT - Varennes (Canada).

L'utilisation de substrats tridimensionnels (ex : mousses de Cu) agissant à la fois comme collecteur de courant et comme matrice structurante a récemment démontré son intérêt pour la préparation d'électrodes négatives à base de silicium pour batteries Li-ion. Ainsi, malgré la forte variation volumique du Si au cours du cyclage, des électrodes délivrant des capacités surfaciques aussi élevées que 10 mAh/cm² (à 1200 mAh/g Si) pendant plus de 400 cycles ont été obtenues [1].

La structure complexe de ces électrodes composites et son évolution au cours du cyclage rendent leur caractérisation morphologique difficile. Les méthodes d'imagerie classiques (MEB principalement) ne renseignent que très partiellement sur la structure 3D de telles électrodes. Or, cette caractérisation est primordiale pour pouvoir optimiser leurs performances et établir leur mode de dégradation en fonction de leur composition et méthode de préparation. À ce titre, la tomographie RX apparaît comme un outil de caractérisation particulièrement bien adapté pour l'analyse morphologique 3D de ces électrodes avec une résolution sub-micrométrique [2].

Dans la présente étude, une analyse morphologique 3D de mousses de cuivre à cellules ouvertes (fabriquées en utilisant un procédé innovant de métallurgie des poudres [3]) est réalisée au moyen d'un tomographe RX de laboratoire avec une résolution de 0,5 µm, inégalée à ce jour avec ce type d'équipement [4]. Les paramètres morphologiques (taille et distribution des pores, tortuosité, surface spécifique...) de la mousse sont déterminés. L'effet d'un traitement par dissolution chimique sur les caractéristiques morphologiques de la mousse est également mis en évidence. L'intérêt de ces mousses de Cu en tant que collecteurs de courant 3D pour batteries Li-ion sera discuté sur la base de leurs caractéristiques morphologiques. Enfin, nos travaux les plus récents sur l'analyse tomographique RX d'anodes de silicium avant et après cyclage permettant de visualiser/quantifier le gonflement/fissuration de l'électrode et la fracturation des particules de Si seront présentés.

- [1] D. Mazouzi, D. Reyter, M. Gauthier, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez. *Adv. Energy Mater.*, 2014, 1301718.
- [2] P. Shearing, Y. Wu, S. J. Harris, N. Brandon. *Interface*, 20 (3) 2011, 43.
- [3] L. P. Lefebvre, Y. Thomas, US Patent 6,660,224 B2, Dec. 9, 2003.
- [4] A. Etiemble, J. Adrien, E. Maire, H. Idrissi, D. Reyter, L. Roué. *Mater. Science Eng B*, under revision.

AF-02-546

Effets d'intercalation des métaux alcalins sur les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des dichalcogénures de métaux de transition

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-546

S. Méziane, I.H. Faraoun.

Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) - Université de Tlemcen, Algérie. - Tlemcen (Algérie).

Les dichalcogénures de métaux de transition MX_2 constituent une classe de matériaux très prometteuse pour être utilisés en thermoélectricité, particulièrement les matériaux d'intercalation $A+MX_2$ (avec A^+ un ion d'un métal alcalin, M = Métal de transition et $X = S, Se$ ou Te). Dans cette étude, nous cherchons à optimiser les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des $A+MX_2$ et $A+MX_2$ pouvant être utilisés comme matériaux d'électrodes dans des accumulateurs d'énergie électrique. Un stockage d'une grande quantité d'énergie électrique et une durée de vie optimale des batteries sont souhaités. De ce fait, un choix approprié du matériau pouvant satisfaire ces critères s'avère primordial. Dans ce contexte, l'étude de la relation entre les divers paramètres (structure de maille, structure électronique, nature des liaisons chimiques, topologie, taux d'occupation de l'espace, coefficients électriques, etc.) pourrait nous fournir les bases conceptuelles pour mieux comprendre les mécanismes rentrant en jeu dans ces matériaux. Le principe de composés d'intercalation, dans lesquels des ions de métaux alcalins comme le lithium Li^+ et de sodium Na^+ sont insérés est alors proposé. La démarche adoptée consiste à réaliser des calculs ab-initio moyennant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour déterminer les propriétés structurales et électroniques de ces matériaux. La théorie semi-classique de Boltzmann est ensuite utilisée pour déterminer les coefficients de transport électriques.

AF-02-555

Etude ab initio de l'effet d'insertion d'hydrogène sur les propriétés structurales, électroniques, et magnétiques des composés FeTi, NiTi et (Fe_{1-x}Ni_x)Ti dans la phase B2.

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-555

L. Rabahi, N. Kherrouba, B. Mehdi, R. Badji.

Welding and NDT Research Center (CSC) - Algiers (Algérie).

L'étude de l'absorption de l'hydrogène par les systèmes intermétalliques et les alliages est une thématique de recherche largement développée dans plusieurs instituts de recherche. Ce travail vise à étudier l'effet de l'insertion d'hydrogène sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés FeTi, NiTi et (Fe_{1-x}Ni_x)Ti dans la phase cubique B2. Nous avons utilisé la méthode des pseudopotentiels basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que les ondes planes. Les résultats des paramètres de maille, module de compression ainsi que les énergies de formation des composés FeTi et NiTi montrent un excellent accord avec les résultats expérimentaux. L'insertion d'hydrogène, entraîne un accroissement considérable du volume des deux phases, ce qui modifie les distances interatomiques et provoque des distorsions de type tétraogones dans la phase B2. Pour le composé pseudo binaire, (Fe_{1-x}Ni_x)Ti, l'effet de l'hydrogène a été étudié pour différentes concentrations du Nickel (0 0.25 0.5 0.75 et 1). Les résultats ont été discutés et comparés à ceux des composés FeTi et NiTi.

CM-02-577

Nanocomposites à base de polymères conducteur électroniques et nanotubes de carbone alignés pour dispositifs de stockage électrochimiques d'énergie

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-577

F. Tatard ¹, M. Porcher ², F. Ghamouss ², F. Tran-Vans ², M. Mayne-L'hermite ¹, M. Pinault ¹, P.H. Aubert ³, P. Boulanger ⁴.

¹CEA-Saclay - Gif Sur Yvette (France), ²Univ. Francois Rabelais-PCM2E - Tours (France), ³Univ. Cergy Pontoise-LPPI - Cergy Pontoise (France), ⁴NAWAtechnologies - Gardanne (France).

Avec le développement des supercondensateurs comme dispositifs de stockage d'énergie, les polymères conducteurs électroniques (PCE) ont suscité un intérêt majeur pour l'élaboration des matériaux d'électrode en raison de leur capacitance spécifique qui peut théoriquement atteindre 200 à 1000 F/g avec des dérivés de polythiophène, polyaniline ou polypyrrole. Cependant, utilisés seuls et en couche épaisse leur faible stabilité au cyclage de seulement quelques milliers de cycles reste un obstacle majeur pour un large développement. Pour surmonter ce problème, l'utilisation à la fois de liquide ionique en tant que milieux électrolytiques et/ou d'électropolymérisation [1] et de supports d'électrodes nanostructurés agissant comme substrat pour l'électropolymérisation sont des voies prometteuses et peuvent améliorer leur capacité de stockage [2].

Dans cette étude, nous présentons l'élaboration et la caractérisation de nanocomposites à base de poly (3-méthylthiophène) (P3MT) électrodéposé sur électrodes nanostructurées constituées de nanotubes de carbone alignés multiparois (NTC) obtenus par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (CCVD) assisté aérosols. Nous exposerons d'abord l'optimisation des conditions de croissance de NTC alignés sur différents substrats en utilisant ou non le dépôt d'une sous-couche céramique conduisant à la formation de tapis de NTC alignés, longs et dense aux morphologies variables (diamètre, longueur, densité). Nous présenterons ensuite l'optimisation des paramètres de l'électropolymérisation qui conduit à une épaisseur contrôlée du PCE sur les NTC en fonction de plusieurs paramètres (concentration, densité de courant, profil galvanostatique). L'homogénéité du revêtement polymère dans la profondeur du tapis est confirmée par analyses en MEB-EDX effectuées le long de la section transversale des différents lots de tapis alignés [3]. Les caractérisations électrochimiques des différentes morphologies de nanocomposites résultant montrent une évolution significative de la capacité

spécifique en fonction du diamètre des NTC alignés. Enfin les performances de stockage des nanocomposites en configuration supercondensateur et la possibilité d'obtenir des tapis nanocomposites auto-supportés et flexibles seront présentées.

References:

1. S. Lagoutte et al. , , *Electrochimica Acta*, 106 (2013) 13
2. M. Mallouki et al. , *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 299
3. S; Lagoutte et al., *Electrochimica Acta*, (2014), accepted

KN-02-599

Etudes structurales par diffraction des neutrons in-situ de nanohydrures légers synthétisés par broyage réactif

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-599

F. Cuevas ¹, M. Ponthieu ¹, Z. Li ¹, L. Laversenne ², J. Zhang ¹, M. Latroche ¹.

¹ICMPE/CNRS - Thiais (France), ²CRG-D1B/ILL - Grenoble (France).

Le broyage mécanique sous hydrogène gazeux est une technique puissante pour la synthèse de nanohydrures métalliques ou complexes ayant des cinétiques de réaction rapides, une propriété majeure pour les applications de stockage d'hydrogène. Pour mieux comprendre leurs propriétés d'hydrogénation, nous avons réalisé des études structurales *in-situ* par Diffraction des Neutrons (*is*-DN) à ILL-Grenoble pour deux familles de matériaux : des nanocomposites MgD_2 - TiD_2 et des imidures du système Li-Mg-N-D. Pour le système MgD_2 - TiD_2 , les études par *is*-DN ont confirmé que la cinétique de déshydrogénation de la phase MgD_2 s'accélère en présence de TiD_2 (Fig. 1). Ceci s'explique par l'état nanocristallin, par la formation de phases sous-stœchiométriques et par l'existence d'un couplage entre les interfaces MgD_2/TiD_2 . Pour le système Li-Mg-N-D, de nouvelles phases métastables sont obtenues lors du broyage réactif. Il s'agit d'imidures mixtes $Li_{2+x}MgN_2D_{2-x}$ dont la composition et la structure évoluent pendant les réactions de sorption (Fig.2). La nature et la stabilité de ces phases seront discutées.

Fig. 1 : Courbes de désorption et diffractogrammes *is*-DN du composite $0.7MgH_2-0.3TiH_2$ du MgH_2

Fig. 2 : Diffractogrammes *is*-DN lors de l'absorption de deutérium dans l'imidure $Li_{2+x}MgN_2D_{2-x}$

CM-02-613

Hydrures comme électrode négative pour batterie à ion-lithium : état de l'art.

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-613

L. Aymard ¹, J.P. Bonnet ¹, L. Huang ¹, M. Latroche ², C. Zlotea ², Y. Oumellal ².

¹Université de Picardie Jules Verne LRCS UMR CNRS 7314 - Amiens (France), ²Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est CNRS UPEC UMR 7182 - Thiais (France).

L'utilisation des hydrures comme électrode négative pour la technologie à ion lithium, couplant l'avantage des hautes capacités massiques et volumiques avec la haute densité d'énergie des batteries Li-ion a été présentée en 2008 [1] comme un nouveau concept pour des applications mobiles et stationnaires puis explorée par différents groupes de recherche académiques et industriels [2-5].

Parmi tous les hydrures, MgH₂ est particulièrement attractif, avec une capacité réversible expérimentale de 1480 mAh/g (quatre fois celle du graphite), la plus faible polarisation des courbes potentiel-capacité (<0.2V) de tous les systèmes de conversion à un potentiel moyen de 0.5 V. par rapport au lithium. A coté de l'intérêt fondamental indéniable que présente l'étude des réactions de conversion avec les hydrures ($MH_x + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons M + xLiH$ [1-3, 6]) un important défi technologique reste à résoudre pour permettre l'application de ces systèmes. Il est en effet nécessaire de compenser la faible conductivité électronique de LiH et de contrôler la variation importante de volume des électrodes lors de l'extraction du lithium.

L'état de la recherche sur les réactions de conversion avec les hydrures est présenté et discuté à l'aide de divers exemples portant sur les hydrures binaires, ternaires et complexes. Ces recherches montrent que le développement d'électrodes de hautes capacités à base d'hydrures doit s'inspirer des recherches menées sur les nano-électrodes. Cet échange de savoir-faire entre la communauté du stockage de l'hydrogène et des batteries à ion lithium propose une route prometteuse pour réussir dans ce nouveau domaine de recherche.

[1]	Nature	Materials	7	(2008)	916
[2]	Journal of	Power	Sources	192	(2009) 698
[3]	Journal of	Power	Sources	196	(2011) 2854–2857
[4]	International	Patent,	TOYOTA,	(2012),	WO2012/007830A1
[5]	MRS	Symp	Proc,	1496	(2013)

- [6] The Journal of Physical Chemistry 115, 11 (2011) 4971-4979
[7] International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 7831-5

CM-02-617

Electrodes fonctionnalisées pour l'optimisation des piles à combustibles

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-617

A. Desforges ¹, S. Fontana ¹, C. Hérold ¹, Y. Xia ², F. Lopicque ², C. Bonnet ², G. Maranzana ³.

¹Institut Jean Lamour, CNRS - Université de Lorraine, Faculté des Sciences et Technologies, B.P. 70239 - Vandœuvre Les Nancy (France), ²Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, CNRS - Université de Lorraine, ENSIC, BP 20451 - Nancy (France), ³Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, CNRS - Université de Lorraine, ENSEM - Vandœuvre (France).

Les piles à combustibles sont une technologie prometteuse pour générer de l'électricité sans avoir recours aux énergies fossiles. Certains verrous demeurent cependant, empêchant une utilisation commerciale à large échelle. Les problèmes de fonctionnement, tels que la durabilité ou la gestion de l'eau, se couplent au problème économique du coût des composants.

Classiquement, le catalyseur de platine est supporté par un matériau carboné poreux pour augmenter l'aire de contact avec les réactifs. De plus, le support doit pouvoir conduire à la fois les protons et les électrons de manière optimale. Si le support carboné est adapté pour la conduction des électrons, il est nécessaire de lui adjoindre un conducteur protonique. Il s'agit d'un ionomère de nafion, mais celui-ci, en plus d'être peu économique, peut restreindre la perméabilité aux gaz et bloquer les sites réactifs. De nouvelles approches ont été proposées, comme l'ajout d'agents conducteurs de protons sur le support carboné, par exemple la sulfonation du carbone par l'acide 2-aminoéthane sulfonique par Xu et al. [1]. Ces études sont cependant peu complètes et ne combinent pas caractérisation des matériaux, études électrochimiques et étude du comportement en pile.

Dans ce travail, des groupements acide sulfonique ont été greffés sur la surface d'un noir de carbone (Vulcan XC72) préalablement fonctionnalisé avec des nanoparticules de platine par deux méthodes : la polymérisation radicalaire in-situ du 4-styrène sulfonate et la réduction de diazonium. Les résultats montrent une amélioration assez nette des performances lors des tests en demi-pile, de l'ordre de 40%.

Les matériaux ont été caractérisés par HRTEM, XRD, XPS et par analyse élémentaire. L'activité électrochimique a été déterminée par voltammétrie cyclique en demi-pile, puis par des tests en piles (voltammétrie, spectroscopie d'impédance).

[1] Z. Xu, Z. Qi, A. Kaufman, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) A171.

AF-02-624

Mécanismes de carbonatation de CaO : le rôle des défauts ponctuels dans CaCO₃ étudié par simulations atomiques

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-624

R. Besson ¹, L. Favergeon ².

¹Université de Lille - CNRS-UMET - Villeneuve D'ascq (France), ²Ecole Nationale Supérieure des Mines - SPIN-EMSE - Saint-Etienne (France).

Afin d'améliorer la compréhension des mécanismes qui sous-tendent la carbonatation de CaO par CO₂, une réaction de grande importance pratique pour le captage de ce gaz, nous présentons une étude détaillée à l'échelle atomique, au moyen de simulations ab initio, des propriétés de défauts ponctuels dans la calcite CaCO₃. Pour ce faire, une investigation précise des potentiels chimiques pertinents pour les conditions expérimentales est requise. Considérant plus spécifiquement les défauts C et O liés à la diffusion de CO₂, les simulations mettent en évidence l'absence de C interstitiel, excepté peut-être sous forme complexe liée à d'autres défauts, ce qui contraste nettement avec la stabilité de O interstitiel. De plus, alors que les lacunes de C et O ne sont pas significatives à l'état neutre, leur rôle est mis en évidence dans les conditions expérimentales et incluant des états chargés. Les énergies de formation des lacunes de C et O, confrontées aux profils de potentiels chimiques à travers la couche de calcite en croissance, suggèrent la diffusion conjointe de C et O par des mécanismes lacunaires distincts et d'amplitudes semblables. Concernant la possible influence de défauts complexes, nos résultats indiquent que la diffusion interstitielle de CO₂ est défavorable. A l'inverse, la forte énergie de liaison de la lacune de CO₂ devrait être responsable d'une nette accélération de la diffusion de ce gaz.

AF-02-660

L'ETAIN DANS DES ALLIAGES: ELECTRODE NEGATIVE POUR ACCUMULATEUR LI-ION

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-660

A. Ladam ¹, L. Aldon ¹, P.E. Lippens ¹, J. Olivier-Fourcade ¹, J.C. Jumas ¹, P. Willmann ².

¹ICGM (UMR5253) - Montpellier (France), ²CNES - Toulouse (France).

L'amélioration des performances des batteries Li-ion nécessite la recherche de nouveaux matériaux et une meilleure compréhension de leurs mécanismes électrochimiques. Comme électrode négative les matériaux à base d'étain peuvent présenter de fortes capacités de stockage (jusqu'à 990 mAh/g) liées à la formation d'alliages riches en lithium (Li_7Sn_2 ou $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$). Cependant les fortes variations volumiques ayant lieu au cours des cycles de charge/décharge limitent grandement la durée de vie de telles électrodes. Pour résoudre ce problème différentes possibilités (matériaux composites, multi éléments métalliques) sont actuellement explorées.

Récemment nous avons montré que les paramètres hyperfins Mössbauer pouvaient être utilisés pour prédire et expliquer les performances électrochimiques des matériaux à base d'étain [1].

Dans ce travail nous montrerons leurs applications au système Ni-Ti-Sn.

[1] S. Naille, J.-C. Jumas, P.-E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, Journal of Power Sources, 189, 814-817 (2009).

Les auteurs remercient le CNES (Toulouse) et le Labex Chemisyst pour leur soutien financier.

CM-02-676

Nouvelle voie d'élaboration d'un métal poreux en vue de la réalisation d'une pile SOFC (Solid Oxide Fuel Cells)

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-676

D. Al-Kattan ¹, P. Lenormand ², P. Rozier ², F. Ansart ².

¹Doctorante - Toulouse (France), ²Maître de conférence - Toulouse (France).

La troisième génération des piles SOFC (Solid Oxide Fuel Cells) est basée sur l'utilisation d'un métal poreux servant de support mécanique sur lequel sont déposés les matériaux actifs de la cellule. Les matériaux les plus conventionnels sont la zircone yttrée pour l'électrolyte ($ZrO_2-8\%Y_2O_3$) [1], le cermet nickel-zircone yttrée pour l'anode (Ni-YSZ) [2] et les nickelâtes de lanthanide pour la cathode (La_2NiO_4) [3].

L'un des défis majeurs consiste à assembler la cellule par application de différents traitements thermiques successifs, tout en préservant l'intégrité du métal poreux support et en assurant une densification optimale de l'électrolyte.

Pour cela, nous proposons dans un premier temps d'élaborer les différentes parties de la pile par chimie douce (voie sol-gel) en passant par des oxydes puis de consolider l'ensemble par frittage flash SPS (Spark Plasma Sintering), bien connu pour densifier en conservant la microstructure initiale des matériaux pulvérulents grâce à des temps de frittage très courts. Cet empilement sera ensuite réduit sous hydrogène pur pour obtenir l'empilement complet sous forme métallique.

Les paramètres de synthèse des poudres (nature, concentrations des précurseurs, traitements thermiques, pureté des phases...), leur mise en forme par SPS (compositions, traitements thermiques...) et leur réduction sous hydrogène (phases obtenues après réduction, porosité...) seront décrits.

L'influence sur la nature et la microstructure du métal poreux support, des paramètres de synthèse, de mise en forme et de réduction, sera présentée et discutée notamment en relation avec les contraintes de mises en forme des matériaux actifs de la cellule.

- [1] J.W. Fergus, «Electrolytes for solid oxide fuel cells», Journal of Power Sources 162, 30 (2006) 1.
- [2] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, «A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells», Materials Science and Engineering A 362 (2003), 228.
- [3] H. Zhao, F. Mauvy, C. Lalanne, J.M. Bassat, S. Fourcade, J.C. Grenier, «New cathode materials for ITSOFC: Phase stability, oxygen exchange and cathode properties of $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ », Solid State Ionics 179 (2008) 35-36.

KN-02-688

Membranes composites Nafion-Sépiolite pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-688

C. Beauger ¹, G. Lainé ¹, A. Burr ¹, A. Taguet ², B. Otazaghine ².

¹MINES ParisTech - Sophia Antipolis (France), ²Ecole des Mines d'Alès - Alès (France).

Du fait de leur large domaine applicatif (transport, mobile ou stationnaire), les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) comptent parmi les piles les plus étudiées. Augmenter leur température d'utilisation permettrait entre autre de mieux valoriser la chaleur produite, de réduire la taille des systèmes de refroidissement ou encore de réduire les problèmes d'empoisonnement du catalyseur. Cela nécessite de développer des membranes alternatives au Nafion largement employées aujourd'hui.

L'objectif des travaux présentés, menés dans le cadre d'actions du groupe Nanomines, était donc de préparer et d'évaluer des membranes composites, Nafion-sépiolite, capables de fonctionner à plus haute température et à faible humidité relative pour éviter de devoir augmenter la pression de fonctionnement des systèmes, la conduction protonique nécessitant que la membrane soit humidifiée.

Ces membranes ont été préparées par évaporation de solvant à partir d'une dispersion de Nafion dans l'alcool additionnée de sépiolite fonctionnalisée. Elles ont été insérées dans des assemblages membrane-électrodes (AMEs) pour pouvoir être testées sur banc de test monocellule dans les conditions de fonctionnement des piles à combustible.

Les résultats obtenus montrent des évolutions de performances en fonction du type de fonctionnalisation effectuée sur la sépiolite et son taux de charge dans la membrane composite. Les propriétés mécaniques sont significativement améliorées ainsi que les performances en pile, particulièrement à « haute » température et faible humidité relative. Le gain de puissance à 0.6 V est de 50% à 100 °C et 50% d'humidité relative.

AF-02-706

Performances et mécanisme d'un matériau d'électrode négative prometteur pour batteries Li-ion : TiSnSb

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-706

C. Marino ¹, A. Darwiche ², P. Antitomaso ³, N. Dupré ⁴, H.A. Wilhelm ⁵, B. Lestriez ⁴, H. Martinez ⁶, R. Dedryvere ⁶, W. Zhang ⁷, F. Chamous ⁸, D. Lemordant ⁸, L. Monconduit ².

¹ICG-UMR 5253, CNRS - Montpellier (France), ²ICG-UMR 5253, RS2E - Montpellier (France), ³ICG-UMR 5253, CNRS - Montpellier (France), ⁴IMN, CNRS UMR 6502, RS2E - Nantes (France), ⁵IMN, CNRS UMR 6502 - Nantes (France), ⁶IPREM-ECP CNRS UMR 5254, RS2E - Pau (France), ⁷IPREM-ECP CNRS UMR 5254, PCM2E, Université F. Rabelais, Tours - Pau (France), ⁸PCM2E, Université F. Rabelais - Tours (France).

TiSnSb (600 Ah/kg après 200 cycles) a récemment montré des performances remarquables en tant que matériau d'électrode négative de type conversion.[1, 2] La formulation d'électrodes a permis de minimiser les effets de l'importante expansion volumique que subissent ces phases intermétalliques au cours du cyclage de la batterie. Nous avons étudié l'impact de différents liants et la CMC (carboxyméthylcellulose) a montré le meilleur compromis en termes de capacité réversible, cinétique et rendement faradique. L'amélioration de la percolation électrique apportée permet dès lors de cycliser la batterie TiSnSb/Li à des régimes relativement élevés (C à 8C, 1C: 1Li⁺/heure). Il a également été montré que les additifs (carbonate de vinyène (VC) et carbonate de fluoroéthylène (FEC)) présents dans l'électrolyte (LiPF₆ dans EC:PC:3DMC) ont un rôle déterminant sur la cyclabilité de ces électrodes, du fait de leur impact sur la nature de la SEI.[3] Néanmoins à bas potentiel, exacerbés par les changements volumiques provoqués par la réaction de conversion, les phénomènes de dégradation d'électrolyte (à base de LiPF₆ et d'alkyl carbonates) représentent toujours un frein à la cyclabilité de l'électrode. Pour comprendre la formation de la couche de passivation (SEI) qui en résulte, et son évolution en cyclage, nous avons utilisé des techniques de caractérisations complémentaires : XPS, RMN, spectroscopie Mössbauer et impédance complexe, dont les principaux résultats seront détaillés dans cette présentation.[4]

Les auteurs remercient ALISTORE-ERI et l'ANR pour le financement de H. Wilhelm et A. Darwiche.

Référence :

- (1) M.T. Sougrati, J. Fullenwarth, C. Marino, B. Fraisse, J.C. Jumas, L. Monconduit, J. Mater. Chem., 2011, 21 (27), 10069
- (2) C. Marino, M. T. Sougrati, A. Darwiche, J. Fullenwarth, B. Fraisse, J.C. Jumas, L. Monconduit, Journal of Power Sources, 2013, 736-741
- (3) H. Wilhelm, C. Marino A. Darwiche, L. Monconduit, B. Lestriez, Electrochemistry Communications, 24, 2012, 89
- (4) C.Marino, A. Darwiche, N. Dupre, H. Wilhelm, B. Lestriez, H. Martinez, R. Dedryvere, W. Zhang, F. Ghamouss, D. Lemordant, L. Monconduit, J. Phys. Chem. C., 2013, 117, 19302

AF-02-728

Polymères liquides ioniques redox. Une opportunité pour les batteries du future

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-728

E. Mourad, M. Meyer, A. Mehdi, A. Vioux, O. Fontaine.

ICGM-CMOS - Montpellier (France).

La conception de batteries flexibles organiques à base de polymères liquides ioniques (PILs) correspond à une demande actuelle du marché.[i] La technologie polymère offre la possibilité de moduler les propriétés (redox, condcution, mécanique) du matériau visé.[ii]

Les PILs synthétisés dans le cadre de cette étude ont pour objectif l'obtention de matériaux d'électrodes ou d'électrolytes (Figure 1). Leur fonctionnalisation par des groupements redox comme l'antraquinone ou le TEMPO permettront l'élaboration de la cathode ou l'anode (Figure 1). Plusieurs combinaisons de PILs redox avec des nanotubes de carbone pour former des nanocomposites ont été réalisées (Figure 1). D'autres PILs reticulés, à base de fonctions vinyliques, ont été élaborés pour servir comme électrolytes (Figure 1).

Les résultats obtenus en électrochimie (conductivité, voltammétrie cyclique) montrent l'intérêt de l'utilisation des PILs pour fabriquer les différents composants d'une batterie entièrement organique, et ouvrent la perspective d'en augmenter sa capacité. Dans cette communication, l'élaboration, les caractérisations, ainsi que l'utilisation du support PILs, seront présentées.

[i] Nishide.H, Science, 319,737 (2008)

[ii] Nishide and al, Adv. Mat, 21, 1627-1630 (2009)

CM-02-738

Electrodes de microsupercondensateur et de microbatterie sur structures 3D en silicium

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-738

E. Eustache ¹, C. Douard ¹, C. Lethien ², T. Brousse ¹.

¹Institut des Matériaux Jean Rouxel - Nantes (France), ²Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie - Lille (France).

Un défi majeur du développement des réseaux de capteurs communicants est de leur procurer une autonomie énergétique. A ce titre, les microbatteries Li-ion et les microsupercondensateurs semblent être de bons candidats pour stocker énergie et puissance. Néanmoins, la miniaturisation contraint à réduire fortement la surface de ces systèmes qui sont également limités en épaisseur, de par leur conception planaire à base de films minces. Afin d'améliorer leurs performances, la topologie 3D est idéale : l'épaisseur des couches de matériau actif (distance de diffusion des ions de l'électrolyte) est diminuée, alors la quantité de matériau par unité de surface (énergie stockée) est augmentée.

Dans cette étude, un substrat de silicium est gravé pour générer un réseau très dense de piliers ou de tubes. Un dépôt conforme d'une couche isolante (Al_2O_3) et d'un collecteur de courant (Pt) est réalisé par dépôt par couches atomiques (ALD). A partir de ce substrat générique, on réalise une électrode de supercondensateur en MnO_2 (fig.1) par électrodépôt ou une électrode de batterie en TiO_2 par ALD présentant une capacité exacerbée (fig.2). Nos derniers résultats vers la fabrication d'un supercondensateur 3D à électrodes interdigitées et d'une microbatterie Li-ion 3D solide monobloc seront présentés.

CM-02-747

Chaleur d'adsorption de la vapeur d'eau sur des matériaux solides : application pour la pompe à chaleur

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-747

A. Jabbari-Hichri, S. Bennici, A. Auroux.

Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon - Villeurbanne (France).

Le déficit énergétique imposé par l'épuisement des ressources fossiles d'une part, et l'augmentation de la consommation énergétique d'autre part, favorise de plus en plus l'utilisation de ressources propres et intermittentes telles que l'énergie solaire. En particulier, le stockage à sorption de vapeur d'eau par un matériau composite offre une capacité de stockage de chaleur thermique importante à long terme [1] par rapport aux autres technologies de stockage existantes telles que le stockage par chaleurs sensible, latente ou chimique [2]. Le stockage thermo-chimique, qui se fait habituellement par le biais de composés à base d'une matrice poreuse et d'un sel hygroscopique, se caractérise par une alliance entre la chimisorption et la physisorption.

L'objectif de ce travail consiste à élaborer de nouveaux composites qui permettent de libérer de la chaleur tout en se régénérant dans une gamme de température compatible avec la consigne donnée par les capteurs solaires. L'étape la plus difficile dans le développement de ce matériau est le choix de la matrice poreuse qui va être imprégnée par des hydrates salins. La capacité d'adsorption/désorption d'eau et la chaleur générée correspondante sont les propriétés les plus importantes à estimer pour les adsorbants dans les systèmes de stockage thermo-chimique. Ces propriétés ont été déterminées pour différentes zéolithes commerciales (CLP, 5A, Na-X et HY) en utilisant un analyseur thermique TG-DSC 111 de Setaram. Des cycles successifs d'hydratation (à 20°C) / déshydratation (à 150°C) ont été effectués pour vérifier la cyclabilité du système.

Il a été montré que les chaleurs d'adsorption/désorption d'eau mesurées pour les différentes zéolithes sont fonction de la quantité totale d'eau sorbée. La chaleur dégagée par kg de matériau augmente dans l'ordre CLP, 5A, Na-X et H-Y (402, 619, 658 et 703 kJ.kg⁻¹zéolithe respectivement) de façon concomitante avec la capacité de sorption de la vapeur d'eau (0.09, 0.15, 0.18, 0.22 et kJ.kg⁻¹H₂O respectivement). Ceci peut être attribué aux fortes interactions des molécules d'eau avec les cations compensateurs de charge[3].

En conclusion, on constate que les zéolithes 5A, Na-Y et H-Y sont des candidats prometteurs pour les applications de stockage thermique à long terme en raison de leur très forte chaleur d'adsorption à l'exception de la clinoptilolite qui est une zéolithe naturelle avec une faible teneur en Al ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9.6$) et par conséquent un nombre réduit de cations.

CM-02-769

Valorisation du CO₂ par voie solaire à partir de cycles thermochimiques basés sur de nouvelles structures pérovskites

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-769

A. Demont ¹, S. Abanades ¹, E. Beche ¹, M. Drobek ², A. Julbe ².

¹Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire, PROMES-CNRS (UPR 8521), 7 Rue du Four Solaire, 66120 Font-Romeu, France - Font Romeu (France), ²Institut Européen des Membranes (UMR 5635 CNRS, ENSCM, UM2), Université Montpellier 2- cc47, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France - Montpellier (France).

Ce travail s'inscrit dans le contexte de la valorisation du CO₂ par thermochimie solaire à haute température. L'objectif visé est le recyclage du CO₂ par la production de monoxyde de carbone CO qui est un des constituants principaux du gaz de synthèse. Le procédé étudié est basé sur un cycle thermochimique réalisé en présence d'un catalyseur de type oxyde, de manière à minimiser la température nécessaire à la dissociation du CO₂ (Fig.1). Ce cycle thermochimique implique d'abord une réduction de l'oxyde à haute température (réaction 1), pour ensuite faire intervenir CO₂ dans une ré-oxydation du matériau, libératrice de CO (réaction 2). L'oxyde de départ étant reformé, il peut donc être considéré comme catalyseur et ces réactions sont donc cyclables.

A l'heure actuelle, il est nécessaire de concevoir des catalyseurs capables d'abaisser les températures requises pour les réactions impliquées dans ces cycles thermochimiques tout en gardant un niveau de performance comparable par rapport aux composés qui sont actuellement les plus attractifs dans le domaine, tels que la cérine substituée au zirconium.¹ Les matériaux que nous avons étudiés sont des oxydes de type pérovskite ABO₃, principalement pour deux raisons : d'une part la richesse compositionnelle des matériaux de structure pérovskite permet d'envisager une grande variété de matériaux pour réaliser ces cycles. D'autre part, cette structure présente une cristallographie adaptée (Fig. 1), avec un rôle important de la chimie de défauts aboutissant par exemple à une non-stœchiométrie anionique matérialisée par la valeur de δ dans la formule ABO_{3- δ} . La combinaison d'un degré d'oxydation variable pour les cations métalliques du site B (ex. : Mn, Co, Fe) avec cette flexibilité de la teneur en oxygène nous a permis d'obtenir une réactivité prometteuse à la fois pour la réduction et la ré-oxydation du catalyseur, avec des productions en CO comparables à celles obtenues pour la cérine, et pour certains composés, l'abaissement des températures de cyclage. Nous présenterons ces

résultats en nous appuyant principalement sur des données collectées par analyse thermogravimétrique et diffraction des rayons X sur poudre.

Référence :

[1] A. Le Gal, S. Abanades, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 13516

CM-02-773

Etude par RMN de l'état de l'³He dans du Pd vieilli sous tritium

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-773

M. Segard ¹, T. Charpentier ², M. Moskura ², S. Challet ¹, A. Fabre ¹.

¹CEA Valduc - Is-Sur-Tille (France), ²CEA Saclay - Gif-Sur-Yvette (France).

Le palladium est utilisé comme catalyseur dans les techniques de traitement de gaz hydrogénés. Dans le cas du traitement de mélanges gazeux contenant du tritium (l'isotope radioactif de l'hydrogène) se pose une problématique particulière. La décroissance radioactive du tritium en ³He est responsable d'un phénomène de vieillissement, en grande partie dû à la nucléation et à la croissance de nano-bulles d'³He au sein même du métal.

Des expériences utilisant la technique de RMN sont utilisées pour mesurer la pression d'³He à l'intérieur de ces bulles en fonction du vieillissement, puisque le temps de relaxation spin-réseau de l'³He est lié à son état physique au sein des bulles [1]. En abaissant la température de l'échantillon, typiquement de la température ambiante à 150 K, les mesures des temps de relaxation montrent un changement significatif quand une transition fluide↔solide de l'³He intervient. En utilisant la température à laquelle ce phénomène se produit et une équation d'état de l'hélium appropriée, la pression moyenne d'³He à l'intérieur des bulles est calculée et comparée aux prédictions de modèles de vieillissement.

Dans cette étude, les pressions d'³He estimées au sein des bulles varient de 5 à 15 GPa dans des échantillons de palladium vieillis ayant des ratios He/Pd compris entre 0,01 et 0,19.

[1] G. C. Abell and A. Attalla, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 995-997

AF-02-785

Electrodéposition de films épais de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ par modulation périodique de couches successives d'alliages BiSb et de Te élémentaire.

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-785

M. Maas ¹, S. Diliberto ¹, C. Boulanger ¹, C. De-Vaulx ², K. Azzouz ².

¹Institut Jean Lamour UMR CNRS 7198, Université de Lorraine - Metz (France), ²Valeo Systèmes Thermiques - Le Mesnil Saint Denis (France).

L'intégration de générateurs thermoélectriques dans les échangeurs thermiques des voitures peut offrir la possibilité de convertir une partie de la chaleur perdue en énergie électrique afin d'améliorer le rendement global d'un moteur thermique. Cet objectif d'intégration nécessite la synthèse de films relativement épais de composés thermoélectriques de type p, $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. L'élaboration électrochimique directe de ce semi-conducteur est particulièrement difficile car le contrôle de la stoechiométrie et l'obtention d'une rugosité faible requièrent des protocoles complexes par synthèses en mode pulsé [1,2]. Toutefois, à notre connaissance les protocoles actuellement proposés dans la littérature ne permettent pas de dépasser 50 μm . Nous proposons une méthode originale qui consiste à élaborer dans un premier temps un film composite constitué de couches successives de BiSb_3 et de Te° ayant des épaisseurs dans un rapport compatible avec la stoechiométrie visée puis dans un deuxième temps, le recuire à 200°C sous argon pendant 12h afin de provoquer l'interdiffusion des éléments et obtenir ainsi un film monophasé de stoechiométrie $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. Nous présentons les différentes conditions expérimentales de synthèses et les caractérisations des films constituant le film composite initial ainsi que les conditions de traitement thermique qui nous ont permis la synthèse d'un film ternaire BiSbTe de 100 μm d'épaisseur. Les premières caractérisations des propriétés thermoélectriques mettent en évidence le caractère p du film.

Nous remercions l'ADEME pour son soutien financier.

1. D Del Frari, S Diliberto, N Stein, C Boulanger, JM Lecuire

Journal of Applied Electrochemistry, 36, 4, 2006 p 449-454

2. V. Richoux, S. Diliberto, C. Boulanger, J.M. Lecuire

Electrochimica Acta 52, 2007, 3053-3060

AF-02-791

Etude et élaboration par Close-Space Vapor Transport (CSVt), d'absorbeurs $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) en couches minces polycristallines destinés à la réalisation de photopile à faible coût

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-791

A. Sagna ¹, K. Djessas ², C. Sene ³, H. Chehouani ⁴.

¹Laboratoire PROMES-CNRS, UPR 8521, PRocédés Matériaux et Energie Solaire, Rambla de la thermodynamique, Technosud, 66100 Perpignan, France. ² Université de Perpign - Perpignan (France), ²Laboratoire PROMES-CNRS, UPR 8521, PRocédés Matériaux et Energie Solaire, Rambla de la thermodynamique, Technosud, 66100 Perpignan, France. ² Université de Perpignan Via Domitia (UPVD), 52 avenue Paul Alduy, 68860, Perpignan Cedex9, France. - Perpignan (France), ³Laboratoire Semi-conducteur et Energie Solaire, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, 5005 Dakar-Fan, Sénégal. - Dakar (Sénégal), ⁴Laboratoire procédés métrologie et matériaux pour l'énergie et l'environnement (LP2M2E), faculté des sciences et technique du Marrakech, - Marrakech (Maroc).

Le matériau CZTS est un semi-conducteur de type p, à gap direct (1,5 eV) et à structure tétragonale. En 1988 Ito et al ont mis en évidence ses grandes potentialités en tant qu'absorbeur dans les cellules solaires photovoltaïques. Malheureusement, ce matériau n'a pas suscité beaucoup d'intérêt depuis. Par ailleurs, les statistiques montrent que les filières photovoltaïques en couches minces à base de CIGS et CdTe, déjà existantes sur le marché, souffriront dans un avenir proche de la rareté et de la cherté des éléments tels que In, Ga, Te, et surtout de la toxicité et la pollution que peut engendrer le Cadmium. Pour ces raisons, récemment des recherches intensives sont menées sur le matériau CZTS. En 2013 un rendement record de 12.6% est obtenu pour le $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$. Ce rendement reste très loin du rendement théorique de 32%.

Nos travaux de recherches s'inscrivent dans ce dynamisme, à savoir l'élaboration et la caractérisation de CZTS à travers de nouveaux procédés à faible coût, de synthèse et de mise en forme en couches minces, pour améliorer les rendements de conversion affichés. Pour se faire, dans un premier temps, nous avons synthétisé le matériau massif CZTS pour la première fois à partir d'un protocole original utilisant la méthode du refroidissement lent programmé du

bain fondu. Le matériau obtenu a été caractérisé par DRX, MEB et EDS et les résultats montrent un lingot homogène, sans phase secondaire et quasi-stœchiométrique. Par la suite, le lingot a été préalablement broyé en poudres micrométriques (taille de grains $<40\mu\text{m}$) et des sources d'évaporation de CZTS compactes ont été préparées à partir de celles-ci. Dans un second temps, pour déposer le matériau CZTS en couches minces, nous avons choisi un procédé original et à faible coût basé sur le principe de la CSVT, qui est similaire à celui de la CVD à très courte distance, à savoir l'obtention d'un équilibre chimique réversible et un transport avec l'iode solide dans une phase gazeuse. Les couches minces de CZTS ont été déposées sur des substrats de verre et verre conducteur de type SnO₂ dopé Fluor. Pour différentes conditions expérimentales d'élaboration (températures de source et de substrat, pression d'iode dans le réacteur, distance source-substrat), et d'après les caractérisations structurales, optiques et électriques effectuées sur les échantillons obtenus, des propriétés optimales ont été atteintes pour produire des couches minces absorbantes de CZTS de bonne qualité.

AF-02-796

Transitoire thermique dans un écoulement microfluidique diphasique pour la stimulation d'un élément pyroélectrique en PZT sérigraphié : Application à la récolte d'énergie.

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-796

B. Charlot, D. Coudouel, F. Very, B. Sorli, P. Combette, A. Giani.

IES CNRS université Montpellier 2 - Montpellier (France).

La pyroelectricité permet de convertir un transitoire thermique en courant électrique. Dans une application à la récolte d'énergie à partir de sources thermiques (eau chaude) nous avons développé un système microfluidique diphasique qui permet à partir d'une source de pression unique la génération d'un signal électrique basé sur l'emploi d'un élément pyroélectrique. Cet élément pyroélectrique est un empilement de couche d'argent (pour les électrodes) et de PZT (couche active) obtenu par sérigraphie et frittage à chaud sur un substrat en verre. Un circuit microfluidique en PDMS comprenant une jonction en T est aligné et plaqué sur le substrat puis est alimenté par deux fluides non miscibles à des températures différentes. Un train de gouttelles est alors créé qui va produire un transitoire thermique lors du passage des gouttes sur l'élément pyroelectric. Le courant produit pendant les phases de montée et de descente en température peut alors être exploité pour de la récupération d'énergie.

KN-02-854

Nano-particules de SnO₂ confinées dans un carbone mesoporeux comme électrode négative pour batteries Li-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-854

J. Ali ¹, M.G. Camelia ², M. Laure ³, V.G. Cathie ⁴.

¹Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361 CNRS, CG/AIME (UMR 5253 CNRS), Université Montpellier II, Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, - Mulhouse (France), ²Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361 CNRS, Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459 - Mulhouse (France), ³ICG/AIME (UMR 5253 CNRS), Université Montpellier II, Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459 - Montpellier (France), ⁴Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361 CNRS, Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459 - Mulhouse (France).

Sn et SnO₂ sont des matériaux d'électrode négative très étudiés du fait de la forte capacité qu'ils permettent d'atteindre en batteries Li. Néanmoins ils souffrent d'une cyclabilité limitée due à l'expansion volumique inhérente au mécanisme d'alliage et à une agrégation des particules d'étain systématique après quelques cycles, à l'origine de la perte de contact électrique entre grains. Les effets du nanoconfinement sont étudiés depuis quelques années dans le domaine des matériaux de stockage de l'hydrogène, avec notamment des effets de taille et d'interface modifiant les propriétés thermodynamiques et cinétiques des matériaux de stockage, et restent peu regardés dans le domaine des batteries Li. Les composites SnO₂/carbones de la littérature sont généralement obtenus via des méthodes de préparation complexes à base de « template » de silice pour lesquels ni le confinement dans la porosité, ni la taille nanométrique ne sont clairement mis en évidence. Par une méthode plus simple nous avons préparé un composite micro/mésoporeux C/SnO₂ par simple imprégnation d'un carbone poreux (obtenu par voie « soft-templating ») par une solution de SnCl₄.5H₂O. Les nanoparticules (»2.0 nm) de SnO₂ sont alors confinées de manière homogène dans la matrice poreuse de carbone. L'étude électrochimique (vs. Li), a montré des performances exceptionnelles (par rapport à l'état de l'art) avec une capacité de 560 mAh/g après 100 cycles maintenue à 445 mAh/g après 2000 cycles à un régime de C (1.4 A/g) avec un rendement faradique proche de 100%. [i]

[i] A. Jahel, C. Matei Ghimbeu, L. Monconduit, C. Vix-Guterl, Adv. Energ. Mat. DOI:10.1002/aenm.201400025

CM-02-855

Alternative ionomers for redox - flow batteries

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-855

L. Pasquini ¹, R. Narducci ², K. Pelzer ¹, P. Knauth ¹, M.L. Di Vona ².

¹Aix Marseille Université, CNRS, MADIREL UMR 7246 - Marseille (France), ²Università di Roma Tor Vergata, Dip. Scienze e Tecnologia Chimiche - Rome (Italie).

The need to improve the distribution of resources on the earth, including clean and renewable energy, the necessity to reduce the pollution and the continuous increase of petrol cost, have reinforced the interest of the scientific community in systems for energy conversion and storage for medium to large scale application. In this scenario, electrochemical systems appear a good choice, given their flexibility, high efficiency and noise-less operation.

This has projected our attention to the study of polymeric membranes able to increase the efficiency of operation and decrease the costs of electrochemical energy storage devices like redox - flow batteries (RFB).

RFB can operate both with protonic and anionic membranes so that we study different ionomers to obtain both types of ionic conduction. We mainly focused our attention on the functionalization of aromatic polymers, especially polyetheretherketone (PEEK), because of its relatively low price and high chemical, thermal and mechanical stability.

To realize protonic conducting membranes, we synthesized sulfonated PEEK (SPEEK) by the introduction of sulfonic acid groups on the main chain and we stabilized them via cross-linking sulfone bridges using a reticulation agent (DMSO). We were able to maximize the ionic conductivity by controlling the degree of sulfonation (DS) of the membranes and, by crosslinking, to lower the water uptake and consequently the swelling and deformation of the membranes.

Furthermore, we synthesized and studied anion exchange membranes based on sulfaminated aromatic polymers made in a first step by chlorosulfonation of the polymer, which reacts in a second step with secondary amines (dimethylamine or diethylamine). The cast membranes were then functionalized by reaction with various inorganic acids (HCl, HBr, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄) to obtain anion-conducting ionomers. The main objective was to obtain membranes with high ionic conductivity, and excellent chemical, mechanical and thermal stability controlling the degree of sulfamination (DA).

Thermogravimetric analysis showed that the anionic membranes are thermally stable above 200°C, while mechanical tests gave a high elastic modulus and relatively low ductility; water uptake and ionic conductivity can be tuned by the degree of functionalization thus to obtain values of conductivity up to ≈ 3 mS/cm.

KN-02-859

Calcul et modélisation de systèmes binaires métal–hydrogène

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-859

J.C. Crivello, N. Bourgeois, J.M. Joubert.

CMTR-ICMPE-CNRS - Thiais (France).

Cette étude a pour objectif de coupler la méthode DFT et la modélisation Calphad afin de décrire l'équilibre thermodynamique d'un élément métallique avec l'hydrogène.

Prenons l'exemple de l'élément Er qui cristallise en maille hexagonale compacte (*hcp*), offrant la possibilité d'y insérer de l'hydrogène dans 3 sites de différentes natures (*Cf Fig*). Sous une pression d'hydrogène, il est observé expérimentalement qu'un premier hydrure ordonné ErH_2 se forme, accompagné d'une transition structurale en phase cubique, et qu'enfin, un hydrure ErH_3 se forme dans une maille trigonale. Afin de s'assurer de la séquence de formation et surtout d'estimer leur énergie de formation pour les exploiter dans un modèle Calphad, notre étude s'est focalisée sur des calculs DFT systématiques de toutes les phases (*hcp*, *fcc*, trigonale) en envisageant l'occupation de l'hydrogène de tous les sites possibles. Les résultats des enthalpies de formation (*Cf Fig*) révèlent un accord avec l'expérience à la fois qualitatif, puisque les deux phases ErH_2 et ErH_3 sont les seules structures stables, mais aussi un accord quantitatif puisqu'ils sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales.

Nous avons commencé à appliquer cette approche de manière systématique à différents systèmes *M-H*. Les résultats sont concluants, puisque non seulement il a été possible de décrire correctement la ligne de stabilité en accord avec l'expérience. Mais, de plus, des calculs de vibration de réseau (phonons) ont été réalisés et nous ont permis d'extraire les énergies de point zéro (ZPE), ainsi que des grandeurs thermodynamiques à température finie, telle que l'entropie vibrationnelle et la capacité calorifique.

Pour illustrer cette démarche, différents systèmes prototypes seront présentés tels que Pd-H, Ni-H, V-H, Mg-H.

Référence

J.-M. Joubert et J.-C. Crivello. *Int J Hydrogen Energy*, 37, p. 4246, 2012

CM-02-883

Etude en rampe en température des propriétés thermophysiques de composites PCL/Microcapsules de paraffine

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-883

S. Sari-Bey, M. Fois, L. Ibos, Y. Candau.

Certes - Créteil (France).

Afin de pouvoir modéliser les transferts dans des matériaux contenant des matériaux à changement de phase il est nécessaire de connaître l'évolution des propriétés avec la température. Cette évolution doit être mesurée quand la paraffine est à l'état solide mais aussi à l'état liquide. La microencapsulation de la paraffine permet d'éviter son écoulement lorsqu'elle est à l'état liquide, l'étude des propriétés thermophysiques est donc possible en utilisant une technique dédiée aux matériaux solides. La méthode périodique nommé DICO [1] et développée au laboratoire a été utilisée en rampe en température entre -15 et 42°C pour mesurer la conductivité (λ) et de la diffusivité thermique(a).

Ce travail porte sur l'étude des caractéristiques thermophysiques de différents composites à matrice polymère. Le MCP utilisé est une paraffine qui a récemment été microencapsulée. Des microcapsules de paraffine encapsulées dans du PMMA ont été mélangées à du PCL pour former des composites, différents pourcentages massiques de microcapsules ont été utilisés. La DSC a été utilisée pour mesurer les températures et les enthalpies des changements de phase ainsi que la capacité calorifique des composites.

Pour le PCL, nous avons observé que la conductivité thermique diminue quand la température augmente ce qui est normal car, pour un polymère semi-cristallin, la conductivité thermique diminue régulièrement avec l'augmentation de température en dessous du point de fusion. Le même comportement a été observé sur la variation de la diffusivité thermique. Par contre les capacités calorifiques volumique et massique augmentent avec la température. L'ajout de microcapsules de paraffine au polymère modifie peu les propriétés thermophysiques en dehors des phénomènes de changement de phase. Par contre lors des transitions solide-solide et solide-liquide de la paraffine on observe une nette diminution de la conductivité et de

la diffusivité thermique apparentes qui se combinent pour induire une augmentation de la capacité calorifique volumique. L'augmentation de la capacité calorifique est également observée en DSC.

[1] L. Ibos, R. Tlili, A. Boudenne, M. Fois, N. Dujardin, Y. Candau, Caractérisation thermophysique de matériaux polymères en fonction de la température en utilisant une méthode périodique, Congrès SFT 2013, Gerardmer.

CM-02-898

Elaboration de nouveaux composites à base de graphène et de nanoparticules d'oxyde métalliques : application dans les batteries Li-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-898

D. Begin ¹, X.J. Liu ¹, O. Gerber ², S. Bégin-Colin ¹, B. Pichon ¹, C. Pham Huu ¹, J. Come ³, P.L. Taberna ³, P. Simon ³.

¹CNRS - UdS - Strasbourg (France), ²CNRS - ISL - Strasbourg (France), ³CNRS - Université Sabbatier - Toulouse (France).

~~L'élargissement du marché des batteries et les exigences toujours plus grandes en termes de cyclabilité, de coût et de performances nécessitent de développer de nouveaux matériaux pour répondre à ces besoins. Parmi eux, les oxydes de transitions font partie des matériaux les plus prometteurs et connaissent actuellement un fort engouement du fait de leur coût, de leur abondance et surtout de leur aptitude à pouvoir stocker une quantité importante d'ions lithium. Ainsi, la capacité théorique de la magnétite est trois fois supérieure à celle du graphite (plus de 900 mAh.g⁻¹). Ces oxydes métalliques présentent cependant deux défauts : leur tenue mécanique et leur faible conductivité électrique. Ainsi, nous avons associé du graphène multicouche avec des particules de magnétite de morphologie framboise élaborées par une voie polyol solvothermale. Le rôle de la concentration en particules par rapport au support est primordial. Une forte affinité avec le support carboné est observée. Les premiers résultats électrochimiques effectués au CIRIMAT sont prometteurs : en effet dans le cas d'un composite Fe₃O₄/graphène avec un ratio (massique) de 5, une capacité d'une valeur de 660 mAh.g⁻¹ a été obtenue. D'autres nanoparticules ont tout récemment été synthétisées à partir d'autres métaux et nous discuterons de leur aptitude en tant qu'électrode de batterie.

High rate capabilities Fe₃O₄ based Cu nanoarchitected electrodes for lithium-ion battery applications Taberna P.L., Mitra S., Poizot P., Simon P., Tarascon J.M. Nature Materials 5 (2006) 567-574

Projet soutenu par l'Institut CARNOT "MICA" (Material Institut Carnot Alsace)

CM-02-903

Optimisation d'un nanocomposite Si/Ni_{3.4}Sn₄/Al/C utilisé comme électrode négative dans des accumulateurs Li-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-903

C. Thaury¹, F. Cuevas¹, M. Latroche¹, T. Azib¹, C. Jordy², G. Caillon², T. Hézèque².

¹CMTR - ICMPE - UMR 7182, CNRS-UPEC - Thiais (France), ²SAFT Batteries - Bordeaux (France).

Les batteries à ion lithium possèdent un potentiel de travail et une densité d'énergie élevées, une grande fiabilité et une flexibilité de conception. Pour améliorer l'autonomie de ces batteries, l'électrode négative en graphite (372 mAh/g) peut être remplacée par des éléments plus capacitifs tels que Si (3900 mAh/g) et Sn (994 mAh/g) [1]. Malheureusement, ces éléments subissent une forte expansion volumique lors du cyclage entraînant une mauvaise tenue mécanique [2]. Une solution pour limiter les changements de volume est d'enrober le silicium dans une matrice métallique. Avec cette approche, un matériau nanocomposite de composition massique 20Ni-48Sn-20Si-3Al-9C a été récemment développé avec une bonne capacité (~900 mAh/g) et une longue durée de vie (300 cycles) [3]. Il est constitué de nanoparticules de Si enrobées dans une matrice multi élémentaire contenant principalement du carbone et le composé intermétallique Ni_{3.4}Sn₄. Nos recherches se focalisent actuellement sur l'optimisation de ce matériau pour atteindre de meilleures performances. Plusieurs voies ont été explorées : Changement de rapport entre constituants, modification de la taille et de l'état de surface du silicium et remplacement du composé Ni_{3.4}Sn₄ par d'autres intermétalliques. Les caractéristiques structurales et microstructurales des composites obtenus ont été étudiées par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et en transmission. Les propriétés électrochimiques ont été évaluées par cyclage galvanostatique et voltamétrie cyclique.

[1] W.-J. Zhang, J. Power Sources. 196 (2011) 13–24.

[2] L. Beaulieu, et al, Electrochem. Solid State Lett. 4 (2001) A137–A140.

[3] Z. Edfouf, et al, J. Power Sources. 196 (2011) 4762–4768.

KN-02-908

New Fe-based oxyfluorides as rechargeable lithium ion battery at high voltage (average > 3V vs. Li⁺/Li)

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-908

A. Demourgues.

CNRS-Univ Bordeaux - Pessac (France).

The phospho-olivine LiFePO_4 is considered as the most promising positive electrode material for next generation large scale Li-ion batteries for electric vehicles, because of its large theoretical capacity, low material cost, low toxicity and safety. Metal fluorides present similar advantages, but have been ignored as rechargeable cathode active materials due to their insulating nature until the late 1990's. The Fe-based oxyfluorides with HTB (Hexagonal Tungsten Bronze) networks as positive electrode material in lithium battery have been investigated and exhibit outstanding Li intercalation properties depending on the composition and especially the O/F ratio. Fe hydroxyfluoride $\text{FeF}_{2.2}(\text{OH})_{0.8} \cdot 0.33 \text{H}_2\text{O}$ (as-synthesized precursor) with HTB network have been prepared by hydrothermal routes. From room temperature to 350°C under Argon atmosphere, HTB-type structure remained stable without any fluorine loss and only water departure. At $T=600^\circ\text{C}$ under Argon atmosphere, after decomposition into $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hematite and $\alpha\text{-FeF}_3$, Fe_2O_3 content has been refined and oxygen content into the iron oxyfluoride has been determined. Then, the as-prepared Fe-based oxyfluorides have been annealed under Ar at various temperatures after the water departure and the stabilization of O²⁻ and anionic vacancies substituting for F⁻. Various Fe-based oxyfluorides containing different content of F⁻/OH⁻/O²⁻ and H₂O have been firstly characterized by X-Ray diffraction, Partial Distribution Function (PDF) and Rietveld refinement for the structural features as well as Mossbauer spectroscopy for the local environment of Fe³⁺. Then, as far as the Fe-based oxyfluoride annealed at $T=350^\circ\text{C}$ under Ar is concerned, the occurrence of Fe³⁺ five-fold and six-fold coordinated to oxygen and fluorine have been shown. For the first time, the stabilization of anionic vacancies into the HTB network has been proposed. Pair Distribution Functions obtained on lithiated and delithiated samples indicated that the HTB network is maintained (in the 2 – 4.2 V voltage range) during the intercalation processes.. The distribution of various anions (F⁻, O²⁻, OH⁻) and vacancies around Fe allow a better perturbation and polarization of the Fe-X chemical bonding during the redox process. The best electrochemical performance was obtained for the Fe-based oxyfluoride containing the higher rate of O²⁻ and anionic vacancies as well as the lower content of structural water and hydroxyl groups.

CM-02-917

Electrode négative de batterie Li-ion de grande capacité surfacique à base de nanofils de silicium interconnectés

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-917

L. Leveau ¹, A. Gohier ², B. Laïk ³, J.P. Pereira-Ramos ³, P. Tran-Van ², C.S. Cojocaru ¹.

¹Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces, Ecole Polytechnique - Palaiseau (France), ²Renault, technocentre - Guyancourt (France), ³Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, ICMPE/GESMAT - Thiais (France).

En raison de sa grande capacité spécifique (3580 mAh/g), le silicium est l'un des matériaux les plus prometteurs pour remplacer les anodes en graphite dans les batteries au lithium. Malgré les grandes variations de volume qu'il subit au cours des cycles de charge/décharge successifs, des améliorations significatives de la stabilité du cyclage ont pu être obtenues grâce à l'utilisation de nanostructures^[1]. Cependant, la quantité de silicium déposée sur ce type d'électrode reste en général inférieure à 0,5 mg/cm², ce qui correspond finalement à une capacité surfacique inférieure à l'état de l'art qui de l'ordre de 2 mAh/cm².

Une nouvelle structure de nanofils de silicium interconnectés a donc été synthétisée grâce à un procédé CVD (chemical vapor deposition) en deux étapes, afin d'augmenter la capacité surfacique de l'électrode. La première étape correspond à la formation des nanofils standards. Puis un deuxième dépôt de catalyseur d'or suivi d'une deuxième croissance CVD mènent à la formation des nanofils secondaires, comme mis en évidence par l'image MEB présentée sur la figure ci-dessous. Différents échantillons ont été préparés en variant l'épaisseur du catalyseur, qui a une influence sur le diamètre des nanofils^[2], et la durée de la croissance qui détermine leur longueur. Ainsi des grammages de silicium allant jusqu'à 2,4 mg/cm² ont pu être obtenus.

Les premiers tests électrochimiques, réalisés face à Li, entre 20 mV et 0,8 V, avec un électrolyte EC/DMC + LiPF₆ 1M + FEC 5wt%, montrent que ce type d'électrode peut délivrer une capacité surfacique supérieure à 6 mAh/cm² à faible régime (C/20) et qu'une capacité d'environ 4 mAh/cm² peut être maintenue pendant plusieurs dizaines de cycles lors d'un cyclage à C/5.

[1] H. Wu , Y. Cui , Nano Today 7 , 14 (2012)

[2] A. Gohier, B. Laïk, J.-P. Pereira-Ramos, C.-S. Cojocaru, P. Tran-Van J. Power Sources 203, 135 (2012)

AF-02-921

Des oxydes conducteurs transforment l'eau en carburant électronique

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-921

A. Evstratov, A. Grishin, J.C. Roux.

MINES Alès - Alès (France).

Un comportement « inhabituel » des anodes d'oxydes dans les milieux aqueux commençait à attirer l'attention de chercheurs depuis les années 1960 – 1980s. Nous avons démontré récemment que les anodes composites, dont les surfaces sont formées par des films fins d'oxydes conducteurs, procèdent, dans des milieux aqueux, l'oxydation directe des anions d'hydroxyle adsorbés [1].

Un schéma simplifié des réactions élémentaires sur la surface d'anode élaborée en oxyde conducteur est le suivant : $Mn^{n+} - O^{2-} \rightarrow Mn^{n+} - O_{h+}^{-} + 1 e^{-}$, sous un potentiel positif appliqué à l'anode (1); $Mn^{n+} - O_{h+}^{-} + HO^{-} \rightarrow Mn^{n+} - O_{h+}^{-} \cdot HO_{ads}^{-}$ (2); $Mn^{n+} - O_{h+}^{-} \cdot HO_{ads}^{-} \rightarrow Mn^{n+} - O^{2-} \cdot HO_{ads}^{\circ}$ (3); $Mn^{n+} - O^{2-} \cdot HO_{ads}^{\circ} + HRS \rightarrow Mn^{n+} - O^{2-}$ (4); $M - O^{2-} \rightarrow M^{n+} - O_{h+}^{-} + 1 e^{-}$ (1), etc. Dans le schéma présent, M^{n+} signifie un cation de métal ; O^{2-} – un atome (anion) d'oxygène, dont l'état d'oxydation correspond à la valeur (-2) ou à la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6$; O_{h+}^{-} – un atome (anion) d'oxygène, dont l'état d'oxydation correspond à la valeur (-1) ou à la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^5$; h^{+} – un trou électronique dans la bande de valence d'oxyde ; HRS – un agent réducteur (*hydroxyl radical scavenger*) permettant de transformer les radicaux hydroxyles HO° en anions d'hydroxyle HO^{-} . Une charge électrique complémentaire provenant directement de l'eau peut donc être récupérée à l'extérieur de la cellule génératrice.

La partie expérimentale de cette étude a été réalisée à l'aide d'une installation de laboratoire : la cathode – une plaque de cuivre doré ayant $0,1 \text{ cm}^2$ de surface, l'anode – une plaque de verre conducteur SOLARONIX[®] ayant 2 cm^2 de surface, le milieu réactionnel – l'eau déminéralisée contenant 40 mg/L de l'hydroquinone $C_6H_4(OH)_2$ en tant qu'agent HRS.

La cellule de laboratoire chargée de 1 mL de solution « eau + HRS » générait le courant continu de 2,5 – 3,0 μA . Un calcul préliminaire montre qu'une cellule pilote alimentée par l'eau chargée d'un agent réducteur en solution (débit $\sim 5 \text{ m}^3 / \text{h}$), disposant de la surface totale d'anode de 480 m^2 et fonctionnant sous assistance d'une source d'énergie renouvelable (150W de puissance électrique) peut être considérée comme une source du courant contenu indépendant, dont l'intensité monte à 6A.

[1]. Evstratov A., Grishin A., Roux J.-C., et al., Intern. Conf. on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials ACIN-2013 (July 15th-19th, 2013, Namur, Belgium), Sci. Program, contribution P-065.

AF-02-928

Influence des conditions de cyclage sur les performances électrochimiques des électrodes de nanofils de silicium pour les batteries Li-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-928

L. Leveau ¹, B. Laïk ², J.P. Pereira-Ramos ², A. Gohier ³, P. Tran-Van ³, C.S. Cojocaru ¹.

¹Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces, Ecole Polytechnique - Palaiseau (France), ²Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, ICMPE/GESMAT - Thiais (France), ³Renault, technocentre - Guyancourt (France).

L'un des matériaux d'anode les plus prometteurs pour les batteries Li-ion est le silicium qui a une capacité de 3580 mAh/g. Son inconvénient majeur est cependant qu'il subit d'importantes variations de volume (de l'ordre de 300%) au cours des cycles de charge/décharge successifs. L'électrode est donc soumise à de fortes contraintes mécaniques qui entraînent la pulvérisation du matériau et la perte de contact avec le collecteur de courant. L'utilisation de nanostructures comme les nanofils de silicium a déjà permis d'améliorer la durée de vie grâce à une meilleure accommodation des variations de volume et à un contact direct avec le collecteur de courant^[1,2]. Pour améliorer davantage la stabilité du cyclage, différentes structures plus complexes ont été proposées^[3], nécessitant des synthèses en plusieurs étapes. Ici, au contraire, la caractérisation électrochimique est effectuée sur de simples nanofils de silicium et c'est l'influence des conditions de cyclage qui est étudiée, en particulier celle du potentiel de fin de délithiation (cut-off). Pour un cyclage avec une capacité fixée à 900 mAh/g et un électrolyte contenant du FEC (fluoroéthylène carbonate), un accroissement du nombre de cycles est ainsi obtenu en abaissant le cut-off, allant de 660 cycles pour 2V à plus de 2300 cycles pour 0,6V, ce qui est une performance exceptionnelle pour ce type d'électrode. De plus, un excellent rendement coulombique, supérieur à 99,5% est obtenu dans ce dernier cas après seulement 20 cycles et il se stabilise autour de 99,8% après 500 cycles.

L'évolution de la morphologie et de l'épaisseur de l'électrode est suivie grâce à des images MEB ex-situ effectuées à différents stades du cyclage. Il apparaît que l'abaissement du cut-off de délithiation mène à la formation d'une SEI (Solid Electrolyte Interphase) plus compacte au début du cyclage et à une réduction des craquelures au sein du matériau en fin de délithiation.

Une dissolution partielle de la SEI a probablement lieu à haut potentiel, ce qui est préjudiciable pour la réversibilité du cyclage et pour la tenue mécanique de l'électrode. L'abaissement du cut-off permet de conserver une morphologie plus stable et de prolonger ainsi la durée de vie.

[1] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zang, Y. Cui, Nat. Nanotechnol. 3, 31 (2008)

[2] B. Laïk, D. Ung, A. Caillard, C.-S. Cojocaru, D. Pribat, J.-P. Pereira-Ramos, J. Solid State Electrochem. 14, 1835 (2010)

[3] H. Wu , Y. Cui , Nano Today 7 , 14 (2012)

CM-02-932

GexSi1-x (x = 0.1, 0.25, 0.5) comme matériaux d'électrodes négatives pour batterie Li-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-932

D. Duveau ¹, L. Monconduit ¹, F. Cunin ².

¹ICGM-UM2 - Montpellier (France), ²MACS-ENSCM - Montpellier (France).

L'essor des questions environnementales nécessite de trouver des alternatives aux ressources fossiles (1), comme l'énergie d'origine photovoltaïque ou éolienne. Ces sources d'énergie sont localisées et intermittentes et nécessitent le stockage de l'électricité produite (2). Les batteries lithium-ions (LIB) jouent un rôle clef dans ce stockage de l'électricité de par leurs stabilités et leur faible entretien mais présentent une capacité trop faible.

Les électrodes à base de silicium possèdent une forte capacité théorique (3500 mAh/g) mais nécessitent encore d'être améliorées en terme de tenue en cyclage. Le germanium possède aussi une bonne capacité théorique (1384 mAh/g) et des conductivités ionique et électronique supérieures au silicium (4), mais reste onéreux.

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à la synergie entre les éléments Si et Ge pour une application comme électrode dans les LIB. Les travaux d'Abel et al montrent que la formation de solutions solides silicium/germanium est bénéfique pour augmenter la tenue en cyclage des électrodes à base de silicium (4). Nous avons réalisé la synthèse de composés GexSi1-x (x= 0.1, 0.25, 0.5) par mécanochimie. L'affinement des paramètres de maille à partir des diffractogrammes de rayon X et les spectres Raman montrent la formation des différentes phases souhaitées. La morphologie et taille de grains des phases obtenues ont été déterminées par microscopie électronique à balayage. L'analyse électrochimique des différents échantillons vis-à-vis du lithium montrent i) un meilleur maintien de la capacité pour les électrodes GexSi1-x, par rapport au silicium, ii) pour une capacité supérieure à celle du Ge. L'effet de synergie entre Si et Ge est donc démontré. La solution solide Ge0.1Si0.9 présente un bon compromis performances/prix (quantité de Ge) pour une synthèse simple. Le mécanisme d'insertion du lithium dans cette électrode étudié par DRX operando sera discuté.

Les auteurs remercient le Labex Chemisyst et l'institut Carnot CED2 pour le financement de ces travaux.

Références:

- (1) J. Gomes, J. Nascimento, H. Rodrigues. International journal of greenhouse gas control. 2 (2008) 130.
- (2) J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, J. R. Palacin Advanced Materials. 22 (2010) E170.
- (3) J. Goodenough, Y Kim Chemistry of Materials. 22 (2010) 587.
- (4) P. Abel, A. Chockla, Y-M. Lin et al. ACS nano 7 (2013) 2249.

CM-02-969

Synthèse, structure et propriétés d'intercalation d'un oxyfluorure de titane présentant un réseau anatase

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-969

D. Dambournet ¹, W. Li ¹, D. Corradini ¹, M. Salanne ¹, H. Groult ¹, M. Body ², C. Legein ², K. Chapman ³, M. Fukunishi ⁴, S. Komaba ⁴.

¹Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR-CNRS 8234 PHENIX, 75005 Paris, France. - Paris (France), ²LUNAM Université, Université du Maine, UMR CNRS 6283, Institut des Molécules et des Matériaux du Mans (IMMM), Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France. - Le Mans (France), ³X-ray Science Division, Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, USA. - Argonne (États-unis), ⁴Dept. Applied Chemistry, Tokyo Univ. of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162-8601, Japan. - Tokyo (Japon).

Les matériaux à base de graphite sont couramment utilisés comme électrode négative pour les accumulateurs lithium-ion. Néanmoins, ils souffrent d'un inconvénient majeur relatif à la sécurité, limitant ainsi leur utilisation dans les véhicules hybrides ou électriques. L'insertion du lithium s'effectuant principalement à 0.1V vs Li/Li+, un dépôt de lithium métallique peut se produire à la surface conduisant à des problèmes majeurs de sécurité. De plus, à faibles potentiels (<1V), la réduction de l'électrolyte à la surface de l'électrode forme une interface solide appelée SEI (Solid Electrolyte Interface) qui est thermiquement instable.

Dans la recherche d'alternative au graphite, une des voies adoptées est l'utilisation de matériaux plus électropositifs opérant dans la gamme de stabilité de l'électrolyte (>1V). Les composés à base de titane (TiO₂, Li₄Ti₅O₁₂...) opèrent dans cette gamme de potentiel, à savoir entre 1.4 et 1.8V, et font l'objet d'une recherche soutenue depuis plusieurs années. L'oxyde de titane présentant la structure du minerai Anatase est un des matériaux envisagé comme électrode négative. La réaction électrochimique entre le lithium et l'anatase est caractérisée par un plateau à 1.7-1.8V indiquant une transition de phase réversible (tétraogonale vers orthorhombique). Sous forme nanométrique, l'anatase peut délivrer une capacité proche de celle basée sur l'utilisation du couple Ti³⁺/Ti⁴⁺, ainsi que des densités de puissance élevée. Une approche complémentaire à l'utilisation de nanomatériaux consiste en l'introduction de lacune cationique dans le réseau cristallin afin d'accroître la mobilité du lithium.

Nous nous sommes intéressés à la stabilisation d'un réseau anatase dans lequel une partie de l'oxygène a été substitué par du fluor. La méthode de synthèse utilisée permet ainsi d'obtenir un matériau non-stœchiométrique dont la composition peut être modulée en modifiant les paramètres de synthèse. La structure/composition du réseau cristallin a fait l'objet d'une étude particulière en combinant différentes techniques physico-chimiques (diffraction des rayons X, PDF, RMN du noyau ^{19}F , XPS...). De plus, la stabilisation de lacunes cationiques a fait l'objet d'une étude par calcul DFT. Finalement, les propriétés d'intercalation vis-à-vis du lithium et du sodium seront discutées.

AF-02-975

Etude de polymères utilisés comme liants d'électrodes positives organiques pour accumulateurs au lithium

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-975

K. Fahsi ¹, A.E. Lakraychi ¹, F. Dolhem ², P. Poizot ³, L. Aymard ⁴, K. Djellab ⁵, J.P. Bonnet* ⁴.

¹Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), UMR CNRS 7314, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue Saint-Leu, 80039 Amiens; Laboratoire de Glycochimie des Antimicrobiens et des Agro-ressources (LG2A), FRE CNRS 3517, Université de Picardie Jules Verne, 10 rue Baudelocque, 80039 Amiens - Amiens (France), ²Laboratoire de Glycochimie des Antimicrobiens et des Agro-ressources (LG2A), FRE CNRS 3517, Université de Picardie Jules Verne, 10 rue Baudelocque, 80039 Amiens - Amiens (France), ³Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), UMR CNRS 6502, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes cedex 3 - Nante (France), ⁴Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), UMR CNRS 7314, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue Saint-Leu, 80039 Amiens - Amiens (France), ⁵Plateforme de Microscopie Électronique (PME), Université de Picardie Jules Verne, 100 rue Saint Leu, Bâtiment des Minimes, 80039 Amiens - Amiens (France).

Les accumulateurs lithium-ion constituent des sources de courant actuellement largement répandues pour des applications nomades. Un problème est que les composés inorganiques habituellement utilisés comme matériaux actifs d'électrodes positives (par exemple LiFePO₄) sont difficilement recyclables. Une alternative est l'utilisation de composés organiques conjugués en tant que matériaux électroactifs. Des cellules électrochimiques à faible impact environnemental, présentant une facilité de recyclage/destruction peuvent ainsi être envisagées. Cette alternative se heurte à plusieurs problèmes, avec en particulier une solubilisation de ce type de matériaux dans l'électrolyte.

L'idée de cette étude est de remédier à cet inconvénient par la mise au point et l'étude de liants polymères afin de limiter la dissolution de ce type de composés organiques dans les électrolytes courants. L'étude des potentialités offertes par la matière organique pour la fabrication d'électrodes, développée dans le cadre de projets antérieurs entre le LRCS et le LG2A [1], a abouti à l'obtention de performances électrochimiques prometteuses (550 mAh/g pour le rhodizonate de dilithium [2,3]). A ce niveau, une étude systématique de la mise en forme

d'une électrode composite pourrait permettre d'accroître encore ces performances. Pour cette étude, nous avons choisi comme molécule modèle l'indigo carmine disulfonate [4,5] qui présente un potentiel redox de 2.2 V et une capacité théorique de 110 mAh/g. Nous avons préparé différents type d'électrodes composites, en associant cette molécule à un additif carbone conducteur électronique et plusieurs types de macromolécules : d'une part des polymères perfluorés ou non (PVDF, PTFE, CMC) ainsi qu'à un polymère de type polyélectrolyte cationique synthétisé. Les caractéristiques de la batterie étudiées et optimisées sont : le mode de mélange des différents composants (broyage manuel ou broyeur Spex) et le choix de l'électrolyte.

De façon intéressante, une amélioration des performances électrochimiques est notée lorsque l'indigo carmine disulfonate est associé au polymère de type polyélectrolyte cationique, avec une capacité électrochimique initiale accrue en comparaison avec l'utilisation de polymères perfluorés.

[1] Energy Environ. Sci., 2010, 3, 1929–1933

[2,3] J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 8984- 8988 ; Electrochem. Solid-State Lett., 2009, 12, A102- A106

[4,5] Chemistry Letters, 2010, (39), 9, 950-952 ; Scientific Reports, 2014, DOI: 10.1038/srep03650

AF-02-985

Etude de la réactivité à l'interface graphite/électrolyte lors de l'emballement thermique d'une batterie Li-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-985

C. Forestier ¹, S. Grugeon ², S. Laruelle ², A. Lecocq ³, G. Marlair ³, L. Sannier ⁴.

¹Renault /LRCS/ INERIS - Guyancourt/ Amiens/ Verneuil-En-Halatte (France), ²LRCS - Amiens (France), ³INERIS - Verneuil-En-Halatte (France), ⁴Renault - Guyancourt (France).

Ces dernières années, le véhicule électrique a été mis sur le marché afin de lutter contre les problèmes de pollution et de dépendance énergétique. Cependant, l'aspect sécuritaire des batteries Li-ion, utilisées dans la majorité de ces véhicules, peut facilement être remis en cause par les médias (Boeing 787). La sécurité de ces batteries nécessite donc d'être abordée rigoureusement et scientifiquement et plus particulièrement le phénomène d'emballement thermique. En effet, une augmentation de la température peut provoquer un enchaînement de réactions exothermiques mettant principalement en jeu l'électrolyte et la surface de l'électrode négative de graphite (SEI).

Des récentes études de DSC en condition isobare d'un graphite lithié avec un électrolyte à base de LiPF₆ dissous dans un mélange de carbonates ont montré une contribution exothermique entre 100 et 300°C. Des techniques analytiques ont permis d'identifier ces phénomènes impliquant des processus chimiques et de réduction.⁽²⁾ (figure)

Le but de l'étude est de déterminer, à l'échelle du matériau, le degré de contribution du graphite et de l'électrolyte sur la réactivité à l'interface graphite lithié/électrolyte lors de l'emballement thermique.

Ce comportement thermique étant principalement expliqué par la stabilité des composants de la SEI vis-à-vis du PF₅, des additifs permettant de modifier la nature et la quantité de la SEI seront utilisés dans une première partie et leur influence sur le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte sera étudiée. La deuxième partie sera consacrée à l'étude de l'influence des caractéristiques du graphite (morphologie, surface BET...) sur ce comportement thermique. Enfin, l'effet du liant utilisé dans la composition des électrodes composites sera étudié.

(1)G. Gachot et al. / Electrochimica Acta 83 (2012)402–409

CM-02-1036

Oxydes réduits nanométriques pour le stockage de l'énergie

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1036

J. Besnardière ¹, T. Le Mercier ², D. Portehault ¹, S. Cassaignon ¹.

¹UPMC - Collège de France - Paris (France), ²Solvay Rhodia - Paris (France).

Oxydes réduits nanométriques pour le stockage de l'énergie

Parmi les oxydes, on peut distinguer les oxydes dits "réduits", dans lesquels le cation métallique est présent à un (ou plusieurs) degré(s) d'oxydation plus faible. La modification du degré d'oxydation du cation, et de la structure où celui-ci est incorporé, permet de modifier profondément les propriétés des solides observés.

L'objectif de ce travail a été de synthétiser par chimie douce en solution aqueuse des phases réduites de vanadium, molybdène et tungstène à l'échelle nanométrique pour le stockage de l'énergie. Ainsi, des phases relativement peu observées voire nouvelles ont été obtenues avec des tailles plus faibles que ce qui est répertorié dans la littérature.

En ce qui concerne le vanadium, deux systèmes d'oxyhydroxydes réduits ont été étudiés. Ces phases nommées häggite $V_2O_3(OH)_2$ et duttonite $VO(OH)_2$ ont été obtenues par des voies de synthèses originales permettant d'obtenir des nanoparticules de taille inférieure d'un ordre de grandeur à ce qui est répertorié. Dans le cas des oxydes de molybdène MoO_2 , nous avons mis en évidence des conditions de synthèse permettant un contrôle de la taille des nanoparticules et la plus forte surface spécifique jamais répertoriée ($86 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Il a été aussi mis en évidence un système constitué d'architectures cœur-coquille $C@MoO_2$ obtenu en une étape et par chimie verte, qui présente l'avantage d'être spontanément texturé à l'échelle nano et micrométrique ce qui permet l'amélioration des propriétés mécaniques et électriques d'électrodes pour des batteries Li-ion. Pour ce système original, la capacité théorique attendue pour MoO_2 a été atteinte, et l'électrode révèle une très meilleure cyclabilité, ce qui confirme l'intérêt de la texturation de ce matériau capable intrinsèquement, à l'échelle nanométrique, de stocker/déstocker 4 électrons. Enfin, le travail mené sur les composés réduits du tungstène ont conduit à la formation d'un bronze ammoniacal basé sur la structure hexagonale du tungstène. Ce composé, généralement obtenu de taille micrométrique a été synthétisé pour la première fois sous forme de nanoparticules qui présente des propriétés d'insertion intéressante.

CM-02-1051

Exfoliation de nanofeuillets de V₂O₅ pour les batteries au lithium par fluoration/défluoration.

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1051

P. Bonnet ¹, D. Avignant ¹, A. Oudahmane ¹, E. Petit ¹, K. Guerin ¹, B. Laik ², J.P. Pereira-Ramos ², R. Baddour-Hadjean ², P. Willmann ³.

¹ICCF - Clermont Ferrand (France), ²ICMPE - Thiais (France), ³CNES - Toulouse (France).

Dans ce travail, des nanofeuillets V₂O₅ ont été synthétisés avec succès par une technique simple d'exfoliation en phase aqueuse fluorée. L'exfoliation a pu être obtenue par insertion puis désinsertion thermique de molécules de HF dans la matrice d'oxyde de vanadium. Après un traitement thermique adapté, la diffraction des rayons X mais aussi la microscopie électronique confirment l'obtention de nanofeuillets de V₂O₅. Cette nanostructuration permet d'envisager une amélioration des performances électrochimiques de V₂O₅ comme matériau de cathode Li-ion en raison de très courts trajets de diffusion des ions lithium et des électrons. Les mesures électrochimiques réalisées sur le matériau exfolié montrent un profil de charge-décharge assez continu, caractéristique d'un matériau nanostructuré avec des plateaux bien moins définis que pour un matériau massif, ainsi qu'une amélioration de la capacité du matériau comparée à celle de matériau massif: 290 mAh/g vs 270 mAh/g au premier cycle (fig 1). Dans cette présentation, nous détaillerons la réponse structurale de V₂O₅ nanométrique au cours du processus d'insertion-désinsertion du lithium dans les nanofeuillets de V₂O₅.

L'ensemble des composés a été caractérisé structuralement en particulier par diffraction des rayons X, mais aussi par spectroscopies Raman et infrarouge. L'analyse structurale révèle que l'intermédiaire fluoré adopte une structure cristallographique bidimensionnelle dérivée de WO₃, H₂O non décrite dans la littérature dans le cas du vanadium. Nous présenterons ici les structures des différentes phases obtenues et les mettrons en relation avec leurs performances électrochimiques.

Figure 1 : profil électrochimique à deux électrons échangés de V₂O₅ exfolié (noir), du V₂O₅ fluoré (bleu) et du précurseur commercial (rouge)

CM-02-1082

Matériaux greffés Graphène/Silicium comme électrode négative de batteries à ion-lithium

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1082

O. Crosnier ¹, M. Weissmann ¹, B. Lestriez ¹, J. Gaubicher ¹, B. Humbert ¹, D. Guyomard ¹, C. Agnès ², L. Dubois ², F. Duclairoir ², G. Bidan ², T. Brousse ¹.

¹IMN - CNRS - Nantes (France), ²CEA - Grenoble (France).

Les performances en énergie et en puissance des batteries Li-ion dépendent fortement des propriétés physiques et chimiques des matériaux d'électrode. Parmi ceux-ci, les matériaux d'électrode négative offrent encore un vaste domaine à explorer afin d'améliorer à la fois leur capacité et la réversibilité pour le stockage de lithium. Dans ce contexte, l'élaboration d'électrodes négatives à base de silicium a conduit à de nombreuses recherches. En effet, la capacité spécifique élevée du silicium (3850 mAh.g⁻¹) est un atout majeur pour son utilisation même s'il présente plusieurs inconvénients (expansion volumique, formation irréversible d'alliages Li_xSi_{1-x}...) qui provoquent une dégradation précoce des électrodes et limitent ainsi son utilisation.

L'approche développée au laboratoire consiste à lier les deux matériaux par une liaison chimique covalente. Cette liaison, issue d'un greffage chimique d'un sel de diazonium (4-aminoaniline) permet la jonction des particules de graphène aux nanoparticules de silicium via un pont phényle.

Le graphène est particulièrement intéressant et prometteur en vue d'applications en batteries à ion lithium. Il possède une bonne conductivité électronique, et sa structure sous forme de feuillets est susceptible d'améliorer la résistance mécanique des électrodes en jouant le rôle de « tampon » lorsque les particules de silicium augmentent de volume, contribuant ainsi à maintenir la cohésion de l'électrode pendant les différents cycles de charge et décharge.

La synthèse de ces nanocomposites graphène / silicium se déroule en deux étapes différentes. Tout d'abord, la fonctionnalisation de feuilles de graphène est effectuée dans un milieu aqueux ou organique, par des groupes aminophényle. Ensuite, les groupes greffés sont diazotés, offrant ainsi la possibilité de relier les nanoparticules de silicium à celles de graphène.

Les matériaux d'électrodes ont été caractérisés par différentes techniques (ATG-SM, BET, MEB, IR/Raman, voltammetrie cyclique, cycles galvanostatiques...) aux cours des différentes

étapes de synthèse (modification du graphène, couplage graphène/silicium) afin de montrer la présence de ponts moléculaires et de déterminer leur influence sur le fonctionnement d'une batterie Li-ions. Les performances montrent clairement une amélioration significative des matériaux greffés par rapport au mélange simple graphène / Silicium.

CM-02-1087

Greffage moléculaire appliqué aux matériaux pour le stockage de l'énergie

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1087

T. Brousse ¹, D. Bélanger ², A. Le Comte ¹, J. Gaubicher ³, E. Lebègue ⁴, C. Cougnon ⁴, G. Pognon ¹, R. Retoux ¹.

¹Université de Nantes - Nantes (France), ²UQAM - Montréal (France), ³IMN-CNRS - Nantes (France), ⁴MOLTECH Anjou - Angers (France).

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage de l'énergie intermédiaires entre accumulateurs et condensateurs diélectriques. Actuellement la majorité des dispositifs commerciaux sont constitués de deux électrodes de carbone poreux plongées dans un électrolyte organique. Les électrodes de carbone activé présentent une capacité de double couche limitée à quelques dizaines de $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. De façon à augmenter leur densité d'énergie il est possible de greffer à la surface du carbone des molécules électroactives capables d'échanger réversiblement des électrons. Les réactions redox associées aux molécules greffées permettent l'ajout d'une contribution faradique à la capacité totale de l'électrode. Des poudres de carbone activé ont été modifiées avec succès en utilisant la méthode de réduction de sels de diazonium générés in-situ (1-4).

Des systèmes asymétriques fonctionnant en électrolyte aqueux ont ensuite été développés en associant une électrode négative de carbone modifié et une électrode positive en carbone modifié par une molécule électroactive dont la fenêtre électrochimique est complémentaire de la négative. La configuration asymétrique permet l'augmentation de la tension maximale de cellule. Les capacités de chaque électrode sont alors doublées par rapport au carbone initial. Le greffage de la 9,10-phenanthrenequinone sur carbone activé est une bonne illustration de ce type de dispositif. De très bonnes performances électrochimiques ont été obtenues : après 1000 cycles à 2 A/g la capacité totale d'une électrode greffée demeure 2 fois supérieure à celle d'une électrode de carbone non modifié.

Cette stratégie a été étendue à des systèmes fonctionnant en milieu organique, permettant ainsi de cumuler l'effet des molécules électroactives complémentaires greffées sur les deux électrodes de carbone et une tension de cellule plus importante qu'en milieu aqueux. Les résultats concernant les deux milieux (aqueux et organiques) seront présentés et comparés, en donnant des perspectives à ces travaux.

- (1) D. Bélanger, J. Pinson, Chemical Society Reviews 40 (2011) 3995
- (2) G. Pognon, T. Brousse, L. Demarconnay, D. Bélanger, Journal of Power Sources 196 (2011) 4117
- (3) A. Le Comte, G. Pognon, T. Brousse, D. Bélanger, Electrochemistry 81 (2013) 863
- (4) C. Cougnon, E. Lebègue, J. Gaubicher, T. Brousse, accepté pour publication dans Journal of Materials Chemistry A (mars 2014)

CM-02-1125

MATERIAUX ORGANIQUES /INORGANIQUES PAR EXTRUSION REACTIVE POUR L'OBTENTION de MEMBRANES de PILE A COMBUSTIBLE

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1125

V. Bounor-Legare ¹, S. Seck ², J.F. Gérard ², P. Buvat ³, J. Bigarre ³, B. Ameduri ⁴, J. Chauveau ⁵.

¹IMP@LYON1 - Villeurbanne (France), ²IMP@INSA - Villeurbanne (France), ³CEADAM - Monts (France), ⁴ENSCM - Montpellier (France), ⁵Arkema - Serquigny (France).

Des matériaux hybrides organiques - inorganiques PVDF/silice fonctionnelle ont été élaborés par génération in situ de la phase inorganique (chimie sol-gel à partir de polydiméthoxysilane et de mercaptopropylethoxysilane) par extrusion réactive. Pour préparer ces membranes par extrusion réactive, les cinétiques des réactions d'hydrolyse-condensation ont été étudiées pour les rendre compatibles avec les paramètres de mise en œuvre du copolymère poly(VDF-co-HFP) conjointement à l'obtention d'une fonctionnalisation suffisante pour envisager entre autre la conductivité protonique requise. L'optimisation de la conductivité protonique étant fortement liée à la morphologie des matériaux obtenus (diamètre des domaine inorganique inférieur au mm); il est indispensable de synthétiser et d'incorporer des copolymères compatibilisants [copolymères poly(VDF-co-MAF (acide α -trifluorométhacrylique) et des poly(VDF-co-HFP) ADX (PVDF-HFP greffé anhydride maléique)] entre les phases organique et inorganique et d'optimiser le rendement des réactions d'oxydation des groupements SH initiaux en groupements SO₃H. Grâce au contrôle du procédé de mise en œuvre et des paramètres de synthèse, des matériaux organiques-inorganiques originaux comme membranes de pile à combustible ont été préparés à base de copolymères fluorés et de charges siliciées fonctionnalisées SH comportant 15% massique de silice. Leurs propriétés électrochimiques ont été étudiées : CEI théorique de 2meq/g. (CEI expérimentales de 1 à 1.3 meq/g) pour des conductivités protoniques d'environ 30 à 80mS/cm.

CM-02-1146

**Thermoelectric properties of semi
conducting compound**

Sb_{71.22}Co_{2.97}Fe_{20.77}Ce_{5.04}

**02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de
l'énergie**

#CM-02-1146

M. Chitroub.

**Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux, Département de Métallurgie, Ecole
Nationale Polytechnique - Alger (Algérie).**

Thermoelectric properties of semi conducting compound Sb_{71.22}Co_{2.97}Fe_{20.77}Ce_{5.04}

M.Chitroub¹, M. Bouhafs¹, A. Daimellah¹ and H.Scherrer²

¹Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux, Département de Métallurgie, Ecole
Nationale Polytechnique

10, Avenue Hassen Badi, BP: 182 El-Harrach 16200 Alger, Algérie

mohamed.chitroub@enp.edu.dz, Tél: 00213 21 97 57 29, Fax: 00 213 21 52 29 73

²Laboratoire de Physique des Matériaux, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy

Parc de Saurupt, 54042 Nancy, France

scherre@mines.u-nancy.fr, Tél/Fax: 00 333 83 58 41 61

Abstract

Hot-pressed samples of the semi-conducting compound Sb_{71.22}Co_{2.97}Fe_{20.77}Ce_{5.04} were prepared and characterized by X-ray Thermal Differential Analysis and microprobe analysis. Thermoelectric characterization was done through measurements of the electrical and thermal

conductivities as well as the Seebeck coefficient between room temperature and 900K. All samples had p-type conductivity. The dimensionless thermoelectric figure of merit ZT increases with increasing temperature and reaches a maximum value of 1.22 at 873K.

Keywords: Semiconductors; Thermoelectric; Hot pressing; CoSb_3 ; Skutterudite.

CM-02-1147

Synthèse et caractérisation d'une pile à combustible déposée sur un support métallique poreux par des procédés secs

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1147

J. Fondard ¹, P. Bertrand ¹, A. Billard ², T. Franco ³, S. Fourcade ⁴, F. Mauvy ⁴, G. Bertrand ⁵, P. Briois ⁶.

¹IRTES-LERMPS - Belfort (France), ²LRC-CEA UTBM LIS-HP - Belfort (France), ³PLANSEE SE - Reutte (Autriche), ⁴ICMCB - Bordeaux (France), ⁵ENSIACET - Toulouse (France), ⁶FR FCLab CNRS 3539 - Toulouse (France).

La production d'énergie électrique par des processus propres et efficaces est un enjeu majeur depuis plusieurs décennies. Les piles à combustible (PaC) sont des dispositifs pouvant répondre à ce challenge car elles autorisent la production d'énergie électrique par une réaction électrochimique. Il existe différents types de PaC qui se distinguent essentiellement par leur température d'utilisation. Dans le cadre de ce travail, un intérêt est porté aux PaC à oxydes solides fonctionnant aux alentours de 1000°C. Un des verrous de ce type de PaC pour un emploi à grande échelle découle de cette haute température de fonctionnement car cela conduit à une forte réactivité entre les constituants de la pile et nécessite l'emploi de matériaux onéreux. La solution envisagée par les spécialistes du domaine passe par une diminution de la température d'utilisation vers 700°C, mais cela réduit considérablement les performances de la PaC. Il est possible de limiter cette chute de performances en élaborant le cœur de pile (Anode/Electrolyte/Cathode) en films minces.

Les piles de dernière génération sont réalisées sur des supports métalliques poreux. Pour cette étude, l'anode est un composé céramique/métal en nickel-zircone stabilisée à l'yttrium (Ni-YSZ) déposée par projection thermique en condition atmosphérique sur des supports poreux Fe-Cr nommés ITM (produits par PLANSEE SE). L'électrolyte en YSZ et la cathode en nickelate de lanthane (La₂NiO₄) sont ensuite synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Une barrière de diffusion en cérine gadolinée (GDC) est déposée par pulvérisation cathodique magnétron est intercalée entre la zircone et le nickelate. La figure 1 montre des fractographies MEB de l'édifice. Enfin, une caractérisation de l'édifice est effectuée par spectroscopie d'impédance complexe dans les conditions de fonctionnement d'une pile.

CM-02-1150

Propriétés structurales et microstructurales en température de As_2Te_3

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1150

C. Morin ¹, J. Carreaud ², J.B. Vaney ³, G. Delaizir ², E. Alleno ¹, A. Piarristeguy ⁴, J. Monnier ¹, C. Godart ¹, M. Ribes ⁴, A. Pradel ⁴, A.P. Gonçalves ⁵, E.B. Lopes ⁵, C. Candolfi ³, A. Dauscher ³, B. Lenoir ³.

¹ICMPE - Thiais (France), ²SPCTS - Limoges (France), ³Institut Jean Lamour - Nancy (France), ⁴Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France), ⁵IST/ITN - Lisbonne (Portugal).

Le besoin en énergies alternatives a permis de renouveler l'intérêt pour les matériaux thermoélectriques (TE), qui offrent la possibilité de récupérer la chaleur perdue en la convertissant en énergie électrique grâce à l'effet Seebeck. Le rendement de ces matériaux peut être directement estimé par leur facteur de mérite ZT (sans dimension) défini par la relation :



avec T, la température (K); α , le coefficient Seebeck (V.K^{-1}); λ , la conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et σ , la conductivité électrique (S.m).

Ainsi, le matériau idéal possède une mauvaise conduction thermique mais une bonne conductivité électrique. Dans ce cadre, les verres de chalcogénures, possédant un coefficient Seebeck élevé ($> 1 \text{ mV.K}^{-1}$) et une très faible conductivité thermique ($< 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), apparaissent prometteurs. Cependant, leur faible conductivité électrique ($< 1 \text{ S.m}$) doit être améliorée. Ceci est possible par exemple grâce à la germination d'une phase métastable $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ au sein d'un verre de chalcogénure de composition $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$ lors d'un frittage SPS (Spark Plasma Sintering) ^[1].

Cette communication présente la germination de la phase $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ et son évolution structurale au sein d'un verre $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$ par un suivi de diffraction de neutrons en température. Ainsi, il est démontré que la phase $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ apparaît à la température de 403 K et disparaît à 408 K au bénéfice de la phase stable $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$.

Plusieurs voies d'élaborations de la phase pure β -As₂Te₃ ont été envisagées. Ainsi, les résultats obtenus à partir d'un verre As₂Te₃ en fusion refroidi par ultra-trempe ou par trempe modérée sont détaillés.

Enfin, l'étude se focalise sur les évolutions microstructurales de β -As₂Te₃ au cours de broyages à haute énergie, et de l'influence des transformations observées sur les propriétés thermoélectriques de cette phase.

[1]: J.B. Vaney et al., J. Mater. Chem. A [1] (2013), 8190

AF-02-1151

Phase change materials for cooling and better air quality

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1151

A. Labihi ¹, N. Martaj ², R. Bennacer ³, M. El Ganaoui ⁴.

¹Université Cadi Ayyad - Marrakech (Maroc), ²EPF-Ecole d'Ingénieurs - Montpellier (France), ³ENS de Cachan - Cachan (France), ⁴Université de Lorraine - Nancy (France).

The performance of components of cooling machines is strongly related to their effectiveness. The climate control systems use the forced ventilation of the convection of the ambient air. The disadvantages of such systems are the noise, the consumption of electric power.

In this paper, we want to perform a study on the effectiveness of a cooling system using phase change materials (PCM) inside wall of a Mediterranean building.

The objective is to quantify the ability of the material to store and release energy and also to control the temperature of the building to be cooled.

The idea is to increase the thermal inertia of the building which will have the effect of significantly reducing the effect of diurnal external temperatures. To do this we have incorporated hydrated salts into concrete wall. The salt has the particularity to change phase at moderate temperature and thus store a large amount of energy. An optimization on both a numerical and experimental design is needed to reach a development process and implementation of this cooling system with PCM.

CM-02-1171

Nouvelle attaque chimique du Si en milieu HF-H₂O₂-AgNO₃ appliquée à la texturisation des cellules solaires au Si

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1171

S. Bastide ¹, W. Bodian ², J.M. Joubert ¹, D. Kobor ².

¹ICMPE-CNRS - Thiais (France), ²Université Assane Seck de Ziguinchor - Ziguinchor (Sénégal).

Nous présentons la première étude d'une attaque chimique de Si catalysée par Ag pour laquelle sont utilisés simultanément deux oxydants, H₂O₂ et AgNO₃, en milieu HF. Les attaques de Si à l'aide de catalyseurs métalliques, découvertes dans les années 2000, présentent l'intérêt d'être ultra-localisée, c'est-à-dire de graver Si selon la forme du catalyseur avec une précision de ~10 nm. Il s'agit typiquement de HF-AgNO₃, qui conduit au dépôt d'un réseau de Ag et concomitamment à la formation de nanofils de Si [1], et HF-H₂O₂, permettant de former des mésopores à partir de nanoparticules de Ag déposées préalablement [2,3].

Nous avons imaginé combiner ces deux systèmes pour obtenir des structurations de surface inédites. En effet, en présence des trois composants une réaction supplémentaire intervient, l'oxydation de l'argent déposé par H₂O₂, qui doit modifier la morphologie du catalyseur et en conséquence le relief gravé dans Si. Nos premiers résultats indiquent que le dépôt d'Ag dépend bien de la concentration en H₂O₂, avec formation de dendrites micrométriques à faible concentration, qui devient limitée à des nanoparticules isolées à forte concentration. Dans le premier cas, après élimination d'Ag, la surface présente une forte rugosité qui permet de diminuer la réflectivité de manière contrôlée (Fig. 1). Ces résultats ouvrent de nouveaux champs d'investigation sur les mécanismes de dissolution dans ces systèmes et sur les applications à la texturisation de surface des cellules solaires au Si multicristallin pour lesquels les traitements actuels sont complexes et insuffisamment efficaces.

[1] K. Q. Peng, Z. P. Huang, J. Zhu, Adv. Mater. 16 (2004) 73

[2] K. Tsujino, M. Matsumura, Adv. Mater. 17 (2005) 1045

[3] C. Chartier, S. Bastide, C. Lévy-Clément, Electrochim. Acta. 53 (2008) 5509

CM-02-1181

Caractérisation de la corrosion calendaire développée sur les alliages (La, Mg)₂Ni₇ utilisés comme matériaux pour électrode négative dans les batteries Ni-MH

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1181

J. Monnier ¹, H. Chen ¹, S. Joiret ², J. Bourgon ¹, L. Goubault ³, P. Bernard ³, M. Latroche ¹.

¹ICMPE UMR 7182 UPEC-CNRS - Thiais (France), ²LISE UMR 8235 UPMC-CNRS - Paris (France), ³SAFT - Direction de la recherche - Bordeaux (France).

Dans l'objectif d'améliorer les performances des batteries nickel-métal hydrure, et en particulier leur durée de vie, l'utilisation d'une nouvelle famille d'alliages hydrurables de type (A, Mg)₂Ni₇ (A=Terres rares) à capacité massique augmentée par rapport aux alliages habituellement utilisés de type AB₅ est un paramètre clé. Dans ce contexte, la compréhension des phénomènes de corrosion en milieu alcalin pour les matériaux contenant du magnésium, notamment dans le système (La, Mg)₂Ni₇ présente un intérêt majeur.

Ainsi, la corrosion calendaire de ces nouveaux alliages incluant le magnésium dans leur composition a été étudiée en milieu fortement alcalin (KOH 8,7M) pour des durées variant de quelques heures à plusieurs mois. La morphologie des produits de corrosion développés a été observée par microscopies électronique à balayage et en transmission. La nature des phases formées a été étudiée en couplant la diffraction des rayons X en approche macroscopique, la spectrométrie Raman en approche micrométrique et la diffraction électronique en approche nanométrique. Par ailleurs, une caractérisation élémentaire des produits de corrosion a été menée par des cartographies STEM - EDX à l'échelle nanométrique.

En combinant les caractérisations morphologiques, élémentaires et structurales, nous avons démontré l'influence prépondérante du magnésium, qui conduit à la formation d'un nouvel hydroxyde pseudo-binaire Mg_{1-x}Ni_x(OH)₂, alors que le lanthane forme au cours de son oxydation des aiguilles de La(OH)₃, possédant un coeur nanoporeux [1]. Les résultats observés sur les alliages 2:7 sont notamment comparés à des travaux antérieurs sur des alliages 1:5 [2].

References :

[1] J. Monnier et al., J. Power Sources (2014) soumis.

[2] F. Maurel, B. Knosp, M. Backhaus-Ricoult, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 78.

Ce travail est financé par le programme de recherche MALHYCE (ANR-2011-PRGE-006 01).

AF-02-1183

Propriétés thermoélectriques de $\text{Co}_{0.97}\text{Pd}_{0.03}\text{Sb}_3$ nanostructuré

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1183

M. Benyahia ¹, O. Rouleau ¹, A. Dauscher ², B. Lenoir ², E. Alleno ¹.

¹Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est - UMR 7182 CNRS - Thiais (France),

²Institut Jean Lamour (IJL), UMR 7198 CNRS Université de Nancy - Nancy (France).

Les skutterudites $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}_3$ ($M = \text{Ni}, \text{Pd}$) sont des matériaux thermoélectriques de type n [1]. Elles ont un facteur de mérite $ZT = \alpha^2 T / \rho \lambda = 0.6$ à 800K, avec α le coefficient Seebeck, T la température, ρ la résistivité électrique et λ est la conductivité thermique. Cette valeur, trop faible pour des applications en génération électrique, est limitée par leur conductivité thermique de réseau qui atteint environ $6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 300K. Nous avons montré lors de travaux antérieurs [2, 3] qu'il est possible de diminuer cette grandeur de 40% par réduction de la taille des grains ($\sim 250 \text{ nm}$). Les phonons qui transportent la chaleur sont alors diffusés aux nombreuses interfaces que constituent les joints de grains.

Nous présentons dans cette communication de nouveaux résultats obtenus sur $\text{Co}_{0.97}\text{Pd}_{0.03}\text{Sb}_3$ nanostructuré. Ce matériau est synthétisé au préalable par fusion – recuit des éléments. Lors du broyage à haute énergie qui permet de réduire la taille des grains, nous avons mis en œuvre de nouvelles conditions expérimentales de façon à atteindre des tailles encore plus petites tout en contrôlant au mieux le coefficient Seebeck et la résistivité. Pour inhiber la croissance des grains lors du frittage par Spark Plasma Sintering (SPS), nous avons ajouté des particules nanométriques de SiO_2 ou CeO_2 (effet Zener).

Après SPS nous obtenons des compacts de $\text{Co}_{0.97}\text{Pd}_{0.03}\text{Sb}_3$ avec des tailles de grains de l'ordre de 200 nm. Nous présenterons des mesures des propriétés de transport thermique et électrique qui devraient mettre en évidence les performances thermoélectriques accrues de ces matériaux nanostructurés.

[1] T. Caillat, A. Borshchevsky, J.P. Fleurial, J. Appl. Phys. 80 (1996) 4442.

[2] E. Alleno, L. Chen, C. Chubilleau, B. Lenoir, O. Rouleau, M. Trichet, and B. Villeroy, J. Electron. Mater. 39 (2010) 1966.

[3] E. Alleno, M. Gaborit, V. Ohorodniichuk, B. Lenoir, and O. Rouleau, J. Electron. Mater. 42 (2013) 1835.

CM-02-1188

EPITAXIE COHERENTE DE COMPOSES GAP ET GAASPN A AZOTE DILUE SUR SUBSTRATS DE SI POUR L'ELABORATION DE CELLULES PV TANDEM III-V/SI

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1188

O. Durand ¹, S. Almosni ¹, Y. Ping Wang ¹, C. Cornet ¹, A. Létoublon ¹, C. Levallois ¹, L. Pedesseau ¹, A. Rolland ¹, J. Even ¹, N. Bertru ¹, A. Le Corre ¹, A. Ponchet ², P. Rale ³, L. Lombez ³, J.F. Guillemoles ³.

¹Université Européenne de Bretagne, FOTON-OHM, CNRS UMR 6082, INSA - Rennes (France), ²CEMES-CNRS, Université de Toulouse - Toulouse (France), ³Institut de Recherche et Développement sur l'Energie Photovoltaïque (IRDEP), UMR 7174 - CNRS-EDF-ENSCP, EDF R&D - Chatou (France).

Les cellules solaires présentant les plus hauts rendements utilisent l'association de plusieurs matériaux III-V absorbants à gap direct renforçant ainsi l'efficacité d'absorption du rayonnement solaire. Cependant, l'intégration monolithique de ces matériaux dans une même cellule mène à des coûts de fabrication élevés. Notre étude porte sur l'intégration monolithique à bas coût d'une cellule PV multijonction sur Si monocristallin en développant une architecture du type tandem-cell constituée d'une jonction GaAsPN (1.7 eV) élaborée par épitaxie par jets moléculaires sur une couche ultra mince de GaP, cette hétérostructure étant déposée sur une jonction Si (1.1 eV) sur un substrat de Si. L'utilisation de matériaux de type GaAsPN, composés à azote dilué, en accord de maille sur Si permet de résoudre le problème du désaccord de maille rencontré lors de la croissance de la plupart des composés III-V sur substrat de Si. Bien que le GaP soit un matériau à gap indirect, les composés à azote dilué de type GaAsPN présentent des caractéristiques très proches de matériaux à gap direct et par conséquent une excellente absorption.

Un verrou lié à l'élaboration de ces hétérostructures consiste à obtenir une faible densité de défauts structuraux. Ces défauts (micro-macles et parois d'antiphases), initiés à l'interface entre le GaP et le Si, sont inhérents à la croissance d'un matériau polaire (III-V) sur un matériau non-polaire (Si). Ils sont mis en évidence par des analyses structurales fines par DRX (en laboratoire et au rayonnement synchrotron) et TEM sur des couches minces de GaP épitaxiées

sur substrats vicinaux de Si(001). L'optimisation des conditions de croissance montre une forte réduction des défauts structuraux à l'interface entre le GaP et le Si.

Des études de l'absorbeur GaAsPN (optimisation de la croissance et recuits post croissance), ont permis d'optimiser ce matériau, ainsi que son dopage. Des résultats préliminaires montrent un pic de PL (à température ambiante) à 1.75 eV, une excellente absorption, une grande longueur de diffusion des porteurs minoritaires, et un rendement quantique externe très encourageants pour l'élaboration de la jonction III-V.

En parallèle, la modélisation multi-échelles permet d'optimiser l'architecture visée notamment la jonction tunnel assurant la connexion électrique entre les deux jonctions III-V et Si.

Ces travaux sont financés par l'ANR à travers les projets MENHIRS (2011-PRGE-007-01) et SINPHONIC (2011 JS03 006-01)

CM-02-1192

Hydrures nanoconfinés comme matériaux d'anode pour batteries Li-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1192

Y. Oumellal ¹, C. Zlotea ¹, M. Latroche ¹, S. Basitde ¹, C. Cachet-Vivier ¹, E. Léonel ¹, S. Sengmany ¹, L. Aymard ².

¹ICMPE - Thiais (France), ²LRCS - Amiens (France).

L'utilisation des hydrures métalliques comme matériaux d'anode pour les batteries lithium-ion a été mise en évidence selon un mécanisme de conversion, où l'hydrure MH_x réagit avec les ions lithium pour former à la fin de la décharge le métal/alliage M et l'hydrure de lithium LiH : $MH_x + x Li^+ + x e^- \rightarrow M^0 + xLiH$. Parmi tous les hydrures métalliques, MgH_2 ($MgH_2 + 2 Li^+ + 2e^- \rightarrow Mg^0 + 2LiH$) a la capacité gravimétrique la plus élevée (2038 mAh/g).

Le présent travail rend compte de la réaction de conversion électrochimique des hydrures à base de Mg nanoconfinés dans des carbones poreux. L'utilisation de nanoparticules conduit à une diffusion plus rapide du lithium/hydrogène et à une meilleure conductivité électronique au sein de l'électrode composite, une plus faible polarisation et de meilleures performances électrochimiques sont ainsi attendues. Cette méthode de synthèse permet la formation des nanoparticules à base de Mg avec une taille moyenne de 5 à 10 nm par hydrogénation in situ d'un précurseur organométallique à base de Mg dans les pores d'un carbone hôte.

L'effet du rapport massique Mg/carbone (15, 25, 50 et 70 wt%) et les propriétés texturales de plusieurs types de carbones (surface spécifique, distribution et taille des pores) sur la distribution de la taille des particules à base de Mg a été étudiée.

Tous les hydrures synthétisés ont été testés électrochimiquement vis-à-vis du lithium comme matériaux d'électrode négative. Les résultats préliminaires montrent que ces matériaux ont des capacités de décharge/charge et une tenue en cyclage très prometteuses (figure 1).

CM-02-1203

Croissance et caractérisation de films de YF3 dopés terre rares par MOCVD en vue d'application pour la conversion du spectre solaire

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1203

E. Payrer ¹, A.L. Joudrier ², P. Aschehoug ³, R. Almeida ⁴, C. Jimenez ¹, J.L. Deschanvres ¹.

¹LMGP - Grenoble (France), ²IRDEP - Chatou (France), ³IRCP - Paris (France), ⁴ICEMS - Lisboa (Portugal).

Dans l'objectif de modifier le spectre solaire reçu par une cellule photovoltaïque afin d'améliorer son efficacité en récupérant par le processus de up conversion l'énergie non absorbée dans l'infrarouge, le codopage par l'Erbium et l'ytterbium permet d'optimiser l'efficacité des processus de conversion photonique. Parmi les matériaux possibles qui peuvent servir comme matrice contenant les ions de terre rares, le fluorure d'Yttrium est potentiellement un bon candidat du fait de sa faible énergie de phonon en particulier par rapport aux matrices oxyde ce qui limite les pertes nonradiatives et favorise ainsi la conversion spectrale. Les études sur la synthèse d'YF3 en couche mince ne sont pas encore nombreuses. Nous rapportons sur l'élaboration par MOCVD de couches minces de YF3 dopées Er et Yb sur Silicium à partir de précurseurs fluorés de type hexafluoroacétylacétonate dissous dans du monoglyme. Les couches obtenues entre 550°C et 630°C cristallisent dans la phase YF3 ou dans une phase oxyfluorure selon les conditions expérimentales. Les propriétés structurales et les propriétés de luminescence des couches sont discutées en fonction des conditions de dépôt (température, pression) et de la variation du dopage à partir de l'analyse croisée des résultats des techniques de caractérisation utilisées dans cette étude (FTIR, XRD, spectroscopie Raman, MEB, Fluorescence et temps de vie). Les couches codopées avec l'Yb présentent un effet de luminescence par Up conversion 5 fois plus important que les couches monodopées Er. De plus le maximum d'effet de Up conversion pour une excitation à 980nm est obtenu pour une teneur en Yb de 10% avec une teneur en Er de 1.5%. Par ailleurs l'étude en fonction de la puissance d'excitation confirme un processus à deux photons pour la luminescence verte et rouge de l'Er et à trois photons pour sa luminescence violette à 410nm.

AF-02-1210

Synthèse et caractérisation de matériaux à forte capacité volumique pour supercondensateurs fonctionnant en milieu aqueux

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1210

N. Goubard ¹, O. Crosnier ¹, C. Payen ¹, F. Favier ², T. Brousse ¹.

¹IMN-CNRS - Nantes (France), ²ICG-CNRS - Montpellier (France).

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage de l'énergie électrique intermédiaires entre les condensateurs et les batteries. Ils peuvent fournir de fortes puissances sur des temps courts avec une fréquence de répétition élevée. Ils sont donc adaptés pour des applications qui requièrent des pulses d'énergie sur des temps très courts (grues portuaires, phase d'accélération des véhicules...).

La densité d'énergie et les performances des supercondensateurs sont largement dépendantes des propriétés physiques et chimiques des matériaux d'électrodes. La recherche de nouveaux matériaux, aux propriétés de stockage améliorées (énergie et puissance massique et volumique) est nécessaire pour répondre aux besoins en systèmes de stockage performants tout en considérant un coût de fabrication modéré et un faible impact environnemental.

Si les densités d'énergies et de puissances massiques doivent être augmentées, il est primordial d'augmenter la capacité volumique des supercondensateurs, qui est l'un des facteurs limitant des applications stationnaires aujourd'hui. Le diagramme ci-dessous compare la densité d'énergie volumique (Wh/L) de différents oxydes à celle d'un système commercial à base de carbone activé (C/C) en fonction de leur densité et de leur capacité spécifique. La tension de cellule du système C/C est de 2,7V et celle à base d'oxydes est de 1,2V. Ce graphique met clairement en évidence le potentiel des oxydes (ou nitrures) de forte densité.

Des oxydes à forte densité contenant différents éléments peu coûteux (Manganèse, Fer) ainsi que des éléments plus lourds (Tungstène, Bismuth,...), ont ainsi été synthétisés par différentes méthodes (sol gel, spray pyrolytique, voie céramique haute température) afin de répondre à ces besoins. Les méthodes de synthèses, les caractérisations chimiques, physiques, et électrochimiques seront détaillées dans la présentation.

CM-02-1217

De l'utilisation de couches minces de tantale nitruré élaborées par plasma HIPPIMS pour la photo-électrolyse de l'eau

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1217

M. Rudolph ¹, M.C. Hugon ¹, E. Foy ², J. Leroy ², T. Minéa ¹, B. Bouchet-Fabre ².

¹laboratoire de physique des gaz et plasmas - Orsay (France), ²CEA-NIMBE - Saclay (France).

Notre but est d'analyser l'utilisation de couches minces élaborées par des techniques de dépôt plasma pour la fabrication d'hydrogène par électrolyse solaire de l'eau. Nous présentons ici nos premiers résultats sur des couches minces de tantale nitruré, Ta-Nx, dont le gap optique peut varier de zéro pour le TaN semi-métallique à 2.3eV pour Ta3N5.

Une technique de pulvérisation cathodique magnétron pulsé à haute puissance (HIPPIMS) a été appliquée à la synthèse de ces films minces (30-80nm) de nitrure de tantale. Le générateur d'impulsions nous a permis d'appliquer directement sur la cathode des impulsions de forte puissance de 10 μ s, à une fréquence de 1 kHz. La composition des films est contrôlée par le ratio gazeux [N₂] / [Ar + N₂] dans le réacteur et mesurée par techniques nucléaires élémentaires (RBS et NRA). La technique de HIPPIMS permet d'augmenter les espèces ionisées dans le plasma et par conséquent la concentration en azote dans les films. Elle induit aussi un effet de trempe entre deux impulsions et peut ainsi permettre de synthétiser des couches minces nanostructurées différemment des techniques de plasma continu. Nous montrerons comment cela peut induire des modifications sur la nanostructure des couches minces et permettre la synthèse de tantale nitruré semi-conducteur. Cet exposé sera basé sur l'étude de la nanostructure des couches minces par diffusion des RX en incidence rasante, de la bande de valence et des niveaux de cœur par XPS, de la morphologie par microscopie électronique à balayage et des mesures de transmission et réflexion optique entre le proche infrarouge et l'ultraviolet.

CM-02-1221

Un nouveau matériau d'électrode pour batteries Sodium-ion : $\text{Na}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1221

S. Difi ¹, I. Saadouné ¹, R. Hakkou ¹, K. Edström ², M.T. Sougrati ³, P.E. Lippens ³.

¹Université Cadi Ayyad - Marrakech (Maroc), ²Uppsala University - Uppsala (Suède),
³Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France).

En raison de son abondance naturelle, le sodium constitue une alternative intéressante au lithium pour le stockage électrochimique de l'énergie. Cependant il est nécessaire de trouver de nouveaux matériaux d'électrode et les phosphates de type nasicon à base de métaux de transition forment une famille prometteuse en raison des propriétés d'insertion des ions Na^+ et de leur stabilité structurale. Dans ce travail, nous avons évalué les performances électrochimiques et analysé les mécanismes d'insertion des phases $\text{Na}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. Des particules submicrométriques enrobées de carbone ont été obtenues par voie solide. Deux plateaux de potentiel sont observés respectivement à 2,2 V et 0,4 V. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer operando montrent que le premier plateau est associé aux transformations réversibles $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ alors que le second plateau est principalement lié à la transformation $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$. Pour le premier plateau, une capacité spécifique réversible de $120 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, proche de la valeur théorique, a été obtenue à C/10 (1 Na/10 h). Une bonne tenue en cyclage est observée, même à 10 C.

Les auteurs remercient l'agence Campus France (PHC Volubilis-Toubkal) pour son soutien financier.

AF-02-1223

MODELISATION DU PROFIL DE LA DENSITEE DE COURANT DANS LE POLYETHYLENE NAPHTALATE EN TENANT COMPTE de l'effet Schottky et l'effet de la polarisation

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1223

M. Abdellaou, N. Saidi.

usthb - Alger (Algérie).

A partir des résultats expérimentaux de mesures de courant sur des échantillons de PEN, ces derniers seront simulés en tenant compte du courant de conduction, pour cela nous avons considéré une injection de type Schottky.

Nous avons aussi tenu compte de l'effet de la polarisation, en utilisant la loi de polarisation obtenue expérimentalement, ainsi que les paramètres correspondant [1].

Ce travail nous a permis de comparer le courant calculer avec celui obtenu sur les films de polyéthylène- naphtalate à haut champ, et déduire le mécanisme de conduction prédominant dans chaque phase au cours de la charge, ce qui nous permettra de prévoir

A partir des résultats expérimentaux de mesures de courant sur des échantillons de PEN, ces derniers seront simulés en tenant compte du courant de conduction, pour cela nous avons considéré une injection de type Schottky.

Nous avons aussi tenu compte de l'effet de la polarisation, en utilisant la loi de polarisation obtenue expérimentalement, ainsi que les paramètres correspondant [1].

Ce travail nous a permis de comparer le courant calculer avec celui obtenu sur les films de polyéthylène- naphtalate à haut champ, et déduire le mécanisme de conduction prédominant dans chaque phase au cours de la charge, ce qui nous permettra de prévoir le claquage dielectric.

KN-02-1271

Multiple phases in the ϵ -VPO₄O - LiVPO₄O - Li₂VPO₄O system: a combined solid state electrochemistry and diffraction structural study

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-1271

M. Bianchini ¹, J.M. Ateba-Mba ², E. Suard ³, P. Dagault ⁴, E. Bogdan ⁴, D. Carlier ⁴, C. Masquelier ⁵, L. Croguennec ⁴.

¹ILL-LRCS-ICMCB - Grenoble (France), ²LRCS-ICMCB - Amiens (France), ³ILL - Grenoble (France), ⁴ICMCB - Bordeaux (France), ⁵LRCS - Amiens (France).

Polyanionic materials attract great interest in the field of positive electrode materials for Li-ion batteries. Tavorite (LiFePO₄OH) type materials are widely investigated, in particular vanadium phosphates such as LiVPO₄X (X = F, O). In this work we focus our interest on the composition LiVPO₄O. This oxy-phosphate shows the ability to exploit two redox couples, V⁵⁺/V⁴⁺ at 3.95 V vs. Li⁺/Li and V⁴⁺/V³⁺ at an average potential of 2.3 V vs. Li⁺/Li upon Li⁺ extraction and insertion, respectively. The two domains show marked differences both in the electrochemical signature and in the phase diagram.

In the high-voltage domain, LiVPO₄O exploits the V⁵⁺/V⁴⁺ redox couple and it transforms via lithium extraction into the ϵ -VPO₄O polymorph. This reaction is not complete after the 1st cycle, as only the composition "Li_{0.5}VPO₄O" can be reached, but the capacity improves significantly upon cycling and it can reach its theoretical value after 30 cycles (electrochemical grinding observed via the broadening of the diffraction peaks). In-situ XRD confirms that "Li_{0.5}VPO₄O" is not a stable phase and that Li deintercalation is limited by the poor transport properties within large LiVPO₄O particles. Since the crystal structure of the delithiated form ϵ -VPO₄O has been long debated, we have determined it using DFT calculations and Rietveld refinements, confirming that it belongs to the Cc space group.

In the low-voltage domain, lithium is inserted in the framework of LiVPO₄O and vanadium is reduced to V³⁺. Here as well, full capacity is achieved only when the material is ball-milled significantly to reduce the particle size. The complex series of phase transformations present in the phase diagram of LiVPO₄O has been studied thanks to in-situ XRD. Two intermediate phases Li_{1.5}VPO₄O and Li_{1.75}VPO₄O have been clearly identified. Their formation, through solid

solutions or two-phase reactions will be discussed and we will especially highlight how the magnitude of the volume change can induce stresses during the intercalation/deintercalation reaction. Finally, the end member $\text{Li}_2\text{VPO}_4\text{O}$ has been isolated and its structure determined for the first time thanks to ex-situ X-Ray and neutrons diffraction. Changes in the vanadium environment and chemical bond will be discussed in details through the $\epsilon\text{-V}^{\text{V}}\text{PO}_4\text{O}$ - $\text{LiV}^{\text{IV}}\text{PO}_4\text{O}$ - $\text{Li}_2\text{V}^{\text{III}}\text{PO}_4\text{O}$ phase diagram.

Bibliography: M. BIANCHINI et al., J.Mater.Chem. A, 2014, DOI: 10.1039/C4TA01518E

AF-02-1278

Microstructural and mechanical characterization of silica intended for photovoltaic application

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1278

A. Kefai¹, T. Sahraoui², A. Kheloufi¹, N. Drouiche¹.

¹Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique - Alger (Algérie), ²Université SAAD DAHLAB - Blida (Algérie).

In the technology of production of solar grade silicon for the photovoltaic cells manufacture, three successive stages can be distinguished: the mineral enrichment, the reduction of silica by carbon to obtain metallurgical grade silicon (MG-Si) and purification of metallurgical grade silicon for solar grade silicon obtaining (SoG). Our work focuses on the study of the raw material, namely silica: quartz, sandstone in order to we perform a metallographic characterization using an optical microscope which reveal the defects existing in the silica structure, such as inclusions and microcracks. So we made a taking hardness of Vickers hardness for the samples studied to demonstrate and confirm the existence of these imperfections which are causing bursting silica and producing as well fine particles in the furnace during a carbothermic process. The results allowed us to identify a correlation between the microstructure, mechanical properties of silica and silica behavior at high temperature in an electric arc furnace during the process of carbothermic.

KN-02-1282

How to advance the frontiers of H₂/O₂ biofuel cells ?

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-1282

E. Lojou ¹, A. De Poulpiquet ¹, D. Ranava ¹, M.T. Giudici ¹, N. Mano ², R. Gadiou ³

¹CNRS-BIP - Marseille (France), ²CNRS-CRPP - Bordeaux (France), ³CNRS-IS2M - Mulhouse (France).

H₂/O₂ biofuel cells are attractive devices able to take up the energy challenges launched by fossil fuel exhaustion. In this “green” device, hydrogen would be produced from biomass and biocatalysts would replace chemical catalysts. However, this biofuel cell development requires that: 1- biohydrogen production is enhanced, 2- hydrogenase, the key enzyme for H₂ oxidation is tolerant to oxygen, CO and sulfide, 3- current densities are enhanced, 4- the whole process is stable with time. A hyperthermophile [NiFe] hydrogenase was previously identified from an ancestral bacterium able to oxidize H₂ on a large range of temperature in the presence of O₂ and CO [1]. A preliminary H₂/O₂ biofuel cell was designed based on this enzyme immobilized in carbon nanotube network, which was demonstrated to deliver up to 300 μW.cm⁻² [2]. This work will discuss some relevant issues to get through the limitations highlighted by this first device.

First, [NiFe] hydrogenases are known to inactivate anaerobically at high potentials. This implies to use the biofuel cell in a restricted range of potentials. We will demonstrate in this work a light induced reactivation of the enzyme on quantum dots under turn-over which could be exploited in future biofuel cells [3]. Second, to enhance both the amount of electrically connected hydrogenases we turn to fishbone carbon nanofiber (CNF) network which develops high surface area and hierarchical porosity. We will especially focus on mass transport limitation in the CNF mesoporous film so that a great enhancement of the current densities for H₂ oxidation is observed [4]. Besides, we associate a thermostable bilirubin oxidase for O₂ reduction at the cathode to take benefit of the hyperthermophilic properties of the hydrogenase. We will discuss the design of a high power H₂/O₂ biofuel cell operating over a large range of temperature [5]. Finally, microbiology, microscopies and electrochemistry are coupled to study a synthetic microbial consortium which is demonstrated to enhance hydrogen production. A modification in the metabolic pathway is discussed that can explain such a result [6].

- [1] A. Ciaccafava et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2012).
- [2] A. Ciaccafava et al., *Electrochem. Com.*, (2012).
- [3] (a) A. Ciaccafava et al., *PCCP*, (2013); (b) C. Hamon et al., *Chem. Com.*, DOI/10.1039/c3cc49368g
- [4] A. De Poulpiquet et al., *PCCP*, (2014).
- [5] A. de Poulpiquet et al., *Electrochem. Com.*, (2014).
- [6] S. Benomar et al., *Nat. Com.*, submitted (2014).

CM-02-1290

Analyse expérimentale et prédictive des états de contraintes et de déformations dans les cœurs de pile à combustible de type PEMFC

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1290

C. Carral ¹, N. Charvin ¹, H. Trouvé ², N. Caqué ², P. Mélé ¹.

¹LEPMI - Le Bourget Du Lac (France), ²Axane - Sassenage (France).

L'état mécanique du cœur de pile (communément appelé MEA) joue un rôle essentiel sur la performance énergétique ou la durabilité d'une pile à combustible (PàC). Wen et al. ont par exemple montré que la méthode d'assemblage d'une pile affecte, à une échelle microscopique, le taux de compression du MEA et, à une échelle macroscopique, la performance globale du système [1].

Le développement d'un outil de prédiction 3D, intégrant les propriétés des différents matériaux ainsi que la géométrie de ses différents composants, s'est avéré indispensable afin d'optimiser le fonctionnement d'une PEMFC. Basé sur la méthode des éléments finis, un modèle numérique 3D a été développé dans cette étude, intégrant non seulement la géométrie réelle des cellules individuelles mais également les propriétés mécaniques linéaires ou non linéaires des différents matériaux présents dans les différentes couches du stack de la PàC [2].

En parallèle de ces travaux prédictifs, des moyens de mesures spécifiques ont été développés afin d'étudier le comportement mécanique de stacks au cours de la phase d'assemblage [3]. Pour ce faire, différents composants de la pile ont été instrumentés permettant la mesure synchrone des déformations des éléments d'extrémités de la pile et de la force appliquée lors du serrage. La comparaison entre les déformations et déplacements issus du modèle élément finis, avec les données issues des mesures expérimentales, a révélé des différences de 3 à 10%, permettant de vérifier la pertinence du modèle numérique.

Ces travaux ont notamment permis de mettre en évidence que la distribution des taux de compression des MEAs dépendait de la position de la cellule dans le stack d'une part, et des propriétés mécaniques des plaques bipolaires d'autre part.

[1] C. Wen et al. Journal of Power Sources 192 (2), 475-485, 2009.

[2] C. Carral et P. Mélé, International Journal of Hydrogen Energy 39 (9), 4516-4530, 2014.

[3] C. Carral et al. International Journal of Hydrogen Energy 39 (9), 4493-4501, 2014.

CM-02-1329

Le bronze α' - NaV_2O_5 électroformé : un nouveau composé d'intercalation du sodium

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1329

D. Muller-Bouvet, R. Baddour-Hadjean, M. Tanabe, N. Huynh, J.P. Pereira-Ramos.

CNRS-ICMPE - Thiais.

Récemment le concept de batteries sodium-ion est étudié afin d'offrir une alternative aux systèmes lithium-ion pour des raisons de coût et de réserves limitées en lithium. Avec un potentiel électrochimique proche de celui du lithium (potentiel standard de -2.71 V au lieu de -3.04 V pour Li) on peut espérer obtenir des tensions raisonnables avec des matériaux d'intercalation appropriés. Par contre la taille plus importante de l'ion sodium laisse présager des capacités spécifiques inférieures au cas du lithium et probablement une cinétique de réaction d'insertion plus lente.

Le travail présenté concerne l'insertion du sodium dans du pentoxyde de vanadium V_2O_5 . Malgré une cinétique plus lente, on démontre que le sodium s'insère électrochimiquement dans V_2O_5 en 2 étapes bien définies dont une seule permet une rechargeabilité significative correspondant à une capacité de 110 mAh/g disponible aux alentours de 2V.

Ces résultats se distinguent fortement du système au lithium tant du point de vue du comportement électrochimique que de la nature des phases impliquées.

Une étude structurale combinant la diffraction des Rayons X et la microspectrométrie Raman a été mise en œuvre afin d'élucider le mécanisme structural mis en jeu en fonctionnement. On a pu démontrer que la première étape correspondait à la formation électrochimique du bronze orthorhombique $\text{Na}_1\text{V}_2\text{O}_5$, formé de façon irréversible mais qui autorise l'insertion réversible de sodium dans un domaine de composition allant jusqu'à la composition $\text{Na}_{1.8}\text{V}_2\text{O}_5$.

Il est remarquable de noter que le bronze formé électrochimiquement $\text{Na}_1\text{V}_2\text{O}_5$, possède la symétrie, les valeurs de paramètres de maille, et la signature Raman de la phase orthorhombique NaV_2O_5 décrite par Pouchard et coll. [1] élaborée dans leur cas, par voie solide à haute température.

Une cyclabilité très intéressante est observée pour la première fois avec une capacité spécifique de 90 mAh/g au régime C/5 sur 20 cycles.

1. Pouchard, M., Casalot, A., Galy, J., and Hagenmuller, P., Bulletin de la société chimique de France, 1967, 11, 4343- 4348.

KN-02-1332

Ordre local et propriétés pseudo-capacitives de l'hydroxyde double lamellaire monométallique au cobalt

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-1332

F. Leroux ¹, P. Vialat ¹, C. Mousty ¹, C. Taviot-Gueho ¹, G. Renaudin ¹, H. Martinez ², J.C. Dupin ².

¹ICCF UMR6296 - Aubiere (France), ²IPREM UMR5254 - Pau (France).

La structure en feuillet des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) dérive de celle de la brucite $Mg(OH)_2$ avec la substitution d'une partie des cations divalents par des cations trivalents. Les feuillets sont ainsi constitués d'un plan d'octaèdres $M(OH)_6$ accolés par les arêtes et la charge positive induite par la présence de cations trivalents est contrebalancée par des anions situés dans le domaine interlamellaire. La formule générale des HDL est $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{m-x/m}]^{x-} \cdot nH_2O$, où la présence de cations électro-actifs comme Ni^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} peut procurer des propriétés d'oxydo-réduction intéressantes pour le stockage de l'énergie, l'électrocatalyse, ou le développement de biocapteurs.

Une réaction oxydative et topochimique est réalisée sur $\alpha-Co(OH)_2$ afin d'obtenir une phase HDL monométallique de formule $Co^{II}Co^{III}-CO_3$. Le taux de cations Co^{2+} oxydés dans le matériau HDL est déterminé par XPS et titration chimique et les caractérisations morphologiques et structurales sont, quant à elles, réalisées par DRX, IRTF, MEB et MET. La structure locale du composé a été étudiée par Absorption des Rayons X au seuil K du cobalt (EXAFS et XANES) ainsi que par l'analyse de la fonction de distribution de paires (PDF). Le comportement électrochimique de la phase HDL déposée en films minces est étudié en 0.1 M KOH par voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique. Déterminée par la méthode de cyclage galvanostatique avec limitation de potentiel (GCPL), une capacité maximale de charge de $1490 F \cdot g^{-1}$ est ainsi obtenue pour une densité de courant de $0.5 A \cdot g^{-1}$, le diagramme de Ragone sera présenté. Une comparaison systématique des propriétés électrochimiques avec celles du composé HDL bimétallique de référence $CoAl-CO_3$ montre les particularités et les avantages que confère le couple Co^{II}/Co^{III} au sein des feuillets HDL. Une étude de la stabilité de la performance lors du cyclage charge/ décharge a mis en évidence une diminution progressive de la capacitance mais avec une efficacité électrochimique restant toutefois constante. Une étude après cyclage (300 cycles) a permis de distinguer la part du matériau dit « bulk » de celle de surface et également de constater que l'ordre local des cations est maintenu avec un pourcentage en Co^{3+} , quant à lui, variant de 33 à 60 %, pour l'état réduit

ou oxydé, respectivement, ce pourcentage étant de 13% avant traitement électrochimique.

AF-02-1343

A Synergic combination between polarized electrodes and polymeric membranes for photo-electrodeposition of lead

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1343

H. Kerdjoudj, M. Trari, O. Arous.

USTHB - Alger (Algérie).

The present work combines the solar energy with the environmental protection through the membrane selectivity for metallic ions. Firstly, we have elaborated new polymeric membranes for ions separation. The membrane is made up of cellulose triacetate (CTA) modified by other hydrophobic polymers (polymethyl methacrylate (PMMA), polyvinyl chloride (PVC), poly-4-vinyl pyridine (P4VP)) and poly-electrolytes (polyethylenimine (PEI), polyvinyl alcohol (PVA), polyacrylamide (PAM)) using 2-nitrophenyl pentyle ether (NPPE) as plasticizer. Different membranes are characterized by Fourier Transform Infra-Red (FTIR), X-Ray diffraction (XRD), Thermo-Gravimetric Analysis (TGA) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Secondly, we have synthesized two new semi-conductors: (n configuration) and CuCrO_2 (p configuration) and photo-electrochemical measurements were undertaken. Finally, as application, the transport of Pb^{2+} using synthesized membranes coupled with the photo-electrodes is investigated. The photo-catalytic results indicate that the combined system p- CuCrO_2 /membrane/n- $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ enhances considerably the electrons transfer toward the delafossite CuCrO_2 . The diffusion flux of lead increases considerably when the electrode is activated by solar illumination.

CM-02-1354

Détermination de la composition chimique des nanofils de Silicium utilisées comme matériau d'anode pour les batteries Li-Ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1354

I. Florea ¹, L. Leveau ¹, A. Gohier ², B. Laik ³, P. Moreau ⁴, C.S. Cojocaru ¹.

¹LPICM-Ecole Polytechnique - Palaiseau (France), ²Renault SAS DREAM/DETA/SEE - Guyancourt (France), ³ICMPE/GESMAT - Thiais (France), ⁴IMN - Nantes (France).

De nos jours les batteries Li-ion sont un des systèmes de stockage d'énergie les plus populaires. De grands efforts sont faits pour améliorer leur densité d'énergie et prolonger leur durée de vie, et ceci en optimisant les matériaux d'accueil pour l'insertion du lithium. Récemment les Nanofils de Silicium (SiNWs) ont commencé à être utilisés comme électrode négative[1]. En plus de leur capacité de charge élevée, leur structure 1D permet d'accommoder plus facilement les variations de volume subies par l'électrode au cours du cyclage et facilite le transport axial de charge tout en optimisant les distances de diffusion radiale d'ions de Li. Néanmoins, une des problématiques spécifique pour ces matériaux concerne leur dégradation progressive liée aux variations de volume pendant le cyclage. Dans ce cadre, la question clé abordée par ce travail concerne la détermination d'une corrélation précise entre les performances des électrodes et leurs caractéristiques morphologiques, structurales et chimiques. Du point de vue expérimental, les seules techniques qui permettent leur accès à l'échelle nanométrique sont celles basées sur la microscopie électronique à transmission-MET. Par ailleurs, les avancées technologiques ont rendu possible la conception de porte-échantillons spécifiques qui permettent l'analyse des matériaux sensibles sans exposition à l'air et sans dégradation. L'approche proposée ici vise à combiner les techniques de MET avec la spectroscopie de pertes d'énergie-EELS pour la détermination des modifications de morphologie et composition chimique de nanofils de Si pendant les cycles de lithiation/délithiation. Du point de vue morphologique les analyses par MET montrent l'expansion du volume pendant le cyclage. Concernant la composition chimique, les spectres EELS enregistrés dans des gammes d'énergie en dessous de 20eV, ont permis l'identification des alliages Li_xSi dans le nanofils cyclés. Pour celles lithiés une analyse détaillée des spectres EELS a permis l'identification d'un pic principal à 13eV révélant la signature d'un alliage $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$. Les pics à 9 et 20eV également identifiés, ont été affectés à la présence d'un alliage de Li_xSiO_y et à la phase SEI. Pour celles délithiées, un pic à 16eV spécifique au Si a été identifié.

Ces résultats mettent en évidence l'utilité de la technique EELS et d'un porte-échantillon spécial pour sonder les changements de composition de nanofils de Si pendant le cyclage.

[1] Laik B. et al. *Electrochimica Acta* 2008.

AF-02-1355

Analyse Raman in situ/ex situ en autoclave : mesurer la stabilité des matériaux vs. l'eau et le proton

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1355

P. Colomban.

Sorbonne Universités, UPMC Paris 6, MONARIS umr8233 CNRS - Paris (France).

L'exposition de matériaux à des températures élevées en présence de vapeur d'eau conduit à des modifications et dégradations souvent mal comprises du fait du caractère très particulier du proton. La dégradation des matériaux d'électrodes et des électrolytes apparaît une des principales limitations de la durée et vie -et donc de l'intérêt économique – des dispositifs de la filière Hydrogène et de conversion du CO₂. Le couplage d'autoclaves pouvant supporter différentes atmosphères humides réactives (jusqu'à 50/80bar et 600°C) avec un spectromètre Raman à très haute sensibilité permet d'analyser les phases de surface en équilibre thermodynamique, avec ou sans application de courant et de valider les mesures ex situ. L'accélération des cinétiques permet une mesure quantitative du vieillissement par comparaison de la quantité de phases formées par réaction avec l'eau et les éléments/gaz dissous. Des résultats obtenus en collaboration pour différents électrolytes et matériaux d'électrodes anhydres utilisables en électrolyseurs ou piles à combustible seront pris comme exemples [1-4].

1. Ph. Colomban, *Proton and Protonic Species: the Hidden Face of Solid State Chemistry. How to Measure H-Content in Materials?*, **Fuel Cells** 13 [1] (2013) 6-18. <http://dx.doi.org/10.1002/face.201200088>

2. A. Slodczyk, O. Zaafrani, M.D. Sharp, J.A. Kilner, B. Dabrowsky, O. Lacroix, Ph. Colomban, *Testing the chemical/structural stability of proton conducting perovskite ceramic membranes by in situ/ex situ autoclave Raman microscopy*, **Membranes** 2013, 3(4), 311-330; doi:10.3390/membranes3040311

3. S. Upasen, P. Batocchi, A. Slodczyk, Ph. Colomban, F. Mauvy, Structural stability of Ln₂NiO_{4+d} ceramics under high temperature and high water pressure operating conditions, Proc. IDHEA 2014 International Discussion on Hydrogen Energy and Applications, Nantes, 12-15 Mai 2014.

4. A. Pons, E. Béchade, P.-M. Geffroy, M. Colas, J. Jouin, O. Masson, Ph. Thomas, I. Kagomiya, T. Asaka, K. Fukuda, A. Slodczyk, Ph. Colombari, Synthesis, protonation and electrochemical characterization of lanthanum silicate oxyapatite as ionic conducting material for fuel cells applications, IDHEA 2014 International Discussion on Hydrogen Energy and Applications, Nantes, 12-15 Mai 2014.

AF-02-1369

Nouvelle approche pour la synthèse et la mise en forme de nanoparticules de Zn_{1-x}Mg_xO en couches minces pour des applications photovoltaïques

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1369

M. Kahina ¹, D. Kamal ², C. Hassen ³, H. Samir ⁴.

¹Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES)-CNRS, Tecnosud , Rambla de la thermodynamique, 66100 Perpignan, France; Université de Perpignan Via Domitia (UPVD), 52 avenue Paul Alduy, 68860, Perpignan Cedex9, France; Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (LATAGE), - Pepignan (France),

²Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES)-CNRS, Tecnosud , Rambla de la thermodynamique, 66100 Perpignan, France; Université de Perpignan Via Domitia (UPVD), 52 avenue Paul Alduy, 68860, Perpignan Cedex9, France - Pepignan (France), ³LP2M2E, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cadi Ayyad, Gueliz, BP 54, Marrakech, Maroc - Marrakech (Maroc), ⁴Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES)-CNRS, Tecnosud , Rambla de la thermodynamique, 66100 Perpignan, France; Université de Perpignan Via Domitia (UPVD), 52 avenue Paul Alduy, 68860, Perpignan Cedex9, France; Faculté de technologies, Université M'sila, B.P166 ICHBELIA.M'sila 28 - Perpignan (France).

Les matériaux nécessaires aux dispositifs convertissant l'énergie solaire photovoltaïque donnent lieu actuellement à de nombreux travaux de recherche et de développement. Parmi ces matériaux, le composé Zn_{1-x}Mg_xO nanostructuré en couches minces s'avère un substituant prometteur à la couche tampon de sulfure de cadmium (CdS) dans la configuration des cellules photovoltaïques à base de chalcopyrites. En effet, le Zn_{1-x}Mg_xO présente de nombreux avantages en termes de coût et de respect de l'environnement. Ses propriétés optiques remarquables font de lui un matériau qui répond aux critères de sélection pour une couche tampon. Dans cette optique le travail présenté vise une approche totalement nouvelle, focalisée sur l'association de deux techniques expérimentales simples et peu coûteuses dans le but est de développer la synthèse et la mise en forme de ces composés nanostructurés Zn_{1-x}Mg_xO. Le choix des deux techniques utilisées nous a permis de maîtriser la taille des nanoparticules envisagées et la stœchiométrie des films réalisés. Ainsi, à partir de deux types de précurseurs : Chlorure ou Nitrate de Magnésium et Acétate de Zinc, une série de synthèses de poudres nanométriques de Zn_{1-x}Mg_xO a été obtenue par voie chimique : méthode sol-gel.

Les propriétés structurales et morphologiques des échantillons synthétisés ont été déterminés essentiellement par analyses DRX, MET, EDS, MEB. Par la suite des cibles de pulvérisation ont été réalisées à partir des nanoparticules obtenues afin de déposer des couches minces nanostructurées de $Zn_{1-x}Mg_xO$ à l'aide d'une technique PVD : la pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron. Pour bien satisfaire les critères de l'application souhaitée, une optimisation des conditions expérimentales de dépôt des films minces a été effectuée. Enfin, pour déterminer les propriétés physico chimiques de nos films minces, ces dernières ont été analysées par différentes techniques de caractérisation : DRX, EDS, MEB, AFM, Spectrophotométrie (UV-Vis-PIR), méthode des quatre pointes.

CM-02-1390

Synthèse de nanotubes d'oxyde de titane co-dopés (Nb;N) pour la production d'hydrogène par photoélectrolyse de l'eau sous lumière visible

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1390

T. Cottineau, P.A. Gross, S. Pronkin, N. Keller, E. Savinova, V. Keller.

CNRS/Univ. Strasbourg - Strasbourg (France).

La production d'H₂ par photoélectrolyse de l'eau est une alternative intéressante pour palier au problème d'intermittence de l'énergie solaire. En effet, cette réaction photoélectrochimique (PEC) permet de générer un vecteur d'énergie stockable et utilisable sur demande pour la production d'électricité (via une pile à combustible) ou en combustion. Le TiO₂ est un matériaux intéressant pour cette application, de part sa forte abondance naturelle, ses possibilités de synthèse à faible cout et sa bonne stabilité (photo-)chimique. Mais son grand gap (> 3.1 eV), implique que seule la partie UV du spectre solaire est efficacement absorbée et utilisée.

Le travail présenté porte sur l'utilisation de photoanodes, constituées de nanotubes de TiO₂ (TiO₂-NTs) alignés, obtenues par une méthode d'anodisation électrochimique. Par rapport à des nanoparticules de TiO₂, les TiO₂-NTs présentent un photocourant plus élevé grâce à un transfert amélioré des porteurs de charge. Afin d'étendre la conversion PEC dans le partie visible du spectre solaire, nous avons développé une méthode originale de codopage cationique/anionique (Nb⁵⁺/N³⁻).¹ Cette méthode *in-situ* repose sur l'utilisation du fluoroniobate d'ammonium comme précurseur de dopage cationique lors de l'anodisation. Un traitement thermique sous NH₃ induit le dopage à l'azote. Ce co-dopage permet d'améliorer la stabilité de la structure cristalline, grâce à la neutralité entre les charges anioniques et cationiques, ce qui réduit le nombre de défauts qui sont des centres de recombinaison des charges photogénérées. Ces avantages se traduisent par une forte amélioration de l'activité de photoconversion dans le domaine visible, tout en gardant une bonne activité dans l'UV, en comparaison avec les approches de mono-dopage.

[1] T. Cottineau, N. Béalu, P.A. Gross, S. Pronkin, N. Keller, E. Savinova, V. Keller, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 2151.

AF-02-1408

Photocatalytic Hydrogen Evolution on the Hetero-system Polypyrrol/TiO₂ Under Visible Light

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1408

C. Belabed ¹, N. Haine ², Z. Benabdelghani ².

¹doctorant - Alger (Algérie), ²Pr - Alger (Algérie).

Abstract

The semiconducting properties of the hetero-system polypyrrol (PPy)/TiO₂ are investigated for the first time to assess its photo catalytic hydrogen evolution under visible light. The hetero-system PPy/TiO₂ is stable up to ~ 70 °C, with a weight loss accounting for ~ 1.2 %. The X-ray diffraction shows mixed phases with the rutile TiO₂ variety. Optical transitions of 0.42 and 3.01 eV, directly allowed, are determined for PPy and TiO₂ respectively. The p-type conductivity of PPy is evidenced from the Mott-Schottky plot. In neutral solution, a flat band potential of 0.11 VSCE and a holes density of $4.57 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ are obtained. The electrochemical impedance spectroscopy, measured over a wide frequency range (1 mHz-105 Hz), reveals the contribution of the bulk and grain boundaries with a constant phase element (CPE). The energetic diagram predicts the electron injection from PPy into TiO₂ and the best photocatalytic performance is achieved at pH ~ 7 in presence S₂O₃²⁻ as hole scavenger. A hydrogen liberation rate of $0.43 \text{ cm}^3 \text{ mn}^{-1} (\text{g catalyst})^{-1}$ and a quantum efficiency of 0.17% under full light (29 mW cm⁻²) are determined. The photoactivity is completely restored during the second cycle.

AF-02-1411

Theoretical and X-ray diffraction studies of organic photovoltaic compounds

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1411

A. Chouaih, R. Rahmani, F. Hamzaoui.

Université de Mostaganem - Mostaganem (Algérie).

The electronic and structural properties of thiazolic ring derivatives were studied using density functional theory (DFT) and X-ray diffraction in terms of their application as organic semiconductor materials in photovoltaic devices. The B3LYP hybrid functional in combination with Pople type 6-31G(d) basis set with a polarization function was used in order to determine the optimized geometries and the electronic properties of the ground state, while transition energies and excited state properties were obtained from DFT with B3LYP/6-31G(d) calculation. The investigation of thiazolic derivatives formed by the arrangement of several monomeric units revealed that three-dimensional (3D) conjugated architectures present the best geometric and electronic characteristics for use as an organic semiconductor material. The highest occupied molecular orbital (HOMO) . lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy gap was decreased in 3D structures that extend the absorption spectrum toward longer wavelengths, revealing a feasible intramolecular charge transfer process in these systems. All calculations in this work were performed using the Gaussian 03 W software package.

KN-02-1433

ETUDE DE MATERIAUX COMPOSITES PCM/GRAPHITE POUR LE STOCKAGE THERMIQUE ET L'ABSORPTION SOLAIRE

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-1433

S. Pincemin ¹, D. Haillot ², X. Py ³, V. Goetz ³.

¹EPF Ecole d'ingénieur / IES - Montpellier (France), ²LATEP - Pau (France), ³PROMES
CNRS - Perpignan (France).

De nombreux facteurs tels que l'augmentation du prix des énergies fossiles et l'évolution des mentalités face aux problèmes environnementaux induisent un attrait croissant des usagers pour les énergies renouvelables. Dans le domaine de l'habitat, l'application la plus répandue du fait de sa simplicité et de son faible coût est le chauffe-eau solaire fonctionnant avec des capteurs plans. Ces capteurs relèvent d'une technologie ayant très peu évolué depuis plusieurs années. Dans le domaine de la production d'électricité, le solaire à concentration est une technologie prometteuse, en plein essor depuis plusieurs années. Pour ces deux domaines, le stockage thermique et l'absorption solaire sont deux leviers d'optimisation des technologies actuellement proposées.

Pour l'aspect stockage de l'énergie, une solution classique est l'utilisation de matériaux à changement de phase (PCM). Ces derniers présentent une forte densité énergétique et ne nécessitent que de faibles variations de température pour permettre une charge ou décharge de la chaleur. Cependant, ces matériaux présentent de faibles conductivités thermiques ($<1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) ce qui inhibe le transfert de chaleur entre le fluide de travail et la zone de changement de phase. Des composites à haut niveau de puissance ont donc été réalisés à partir de PCM (organique et inorganique) et de graphite pour des applications allant de la température ambiante (application de type bâtiment) jusque $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (application pour le stockage thermique dans les installations solaire à concentration).

Dans un premier temps, les méthodes d'élaboration et les gammes de composites développés seront détaillées. Dans un second temps, les principales propriétés et notamment les propriétés d'absorbance du spectre solaire seront présentés. En effet, ces composites développés initialement pour le stockage thermique à forte puissance, présentent une forte absorbance par rapport à l'ensemble du spectre solaire. Cela permet donc d'envisager de nouvelles potentialités en termes d'intégration de ces matériaux dans les processus solaires fonctionnant à la température ambiante et jusque des températures de 300°C .

AF-02-1438

Simulation d'adsorption d'hydrogène dans le réseaux nanotube de carbone par l'algorithme parallèle

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1438

H. Ramézani ¹, E. Chuta ².

¹École Polytechnique de l'Université d'Orléans, Université d'Orléans, Centre de Recherche sur la Matière Divisée (FRE 3520 CNRS), - Orléans (France), ²Université d'Orléans, Centre de Recherche sur la Matière Divisée (FRE 3520 CNRS) - Orléans (France).

Simulation d'adsorption d'hydrogène dans le réseaux nanotube de carbone par l'algorithme parallèle

Hamidréza Ramézani*, Edgar Chuta**

École Polytechnique de l'Université d'Orléans, Université d'Orléans, Centre de Recherche sur la Matière Divisée (FRE 3520 CNRS), 8 rue Léonard de Vinci, 45072 Orléans, France

Université d'Orléans, Centre de Recherche sur la Matière Divisée (FRE 3520 CNRS), 8 rue Léonard de Vinci, 45072 Orléans, France

Résumé:

Dans cette communication, nous avons présenté un algorithme parallèle pour l'adsorption d'hydrogène dans un réseau 3D à nanotubes de carbone. Le calcul adsorption a été réalisé par la méthode de GCMC (Grand Canonical Monte Carlo). Cette méthode basée sur la mécanique statistique nous conduit à une nombre importante d'itérations. La nature des simulations GCMC et la taille de la boîte de simulation nous amènent à des calculs intenses. Il est donc nécessaire de réaliser des calculs parallèles afin de réduire le temps de calcul. Ceci nous permet également d'augmenter la taille de la boîte de simulation. L'utilisation de cette approche numérique parallèle (Message Passing Interface) nous aide à explorer et vérifier l'effet de taille sur les paramètres d'adsorption en générale. Ceci sera crucial pour les carbones nano-poreux désordonnés.

AF-02-1461

Matériaux hybrides organiques inorganiques à base de lanthanides :application aux concentrateurs solaires luminescents

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1461

V.T. Freitas ¹, L.S. Fu ², A.M. Cojocariu ³, X. Cattoën ³, J.R. Bartlett ⁴, R. Le Parc ¹, J.L. Bantignies ¹, M. Wong Chi Man ³, R.A.S. Ferreira ², L.D. Carlos ².

¹Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ²Universidade de Aveiro - Aveiro (Portugal), ³Institute Charles Gerhardt Montpellier - Montpellier (France), ⁴Faculty of Science, Health, Education and Engineering - Maroochydore Dc (Australie).

Les matériaux pour des applications de type concentrateurs solaires luminescents ont suscité un fort intérêt de la communauté. Nous présenterons deux nouveaux précurseurs basés éthane tetracarboxamide P4 (Figure 1) et éthane dicarboxamide P2 (Figure 2). Ces matériaux P4Eu et P2Eu sont associés pendant le procédé sol-gel à des sels $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et un ligand 2-thienoyltrifluoracetone (tta), avec rendements quantiques d'émission de 0.22 et 0.48, respectivement. L'hybride P4Eu déposé par spin-coating sous forme de film P4EuF, épaisseur ~75 nm, sous irradiation UV une émission rouge attribuée aux transitions intra-4f6 Eu^{3+} , Figure 3 et un rendement quantique de 0.60 sous excitation à 345 nm.

AF-02-1468

Couches minces de TiO₂ dopées à l'azote, applications à la réalisation de jonctions p-n

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1468

L. Tian ¹, E. Blanquet ¹, F. Volpi ¹, A. Mantoux ¹, S. Lay ¹, R. Boichot ¹, G. Giusti ², D. Bellet ².

¹SIMaP - Grenoble (France), ²LMGP - Grenoble (France).

Titanium oxide (TiO₂) is an attractive material owing to its high refractive index, chemical stability, good photocatalytic properties combined with non toxicity and low cost. It has a wide range of applications such as anti-reflection coatings, mechanical, corrosion resistant barriers, photocatalysis. Nitrogen doped TiO₂ thin films were deposited by atomic layer deposition on silicon and alumina-borosilicate glass substrates with various nitrogen concentrations for potential use in photovoltaic applications as a transparent p-type layer. Nitrogen doped TiO₂ thin films are fabricated by using titanium isopropoxide, N₂O or NH₃ as precursors. To vary the nitrogen incorporation, TiON layers obtained by using TTIP and NH₃ as precursors, were discretely inserted into TiO₂ layer deposited by TTIP and N₂O. All the films are deposited at 265 °C. As shown in figure 1 (XPS N 1s spectra of samples with varied TiON cycles/TiO₂ cycles), the maximum nitrogen doping level achieved, obtained by using TTIP and NH₃ as precursors, is 2.5% resulting in TiON films exhibiting a resistivity of 3.8 Ω cm combined with a transmittance of 60%. The calculated band gap from the transmittance spectra is 2.7 eV.

The influence of the film thickness on the structural, physical, chemical, electrical and optical properties for the TiON layers is also evaluated. It appears that the conductive type of the films depends on the films thickness.

AF-02-1476

STRUCTURE ET PROPRIETES ELECTROSTATIQUES D'UN NOUVEAU COMPOSE DE LA FAMILLE DES MEROCYANINES

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1476

R. Rahmani, N. Khelloul, N. Benhalima, A. Chouaih, F. Hamzaoui.

Université de Mostaganem - Mostaganem (Algérie).

Les mérocyanines sont des composés organiques connus pour leur potentielle application en photovoltaïque. La recherche sur les cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques connaît un développement considérable. Une grande attention a été accordée aux composés contenant un ou plusieurs cycles thiazoliques dans leurs structures.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude théorique d'un nouveau composé à propriétés photovoltaïque. La détermination de la structure du composé étudié a été effectuée à l'aide des deux méthodes Hartree Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP avec les deux bases de calcul 6-31G (d,p) et 6-311G (d,p). Tous les calculs ont été effectués par le programme GAUSSIAN 09. Pour mettre en évidence le phénomène de transfert de charges et sa direction au sein de la molécule, nous avons déterminé le moment dipolaire. La valeur du moment dipolaire trouvée est de 9,52 Debyes avec la méthode B3LYP/6-31G (d,p). Les fréquences de vibration ont été calculées en utilisant la même base. D'autre part, les énergies du gap, l'orbitale HOMO et l'orbitale LUMO ont été aussi calculées.

AF-02-1487

Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de revêtements conducteurs transparents CuCrO_2 enrichis en Mg

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1487

H. Sun ¹, M. Arab Pour Yazdi ¹, P. Briois ¹, F. Sanchette ², A. Billard ³.

¹IRTES-LERMPS, UTBM - Belfort Cedex (France), ²Institut Charles Delaunay, Laboratoire des Systèmes Mécaniques et d'Ingénierie Simultanée UMR CNRS 6279-UTT; LRC CEA-ICD LASMIS - Nogent (France), ³IRTES-LERMPS, UTBM; LRC CEA/IRTES-LERMPS - Belfort Cedex (France).

Les oxydes conducteurs transparents (TCOs: Transparent Conductive Oxides) ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leur large bande interdite ($BI > 3,1 \text{ eV}$). Les TCOs les plus connus et les plus utilisés sont des conducteurs de type-n comprenant notamment $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), ZnO:Al/F , $\text{SnO}_2:\text{F/Sb}$, etc. [1].

Sur la base de la théorie de la méthode de modulation chimique de bande de valence (CMVB: Chemical Modulation of the Valence Band) en 1997, Kawazoe et al. ont rapporté pour la première fois l'observation d'une conduction de type-p pour un film mince de CuAlO_2 [2-3]. Cette découverte a permis la fabrication de dispositifs opto-électroniques à base d'oxydes conducteurs électroniques transparents (des diodes transparentes à jonction p-n et des transistors de TCO type p-n). Plusieurs TCOs de type p de structure delafossite ABO_2 ont été rapportés par la littérature [4]. Parmi eux, CuCrO_2 présente un fort potentiel du fait de sa conductivité élevée [5] qui peut d'ailleurs être sensiblement accrue par des dopages adaptés.

Nous proposons ici de présenter des résultats relatifs à l'élaboration par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive de films CuCrO_2 non dopés et dopés par Mg. Les films bruts d'élaboration sont amorphes nécessitent un recuit de cristallisation pour présenter la structure delafossite recherchée. Les propriétés structurales et optoélectroniques des films seront discutées en fonction de leur taux de dopage en Mg et du type de recuit réalisé, à l'air ou sous vide.

Références

- [1] Klaus Ellmer, *Nat. Photonics* 6 (2012) 809.
- [2] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, *MRS Bull.* 25 (2000) 28.
- [3] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature* 389 (1997) 939.
- [4] A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 50 (2005) 52.
- [5] R. Nagarajan, A.D. Draeseke, A.W. Sleight, J. Tate, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 8022.

CM-02-1490

Étude par EQCM de l'adsorption des ions dans des carbones nanoporeux pour électrodes de supercondensateur

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1490

W.Y. Tsai, P.L. Taberna, P. Simon.

Université Paul Sabatier, CIRIMAT UMR CNRS 5085, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France; Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, France - Toulouse (France).

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage d'énergie accumulant la charge simplement par attraction électrostatique entre les ions de l'électrolyte et la surface du carbone poreux constitutif des électrodes, aucune réaction faradique n'est impliquée. Ainsi, le temps de réponse pour stocker et libérer des charges est très rapide par rapport aux batteries (de l'ordre de la milliseconde à la seconde), ce qui les rend particulièrement adaptés à des applications telles que la récupération d'énergie de freinage, par exemple. Néanmoins, le principal défi aujourd'hui pour les supercondensateurs est d'augmenter leur densité d'énergie : une meilleure compréhension de l'adsorption des ions, du transport et du degré de solvation des ions dans les électrodes nanoporeuses sont donc nécessaires pour une meilleure conception des supercondensateurs. [1-2]

Récemment, il a été rapporté que l'EQCM peut servir de sonde gravimétrique pour étudier les changements de concentration et de composition à l'interface entre un liquide et un matériaux poreux [3]. Par conséquent, il peut être un outil puissant pour comprendre le transport des ions in-situ et l'effet de la solvation. Cette technique peut aider à comprendre non seulement la physique de l'adsorption ionique et le transport dans des matériaux nanoporeux, mais aussi le stockage de charges à l'échelle nanométrique. Et de définir le meilleur couple électrolyte/électrode.

Dans ce travail, une étude par voltamétrie cyclique et par électrogravimétrie (EQCM) a été réalisée simultanément afin de caractériser l'adsorption des ions dans des carbones dérivés du carbure (CDC) ayant la propriété d'offrir une faible largeur de distribution en taille de pore. L'étude a porté, en particulier, sur deux différentes tailles de pores (1 et 0,65 nm), dans deux électrolytes : un liquide ionique pur (sans solvant) (1 - bis éthyl-3-méthylimidazolium trifluorométhanesulfonyl imide : EMI-TFSI) et solvato dans l'acétonitrile (ACN). Au cours de cette étude, l'influence de la taille des pores et de la présence d'un solvant a été mise en

évidence. De plus, cette technique a fourni des informations sur le degré de solvation, la dynamique des ions constituant des éléments supplémentaires à la compréhension du mécanisme de stockage de charges à l'échelle nanométrique.

[1] Chmiola et al. *Science* 2006, 313, 1760–1763

[2] Lin et al. *Electrochim. Acta*, 2009, 54, 7025-7032

[3] Aurbach, et al. *J. Electrochem. Soc.* 2008, 155, A745–A753

CM-02-1494

Nouvelles Membranes Conductrices Protoniques à base de Polymères Perfluorosulfonés pour Applications Pile à Combustible

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de
l'énergie

#CM-02-1494

A. Guimet ¹, L. Chikh ¹, A. Morin ², O. Fichet ¹.

¹Université de Cergy-Pontoise - Cergy-Pontoise (France), ²CEA Grenoble - Grenoble (France).

La production d'énergies propres et durables et la réduction des émissions de gaz à effet de serre, tel que le dioxyde de carbone, font partie des problématiques environnementales. Dans le contexte actuel de diversification énergétique, les piles à combustibles, et notamment les PEMFC, sont relativement attractives eu égard à leur rendement théorique élevé et à la nature non polluante des sous-produits de réaction. La membrane de référence utilisée dans cette technologie est à base d'un ionomère perfluorosulfoné (PFSA), le Nafion[®]. Cet ionomère combine à la fois une bonne stabilité chimique, du fait de sa chaîne principale fluorée, ainsi qu'une haute conductivité protonique apportée par les groupes sulfonés sur les chaînes pendantes. Cependant, les bonnes performances du Nafion[®] diminuent pour des températures d'utilisation supérieures à 80 °C, du fait notamment de la chute de son module de conservation à cette température.

Afin de renforcer ses propriétés mécaniques, le Nafion[®] a été associé à du polyéther-éther cétone sulfoné en différentes proportions. Ces nouveaux matériaux ont été caractérisés par des mesures de stabilité chimique en solution oxydante, par des analyses dynamiques thermomécaniques (DTMA) et par des caractérisations en pile PEMFC (conductivité protonique, mesures de coefficient de transport d'eau et de protons, tests en pile sous H₂ / Air). Certains des nouveaux matériaux obtenus présentent des propriétés mécaniques stables sur une gamme de température plus étendue que celle du Nafion[®], tout en gardant une bonne stabilité chimique, ainsi que des performances en pile élevées. A titre d'exemple, la température de relaxation mécanique des matériaux synthétisés est augmentée de plus de 20 °C, passant de 120 °C pour un PFSA commercial à 145 °C. De plus, les tests en pile obtenus à plusieurs températures (80, 90 et 105 °C) sous H₂ / Air montrent des performances supérieures aux membranes de références.

AF-02-1510

Utilisation des silices de diatomées comme support du nickel pour la catalyse de bireformage du méthane

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1510

K. Jabbour ¹, N. El Hassan ², A. Davidson ¹, P. Massiani ¹, S. Casale ¹.

¹Laboratoire de Réactivité de Surface, CNRS UMR 7197, Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu - Paris (France), ²Université de Balamand, Département de Génie Chimique, Amioun - El Koura (Liban).

La mise au point de catalyseurs de reformage stables impliquant des supports innovants et des phases actives autres que les métaux nobles (par exemple métaux de transition) est un enjeu d'actualité. Ceci concerne notamment la réaction de reformage du méthane en présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau (bireformage) dont l'intérêt est de produire, à partir des deux gaz à effet de serre que sont CH₄ et CO₂, un gaz de synthèse (MetGas, H₂/CO égal à 2) parfaitement adapté à la synthèse ultérieure de MeOH pour des procédés de production d'énergie alternatifs à ceux issus des ressources fossiles [1].

Dans ce travail, des silices naturelles de diatomées (voir illustration), encore peu employées comme supports de catalyseurs en dépit de leur faible coût et de leur grande disponibilité, ont été utilisées pour disperser la phase active (5% en poids de nickel, déposé par imprégnation à deux solvants cyclohexane/eau [2]). Les propriétés structurales (DRX), texturales (isothermes d'adsorption de N₂) et morphologiques (MEB) des échantillons (supports et nanoparticules supportées) ainsi que leurs évolutions au cours des étapes de préparation seront présentées. Les porosités et dispersion de la phase active seront analysées en fonction de l'origine de la diatomée. Les corrélations avec les résultats catalytiques seront aussi discutées et comparées à celles obtenues pour de catalyseurs de référence supportés sur silice mésoporeuse SBA-15 ou sur silice Aerosil. Un accent sera mis sur la question de la formation de coke qui doit être évitée pour limiter la désactivation de ce type de catalyseurs.

Références

[1] G.A. Olah, A. Goepfert, M. Czaun, G.S. Prakash, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 648-650.

[2] J. van der Meer, I. Bardez, F. Bart, P.A. Albouy, G. Wallez, A. Davidson, Microp. Mesop. Mater. 118(1-3) (2009) 183-188.

CM-02-1520

Transitions de phases sous haute pression et haute température de MgH_2 : étude in-situ par diffraction des rayons X à l'aide d'une source de laboratoire

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1520

N. Eshraghi, C. Goujon, P. Toulemonde, S. Miraglia, L. Laversenne.

Institut NEEL CNRS/UJF - Grenoble (France).

L'hydrure de magnésium, MgH_2 , est parmi les candidats les plus prometteurs pour le stockage réversible de l'hydrogène en raison de sa forte capacité gravimétrique en H_2 de 7.6 wt% et de l'abondance du magnésium. Cependant les points faibles de cet hydrure sont sa température de déshydruration élevée et ses cinétiques de sorption lentes. Les recherches actuelles s'orientent vers des hydrures réversibles qui présenteraient les atouts de MgH_2 et une pression d'équilibre plus basse. De nouveaux hydrures riches en magnésium présentant une plus faible stabilité thermique ont été élaborés par différentes méthodes et notamment par des techniques de haute pression. En particulier, des composés riches en magnésium présentant une structure type CaF_2 (surstructure du polymorphe cubique haute pression de MgH_2) ont été mis en évidence.

Nous avons réalisé une étude in-situ de MgH_2 sous haute pression. Ce travail repose sur l'utilisation d'une cellule Paris-Edimbourg et la caractérisation structurale par diffraction de rayons X utilisant une source monochromatique de laboratoire. Le montage, développé à Institut Néel, Grenoble, permet d'étudier les transitions de phase dans les domaines de pression 0 – 10 GPa et de température 300 – 1400 K. Nous présenterons les résultats obtenus en regard des données expérimentales et théoriques controversées de la littérature. Nous discuterons également de la possibilité de formation d'hyperlacunes dans MgO .

CM-02-1531

Nanofils de silicium ultrafins produits en masse pour électrodes de super-condensateurs

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1531

O. Burchak, D. Aradilla, G. Lapertot, P. Reiss, P. Chenevier.

CEA - Grenoble (France).

Le silicium est un matériau intéressant pour le stockage électrochimique de l'énergie, tant pour les batteries au lithium grâce à son exceptionnelle capacité d'intercalation d'ions lithium, que pour les super-condensateurs grâce à sa faible masse et sa grande conductivité à l'état dopé [1]. Sous la forme de nanofils de silicium, il offre en plus la possibilité de former des réseaux conducteurs avec une très grande surface spécifique. Cependant, la synthèse de nanofils de silicium classiquement réalisée par CVD produit un matériau uniquement en couche mince, c'est-à-dire en très faible quantité. Les méthodes de synthèse chimiques [2] utilisent des réactifs très pyrophoriques et des conditions de haute pression qui rendent le matériau coûteux.

Nous proposons une nouvelle voie de synthèse en grande quantité à bas coût de nanofils de silicium. Une bonne conductivité est obtenue grâce à un dopage de type n des nanofils. La faible dispersion en diamètre et la grande longueur de ces nanofils de silicium permet de les assembler en réseaux conducteurs interconnectés à 3 dimensions par simple séchage d'une suspension dans un solvant sur le substrat d'intérêt. Les super-condensateurs utilisant ces réseaux comme électrodes offrent une densité de puissance surfacique au moins 5 fois supérieure à celle de super-condensateurs à nanofils de silicium obtenus par CVD.

[1] Thissandier, F.; Pauc, N.; Brousse, T.; Gentile, P.; Sadki, S.. *Nanoscale Research Letters* 2013, 8, 1-5.

[2] Chockla, A. M.; Klavetter, K. C.; Mullins, C. B.; Korgel, B. A.. *Chemistry of Materials* 2012, 24, 3738-3745.

KN-02-1535

Nouvelles membranes polybenzimidazole réticulées et hautement dopées pour pile à combustible à haute température

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-1535

A. Kreisz, N. Donzel, Y. Nedellec, D. Jones, J. Rozière.

ICGM AIME, CNRS UMR 5253 - Montpellier (France).

Les travaux présentés portent sur l'élaboration de nouvelles membranes échangeuses de protons pour pile à combustible à haute température (PEMFC), à base de polybenzimidazole dopé à l'acide phosphorique. La méthode d'élaboration s'inspire du procédé « PPA process »* et inclut une étape de réticulation dans l'état dopé permettant une augmentation de la résistance mécanique de la membrane.

Le niveau de dopage (ADL, Acid Doping Level) régit les caractéristiques finales de la membrane, telles que la conductivité protonique et les propriétés mécaniques. La méthode présentée permet d'obtenir des ADL supérieurs à 25, supérieurs à ceux obtenus par les méthodes de dopage par immersion dans l'acide phosphorique.

Dans cette étude, le niveau de dopage est contrôlé par différentes méthodes et peut être ciblé pour obtenir les caractéristiques désirées pour un assemblage membrane électrodes.

La corrélation entre le niveau de dopage des membranes et les performances en pile sont discutées. Contrairement aux attentes, les membranes dont l'ADL est très élevé (>35), présentant de hautes conductivités protoniques (> 200 mS/cm à 140 °C), ne permettent pas d'atteindre les meilleures performances lorsqu'elles sont assemblées en pile. L'influence du taux de compression de l'assemblage dans la cellule et l'effet de l'acide phosphorique libéré dans les électrodes sur l'activité catalytique sont étudiées.

* Lixiang Xiao, Haifeng Zhang, Brian C. Benicewicz Chem. Mater. 2005, 17, 5328-5333

CM-02-1536

Supports d'électrocatalyseur nanostructurés à base de carbure métallique pour pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC)

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1536

Y. Nabil-Moreau ¹, S. Cavaliere ¹, D. Jones ¹, J. Rozière ¹, I. Harkness ², J. Sharman ², G. Hards ².

¹ICGM-AIME CNRS UMR 5253 - Montpellier (France), ²Johnson Matthey - Sonning Common (Royaume-uni).

La corrosion du support de catalyseur de cathodes de pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) peut intervenir dans certaines conditions de fonctionnement de la pile et doit être surmontée avant le déploiement à grande échelle de cette technologie. De récentes recherches indiquent que les carbures et les nitrures métalliques sont des candidats prometteurs pour remplacer les supports conventionnels. Dans ce contexte, nous développons de nouvelles voies de synthèse permettant l'élaboration de matériaux nanostructurés à base de carbure de niobium avec différentes morphologies et des porosités adaptées.

La structuration par des microsphères de glucose d'un sel de niobium a permis l'élaboration, par synthèse hydrothermale¹, d'un carbure de niobium nanostructuré avec une surface spécifique importante ($70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et une conductivité électronique comparable à celle du carbone ($10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$). Nous avons développé une seconde voie de synthèse impliquant le filage électrostatique² et un traitement thermique spécifique pour la formation de nanofibres de carbure de niobium. Des structures creuses de type nanotubes à parois poreuses ont aussi été obtenues en adaptant les paramètres de cette synthèse.

Afin d'évaluer les propriétés de ces nouveaux supports, des nanoparticules de platine ont été synthétisées par voie polyol assistée par micro-ondes et déposées sur les différents carbures. La caractérisation électrochimique des supports catalysés montre une résistance à la corrosion

supérieure à celle des catalyseurs supportés commerciaux à base de carbone. L'optimisation de la charge en catalyseur et de la formulation des couches catalytiques est en cours afin de déterminer les performances vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. Nous présenterons les différentes voies de synthèse des matériaux microsphère et nanofibre, leur caractérisation chimique, structurale et électrochimique, et nous relierons les propriétés électrochimiques (conductivité, surface électrochimiquement active) à la performance observée in situ dans une monocellule de pile à combustible.

1. J. Bernard D'Arbigny, G. Taillades, M. Marrony, D. J. Jones, J. Roziere, *Chemical Communications*, 47, 7950 (2011).

2. S. Cavaliere, S. Subianto, I. Savych, D. J. Jones, J. Rozière, *Energy & Environmental Science*, 4, 4761 (2011).

CM-02-1537

Electrodes pour piles à combustible à base de nanofils métalliques recouverts de platine

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1537

G. Ercolano, S. Cavaliere, D. Jones, J. Rozière.

ICGM, UMR CNRS 5253, Laboratoire des Agrégats Interfaces et Matériaux pour l'Energie, Université Montpellier 2 - Montpellier (France).

Les appareils mobiles qu'ils soient émergents ou implantés sur le marché poussent la recherche vers des sources d'énergie plus durables et plus propres. Une multitude d'applications, de l'automobile à l'informatique et les communications profiteraient du développement des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Cette catégorie de pile à combustible permettrait l'approvisionnement en énergie électrique de ces différents systèmes tout en opérant à basse température.

Le filage électrostatique est une technique fiable qui peut être mise à l'échelle pour la production de nanofils à base de métaux [1] ou d'oxydes métalliques [2]. La capacité à contrôler avec précision le diamètre et la composition des nanofils permet la conception de nouveaux matériaux de support d'électrocatalyseur avec des morphologies variées.

L'élaboration de nanofibres métalliques a permis de développer des techniques de dépôt de platine alternatives. Nous présenterons la fabrication de nanocomposites novateurs avec des compositions telles que nickel / platine et cuivre / platine adaptées à une application en PEMFC en combinant le filage électrostatique et le déplacement galvanique.

Ces nouvelles morphologies repoussent les limites de l'utilisation du platine et augmentent considérablement la stabilité des électrodes. Ainsi une réduction des coûts de fabrication et une durabilité accrue sont à la portée des recherches actuelles.

Remerciements

La recherche conduisant à ces résultats a été financée par le Conseil Européen de la Recherche au travers du Seventh Framework Programme (FP/2007-2013) / ERC Grant Agreement n. 306682.

Références :

- [1] H Wu et al. Chem. Mater., 2007, 19, 3506-3511
- [2] A Bauer et al. Electrochim. Acta, 2012, 77, 1-7

CM-02-1564

Developpement de capteurs gaz afin d'évaluer le dysfonctionnement des supercondensateurs

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1564

S. Vignoud-Despond ¹, T. Bordy ¹, R. Barattin ², M. Matheron ³.

¹CEA-Leti - Grenoble (France), ²APIX - Grenoble (France), ³CEA-Liten - Grenoble (France).

Les véhicules électriques et hybrides pourraient bientôt fonctionner avec une autonomie prolongée sans recharger leur supercondensateur. Le projet européen HESCAP a pour objectif de développer des matériaux permettant de renforcer la densité énergétique des supercondensateurs, actuellement le principal obstacle à leur utilisation généralisée.

Les batteries et les condensateurs sont des Systèmes de Stockage d'Energie (SSE). Les batteries offrent une charge et une décharge lente et stable tandis que les condensateurs permettent une charge et une décharge plus rapide. Les batteries traditionnelles sont donc peu appropriées aux véhicules électriques ou hybrides. Une fois à court d'électricité (équivalent à une panne sèche), le temps de recharge peut durer plusieurs heures.

Avec l'arrivée des supercondensateurs (ou supercapacités), les véhicules hybrides ou électriques ont trouvé une solution pour récupérer efficacement l'énergie du freinage et pour gérer les accélérations franches, mais ces supercondensateurs sont souvent chers et ne stockent pas suffisamment d'énergie pour pouvoir remplacer totalement les batteries. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les charbons activés, notamment les carbones nanoporeux (CDC, pour carbide-derived carbons) utilisés pour la conception et l'optimisation du prototype de pile de supercondensateur.

Au cours de ce projet, nous avons comme objectif de développer un module de suivi du dysfonctionnement des supercondensateurs et en particulier le suivi des émissions de gaz. Une étude bibliographique, complétée par une mise en situation des dysfonctionnements des supercondensateurs a permis de définir les gaz à détecter : le dioxyde de carbone (CO₂), le monoxyde de carbone (CO) et l'hydrogène (H₂). Selon les concentrations détectées, le mode de transduction s'est orienté vers un transducteur gravimétrique et plus précisément le QCM (Quartz Crystal Microbalance). Ensuite, la fonctionnalisation des microbalances à quartz a été réalisée afin d'obtenir trois capteurs spécifiques à chaque gaz détecté. Enfin, un prototype a été

réalisé en intégrant les trois capteurs gaz, une carte électronique et piloté par un logiciel développé par nos équipes.

AF-02-1566

Etudes morphologiques par tomographie électronique des Nanofils de Silicium utilisées comme matériau d'anode pour les batteries Li-Ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1566

I. Florea ¹, L. Leveau ¹, A. Gohier ², S. Moldovan ³, O. Ersen ³, C.S. Cojocaru ¹.

¹LPICM/Ecole Polytechnique - Palaiseau (France), ²Renault SAS, DREAM/DETA/SEE - Guyancourt (France), ³IPCMS - Strasbourg (France).

Les nanofils de Si (SiNWs) obtenus par dépôt chimique en phase gazeuse suscitent un intérêt croissant en raison de nombreuses applications potentielles qu'elles trouvent dans différents domaines d'applications. Très récemment elles ont commencé à être utilisées comme matériaux d'accueil pour l'insertion du lithium, grâce à leur capacité de charge théorique (3579 mAh g⁻¹ à l'ambient), dix fois plus élevée que celle présentée par l'électrode de graphite conventionnelle. Leur structure 1D permet d'accommoder plus facilement les importantes variations de volume subies par l'électrode de Si au cours du cyclage. Néanmoins, la question majeure est de savoir jusqu'à quel point les caractéristiques morphologiques de ces nanofils vont impacter leur comportement électrochimique, et donc les performances de l'anode. A ce sujet de nombreuses études sont en cours qui visent à améliorer les performances des dispositifs (durée de vie et capacité de stockage) en mettant l'accent sur les différentes conditions de cyclage (limitation de la capacité, influence du potentiel de fin d'oxydation et de la nature de l'électrolyte). Du point de vue caractérisation, des premières études à 2D, faites plutôt par SEM, nous ont permis d'avoir des informations plus globales concernant les caractéristiques de ces nanofils. Mais lorsqu'il y a besoin de faire une corrélation entre les performances des dispositifs avec leurs caractéristiques morphologiques, structurales et chimiques, une caractérisation fine de ces paramètres à l'échelle du nanomètre s'impose. Pour avoir une information complète sur ces caractéristiques des études à trois dimensions en tomographie électronique traditionnelle en combinaison avec l'imagerie filtrée à 2D on était réalisées. L'analyse des volumes reconstruits nous a permis dans un premier temps de déterminer la variation volumique de nanofils cyclés selon différentes méthodes de cyclage. De plus l'analyse détaillée des volumes reconstruits nous a permis de mettre en évidence que la SEI est répartie de manière inhomogène autour des nanofils. Concernant la composition de la phase SEI, l'analyse des cartographies chimiques à 2D obtenues en utilisant le mode d'imagerie filtrée du microscope électronique (EFTEM), nous a permis de mettre en évidence la

présence des éléments comme le carbone, le silicium et l'oxygène en faibles quantités dans la SEI.

AF-02-1589

Étude de l'application des Matériaux à Changement de Phase pour le stockage de l'énergie thermique par chaleur latente dans un bâtiment pour une meilleure efficacité énergétique en hiver

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1589

F. Boudali Errebai ¹, F. Boudali Errebai ², S. Chikh ², L. Derradji ¹, M. Amara ¹, Y. Maoudj ¹.

¹Centre National d'Etudes et de Recherches Intégrées du Bâtiment (CNERIB) - Alger (Algérie), ²Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène (USTHB) - Alger (Algérie).

En vue de réduire la consommation énergétique du bâtiment et d'améliorer les conditions du confort à l'intérieur, l'optimisation de l'enveloppe est l'un des moyens les plus efficaces. En effet, l'énergie fournie n'est pas consommée par le bâtiment, mais par les équipements installés (chauffage, climatisation...etc). Pour corriger les défauts liés à l'enveloppe et assurer un certain confort thermique tout en réduisant la consommation énergétique et les émissions de gaz à effet de serre, il est nécessaire d'optimiser les échanges thermiques en concevant une enveloppe la plus efficace possible. Cet article vise à étudier à travers des simulations, par le logiciel dynamique DesignBuilder qui utilise le moteur de calcul du logiciel EnergyPlus, le comportement thermique d'un bâtiment incorporant des Matériaux à Changement de Phase (MCP) dans son enveloppe pour améliorer l'inertie thermique de ce dernier et étudier l'influence des MCP sur le confort thermique et la consommation énergétique en période d'hiver. Ces MCP possèdent la capacité de réduire les déperditions thermiques à travers l'enveloppe en stockant sous sa forme latente une partie de la chaleur émise par le système de chauffage et la chaleur gratuite due aux apports solaires et aux apports internes et de la libérer en fin de journée et pendant la nuit lorsque la température baisse.

Dans cet article, une comparaison est faite entre une habitation qui a une enveloppe ordinaire (type d'enveloppe standard construit en Algérie) et des habitations qui ont une enveloppe contenant des différents types de MCP (différentes températures de changement de phase) avec et sans l'intégration de l'isolation thermique dans l'enveloppe du bâtiment. Ces simulations ont été faites pour le climat du nord de l'Algérie (zone climatique A).

Les résultats trouvés ont montré que l'utilisation des MCP dans des bâtiments d'habitation contribue à l'atténuation des fluctuations de température brutales et évite la surchauffe pendant la période où le système de chauffage est fonctionnel à l'intérieur du bâtiment ce qui permet d'améliorer le confort thermique des occupants. Il a été aussi constaté que l'utilisation des MCP permet de limiter les pertes de chaleur à travers l'enveloppe, ce qui représente un facteur d'économie d'énergie en hiver.

AF-02-1592

Elastic, Mechanical and Thermodynamical properties of Cobalt Hydrides system CoH_x ($x=1,2,3$) Based on Ab-initio Calculations

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1592

R. Riane ¹, A. Abdiche ¹, M. Djermouni ², S. Matar ³.

¹Universite - Tiaret (Algérie), ²Universite - Sidi Belabes (Algérie), ³Universite - Bordeaux (France).

First- principles calculations has been performed on the cobalt hydrides system CoH_x ($x=1,2,3$) using the full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW). The elastic, mechanical and thermodynamical properties of cobalt hydrides system CoH_x which crystallize in different structures have been studied using ab-initio calculations within Density Functional Theory (DFT) using generalized gradient approximation (GGA) for exchange correlation potential.

The ground states properties such as elastic constants C_{ij} , mechanical and thermodynamical properties such as young`s modulus (E), Poisson`s ratio and anisotropic ratio)A), Debaye temperature are predicted.

KN-02-1606

Elaboration de membranes polymères pour la protection d'électrode à air dans une batterie métal-air

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-1606

H. Messaoudi, B. Bertolotti, L. Chikh, S. Alfonsi, C. Vancaeyzeele, O. Fichet.

LPPI - Cergy-Pontoise (France).

Dans les batteries métal-air, la réduction de l'oxygène est assurée par une électrode à air en contact avec un électrolyte alcalin aqueux concentré (LiOH, KOH, ... selon la nature de l'électrode métallique). Toutefois, en présence du CO₂ de l'air ambiant, des carbonates se forment et précipitent au sein de l'électrode. Ce précipité réduit la diffusion des espèces réactives, augmente la résistance de l'assemblage et cause une perte de stabilité de l'électrode.

Afin d'augmenter la durée de vie d'électrodes à air fonctionnant dans de tels électrolytes et alimentées avec de l'air non traité, nous avons développé des membranes polymères qui, positionnées côté électrolyte de l'électrode à air, la protègent de la précipitation des sels insolubles au cours de son fonctionnement. Ces membranes à architecture de réseaux interpénétrés de polymères (RIP) associent un réseau conducteur anionique, la polyépichlorhydrine modifiée par des groupements ammonium quaternaires, à soit un réseau neutre hydrocarboné, soit un réseau fluoré. Ces membranes conduisent des ions hydroxyde nécessaires aux réactions électrochimiques, et sont sélectives aux cations alcalins ce qui limite la formation de précipités. Le réseau neutre (hydrogéné ou fluoré) limite le gonflement de la membrane et renforce mécaniquement cette dernière.

Les électrodes à air modifiées avec des membranes deviennent alors stables, par exemple, pendant plus de 1500 heures dans la lithine concentrée, soit trente fois plus qu'une électrode non modifiée dans les mêmes conditions de fonctionnement.

AF-02-1612

Membranes ionomères nanocomposites à base de nanofibres polymères comme électrolyte de pile à combustible et pour l'électrolyse de l'eau

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1612

S. Giancola, A. Reyes Carmona, R. Sood, M. Dupont, S. Cavaliere, D. Jones, J. Roziere.

Institut Charles Gerhardt, UMR CNRS 5253, Laboratoire des Agrégats Interfaces et Matériaux pour l'Energie, Université Montpellier 2, 34095 - Montpellier (France).

L'un des problèmes majeurs empêchant la percée de la technologie des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est la dégradation de leurs composants de cœur dans le temps. En particulier, des recherches pour améliorer la stabilité mécanique des membranes ionomères est capitale[1]. En effet, pour améliorer les performances des PEMFC, la membrane échangeuse de protons doit avoir une épaisseur réduite ce qui conduit à une baisse de la résistance et à un meilleur transport d'eau, mais aussi à la diminution de leur durée de vie.

Une solution prometteuse pour surmonter ce problème est la préparation de membranes composites renforcées par des nanofibres[2] dans le but d'améliorer leur stabilité mécanique et dimensionnelle, sans réduire de manière significative leur conductivité protonique. À cet égard, le filage électrostatique est une technique de choix pour la synthèse de nanofibres de morphologie contrôlée et uniforme possédant une résistance mécanique exceptionnelle.

Dans ce contexte, notre groupe développe des membranes échangeuses de protons à base de nanofibres polymères préparées par électrofilage. Ces membranes sont préparées par imprégnation d'un tissu de renfort constitué par des nanofibres par une solution d'un ionomère perfluoré qui assure le transport protonique. Le polysulfone a été choisi comme matériau de renfort en raison de sa grande résistance mécanique, sa stabilité chimique et thermique et son faible coût. Des membranes à base de nanofibres de polysulfone et polysulfone fonctionnalisés par des groupements amines ont été préparées. De plus de la caractérisation physico-chimique de ces matériaux nanocomposites, leur propriétés

électrochimiques ont été évaluées autant ex situ qu'in situ dans des monocellules de pile à combustible de d'électrolyseur.

Remerciements

La recherche conduisant à ces résultats a été financée par le conseil européen de la recherche au travers du Seventh Framework Programme (FP/2007-2013) / ERC Grant Agreement n. 306682, et en partie aussi par la Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking, grant agreement Electrohypem n. 300081.

Références :

- [1] S. Subianto, M. Pica, M. Casciola, P. Cojocar, L. Merlo, G. Hards, D.J. Jones, J. of Power Sources 233 (2013) 216-230.
- [2] S. Cavaliere, S. Subianto, I. Savych, D.J. Jones, J. Rozière, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 4761-4785.

AF-02-1622

Utilisation des nanotubes de TiO₂ fabriqués par anodisation électrochimique en tant que matériau d'électrode négatif pour micro-batteries Lithium-ion 3D

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1622

M. Riesenmey, N. Plylahan, K. Philippe, D. Thierry.

Aix-Marseille Université, CNRS, Madirel (UMR 7246) - Marseille (France).

Le développement des micro-batteries est un objectif important pour l'alimentation de microsystèmes autonomes tels que les implants médicaux, les micro-capteurs ou encore les RFIDs. Les micro-batteries en 2 dimensions (2D) sont le plus souvent fabriquées par dépôts successifs de couches minces. Cependant, leur capacité et leur densité d'énergie restent assez faibles. Accroître l'épaisseur des dépôts peut augmenter la capacité des micro-batteries mais diminue leur puissance en rallongeant les chemins de diffusion. Changer la conception 2D en une structure à trois dimensions (3D) à l'aide d'électrodes nano-architecturées permet d'améliorer la capacité des micro-batteries en augmentant les interfaces entre les composants actifs de la batterie tout en maintenant de courts chemins de diffusion.

Le dioxyde de titane (TiO₂) s'auto-organise en nanotubes par anodisation électrochimique de titane métallique déposés sur des substrats de silicium [1,2]. La longueur, le diamètre et l'épaisseur des parois des nanotubes peuvent être modulés en contrôlant les paramètres électrochimiques. La couche résiduelle de titane métallique permet une intégration directe de la micro-batterie à un circuit microélectronique par formation d'un contact ohmique de TiSi₂ avec le silicium. Différentes stratégies comme la préparation de matériaux composites à base d'étain [3] ou de fer [4], ou encore le dopage des nanotubes avec du fer [5] ou de l'étain [6] ont été explorées pour améliorer la capacité et la cyclabilité des électrodes.

Un électrolyte polymère conducteur d'ions lithium (PEO-PMMA) peut être électrodéposé à l'intérieur des nanotubes de TiO₂, formant un revêtement continu [7]. La déposition électrophorétique de matériaux d'électrodes positifs sur le revêtement de polymère est en cours de développement afin de fabriquer une micro-batterie 3D tout solide par voie uniquement électrochimique.

- [1] G. Ortiz, I. Hanzu, T. Djenizian, et al., *Chem. Mater.*, **21**, 63-67 (2009).
- [2] T. Djenizian, I. Hanzu, P. Knauth, *J. Mater. Chem.* **21**, 9925-9937 (2011).
- [3] G. F. Ortiz, I. Hanzu, P. Lavela, et al. *Chem. Mater.*, **22**, 1926–1932 (2010).
- [4] G. F. Ortiz, I. Hanzu I, P. Lavela, et al. *J. Mater. Chem.*, **20**, 4041-4046 (2010).
- [5] N. A. Kyeremateng, V. Hornebecq, H. Martinez, et al., *ChemPhysChem*, **13**, 3707-3713 (2012).
- [6] N. A. Kyeremateng, F. Vacandio, M.-T. Sougrati, et al., *J. Power Source*, **224**, 269-277 (2013).
- [7] N. Plylahan, N. A. Kyeremateng, M. Eyraud, et al., *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 1-6 (2012).

AF-02-1623

Dynamique Multi-échelles de Liquides Ioniques libres et Confinés pour les Batteries aux Lithium

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1623

H. Chemmi ¹, D. Petit ¹, A. Louis-Joseph ¹, J. Le Bideau ², P. Levitz ³.

¹UMR PMC CNRS/Ecole Polytechnique - Palaiseau (France), ²Institut de Matériaux de Nantes - Nante (France), ³UMR PHENIX UPMC - Paris (France).

Les liquides ioniques sont connus pour leurs propriétés attractives telles que conductivité ionique élevée, pression de vapeur négligeable, stabilité thermique, non-inflammabilité et large fenêtre de stabilité électrochimique. Ces propriétés conduisent à un vaste domaine d'applications telles que dispositifs optiques, catalyseurs, capteurs et membranes électrolytes [1]. Ils ont récemment été utilisés comme électrolytes dans les cellules solaires, piles à combustible [2,3] et batteries au lithium [4]. Pour de telles applications, ces liquides ioniques ont été immobilisés dans une matrice solide [5] conduisant à un matériau composite appelé ionogels. La dynamique des ions de ces liquides ioniques dans une matrice solide désordonnée est encore inconnue. Ici, nous choisissons le 1-butyl-3-méthylimidazolium bistrifluorométhyl-sulfonylimide [BMI]/[TFSI] comme paire cation-anion de liquide ionique libre ou confiné dans une matrice de silice méso-poreuse faites par voie sol-gel de groupes méthyle hydrophobes précurseurs (ionogels fabriqués à partir de tétraméthoxysilane, méthyltriméthoxysilane; du sel de lithium Li-TFSI a été ajouté). La dépendance en température de la dynamique des cations Li, des cations porteurs de protons [BMI], et des anions sans proton [TFSI] sont étudiées par une approche RMN multi-échelles de ⁷Li, ¹H et ¹⁹F respectivement. Nous utilisons la spectroscopie de RMN et la relaxation nucléaire à 8,6 T pour caractériser la dynamique aux échelles micro-. La dynamique aux échelles méso- est suivie par la dispersion en fréquence de la relaxation magnétique nucléaire (NMRD) entre 10 kHz et 20 MHz [7]. Des mesures de gradient de champ en impulsion permettent l'étude de la dynamique aux échelles macro-. Afin d'illustrer l'impact drastique du confinement sur la dynamique ionique à toutes les échelles, nous présentons des études de l'ionogel et du liquide ionique libre.

[1] A. Vioux, L. Viau, S. Volland, J. Le Bideau, C. R. Chimie 13, 242–255 2010

[2] B. O'Reagan and M. Graetzel, Nature 353, 737-740 1991

- [3] H. Nakamoto and M. Watanabe, Chem. Commun. i23, 2339-2541 2007
- [4] M.Diaw, A. Chagnes, B. Carre, P. Wilmann and D. Lemordant, J. Power sources 146, 682-684 2005
- [5] J. Le Bideau, P. Gaveau, S. Bellayer, M.A. Néouze and A. Vioux, Phys.Chem.Chem.Phys. 9, 5419-5422 2007
- [7] D. Petit, J.-P. Korb, P. Levitz, J. Le Bideau and D. Brevet, C. R. Chimie 13 pp. 409-411 2010

AF-02-1628

DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF THE VACUUM-EVAPORATED $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ THIN FILMS

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1628

N. Benslim ¹, S. Mehdaoui ¹, L. Bechiri ¹, X. Portier ², M. Benabdeslem ³.

¹Université Badji Mokhtar, - Annaba (Algérie), ²Université caen - Caen (France),

³Université Badji Mokhtar-Annaba - Annaba (Algérie).

We report in this work the deposition of $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ with ($0 < x < 1$) thin films by vacuum evaporation and the effect of composition on their physical properties. The samples were prepared by direct thermal evaporation of fine-grained powder from a tungsten crucible onto precleaned glass substrates, using a Balzers coating unit. Powder was synthesized by mechanical alloying from the elementals (Cu: 99.99%, In:99.98%, Ga:99.98 % and Se:99.99%). The composition, structure, morphology, optical and electrical properties of these samples has been investigated. The X-ray diffraction studies revealed that all the deposited films are polycrystalline and exhibiting chalcopyrite structure. The crystallites were found to have a preferred orientation along the (112) direction. The composition of the chemical constituents present in the deposited $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ thin films has been determined using energy dispersive X-ray spectroscopy analysis (EDS). The transmittance characteristics of the samples have been studied using double beam spectrophotometer in the wave length range 500-2500 nm. Dark conductivity has been measured using a Keithley electrometer and a cryostat (LN2) at a temperature between 77 and 500 K. The band gap E_g , estimated from optical absorption data, was between 1.04-1.65 eV.

AF-02-1634

Na₂Ru_{1-x}Sn_xO₃ matériaux d'électrode positive a haute capacité pour batteries Na-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1634

P. Rozier ¹, T. Desautay ¹, A.R. Paulraj ¹, M. Sathya ², J.M. Tarascon ².

¹CIRIMAT - Toulouse (France), ²LRCS - Amiens (France).

Les batteries Li-ion sont les plus répandues dans différents domaines. Cependant le problème inhérent à la limite d'exploitation des ressources naturelles impose de trouver d'autres solutions parmi lesquelles le remplacement du Li par Na justifié par leur proximité des performances et caractéristiques chimique et électrochimique. L'étude du transfert des connaissances acquises dans le domaine de Li vers Na est ainsi développée. Les composés Li₂MO₃ présentant des capacités supérieures à l'échange d'1 e⁻ par métal de transition [1] a suscité l'étude de leur homologue au Na. Na₂RuO₃ isostructural à Li₂RuO₃ [2] présentant le phénomène d'extra-capacité est utilisé comme composé modèle [3]. Pour isoler la contribution du couple Ru⁵⁺/Ru⁴⁺ de l'origine de l'extra capacité, la solution solide Na₂(Ru_{1-x}Sn_x)O₃ (Sn inactif électrochimiquement) est préparée. L'étude des DRX confirme l'existence de la solution solide sur tout le domaine 0 < x < 1 et indique que les paramètres de maille suivent une loi de Vegard en accord avec les rayons ioniques de Ru⁴⁺ et Sn⁴⁺. L'étude du comportement électrochimique en demi-cellule face au sodium de différentes compositions montre l'existence de deux phénomènes l'un opérant vers 2.8V l'autre vers 3.8V vs Na⁺/Na. Le phénomène à 2.8V présentant une quantité de Na échangée dépendant de la quantité de Ru est attribué à l'oxydo-réduction réversible du couple Ru⁵⁺/Ru⁴⁺. Le phénomène à 3.8V correspond ainsi à l'extra capacité attendue et est observé quelle que soit la composition initiale. La quantité de Na échangée ne semble pas directement reliée à la composition en Ru de l'échantillon. L'étude par DRX in situ confirme un phénomène complexe dépendant de la quantité de Ru du composé testé. Pour les plus forts taux ces phénomènes apparaissent réversibles, même si une amorphisation progressive de l'échantillon est observée. Cette étude ouvre la voie vers la préparation de composés de type Na₂MO₃ présentant des éléments actifs rendant attractive l'utilisation de ces matériaux comme électrode positive de batteries Na-ion.

[1]Sathya M, Ramesha K., Rousse G., Foix D., Gonbeau D., Prakash A. S., Doublet M.L., Hemalatha K., Tarascon J. M. Chem. Mat., 25 (2013) 1121-1131

[2]Tamaru M., Wang X., Okubo M. , Yamada A. Electrochem. Com. 33 (2013) 23-26

[3]Sathiya M., Rousse G., Ramesha K., Laisa C.P. Vezin H., Sougrati M.T., Doublet M.L., Foix D., Gonbeau D., Walker W., Prakash A.S., Ben Hassine M. Dupont L., Tarascon J.M. Nature Materials12 (2013) 827-835

KN-02-1638

Dynamique Multi-échelles des Protons dans des Membranes de Pile à Combustible

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-1638

L. Pautrot-D'alençon ¹, D. Petit ¹, P. Barboux ².

¹UMR PMC CNRS/Ecole Polytechnique - Palaiseau (France), ²Chimie ParisTech ENSCP-LCMCP - Paris (France).

En raison de leur grande surface spécifique, les oxydes colloïdaux produisent de grandes concentrations de groupes ionisables OH et protons échangeables équivalentes à une solution d'acide concentré. Ces fonctions acides, greffées à des particules solides, sont stables au cours du fonctionnement dans des dispositifs électrochimiques tels que les piles à combustible (FC) [1]. Dans ce travail, la dynamique protonique est étudiée sur une large échelle de temps dans une membrane de particules de zircone colloïdale obtenue par voie hydrothermale et greffes par des groupements acide sulfofluorophosphonique (SFPA). Ces particules sous forme d'agrégats de 60 nm de grains primaires de 5 nm présentent une grande surface spécifique ($450 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) accessible au greffage des SFPA comme le montre la RMN ^{31}P [2]. Une approche multi-échelle de la RMN ^1H a permis de mettre en évidence la dynamique des protons dans différentes conditions en jouant notamment sur l'humidité relative (RH) et sur la température. Comme le montre la RMN haut champs par l'étude des formes de raie ou de relaxométrie (^1H @ 360 MHz), la dynamique protonique micro \sim nm, suit un comportement diffusif 2D localisé à la surface des particules greffées en situation anhydre ou sous RH contrôlée. La dynamique protonique meso- (\sim 1-100 nm), étudié par dispersion en fréquence (10 kHz à 20MHz) de l'efficacité de relaxation (NMRD) montre que ce comportement diffusif en surface suit des profils différents pour les échantillons anhydres et humides. Les premiers sont proportionnels à une loi de puissance en $f^{-1/3}$ caractéristique d'un régime de percolation [3] alors que les seconds suivent une loi de puissance en $f^{-1/2}$ caractéristique d'un régime de translation assisté par rotation [4]. L'étude NMRD donne la diffusivité de surface méso et retrouve la taille des agrégats. Cette étude NMRD montre surtout que le point limitant dans le transport protonique à grande échelle est le passage inter agrégats comme le confirme, aux échelles macro-, les mesures de conductivité sous RH contrôlée [3]. Cette limitation ainsi mise en exergue doit être pris en compte lors de l'intégration des oxydes colloïdaux dans des membranes polymères.

[1] D Jones, J Rozières, J. Membr. Sci., 185 41 (2001)

[2] D Carrière, M Moreau, P Barboux, JP. Boilot, O Spalla, Langmuir, 20, 3449 (2004)

[3] L. Pautrot-d'Alençon, Thèse de l'Ecole Polytechnique (2006)

[4] R. Kimmich, HW Weber, Phys. Rev. B 47, 11788 (1993)

CM-02-1652

Optimisation de l'utilisation des matériaux à changement de phase dans un mur solaire pour une meilleure absorption de chaleur en période d'hiver.

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1652

F. Boudali Errebai ¹, F. Boudali Errebai ², S. Chikh ¹, Z. Younsi ³, L. Derradji ².

¹Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène (USTHB) - Alger (Algérie), ²Centre National d'Etudes et de Recherches Intégrées du Bâtiment (CNERIB) - Alger (Algérie), ³Ecole des Hautes Etudes d'Ingénieur (HEI) - Lille (France).

La fonction essentielle d'une habitation est d'assurer une ambiance intérieure confortable pour les occupants. En général, les occupants placent leur confort avant les économies d'énergie. Afin d'améliorer l'efficacité énergétique dans un bâtiment d'habitation en assurant un confort thermique adéquat et en réduisant la consommation énergétique en période d'hiver due aux installations du chauffage, le mur solaire passif peut représenter une bonne solution pour atteindre cet objectif. Le mur solaire passif est une paroi constituée de blocs à forte inertie qui accumulent le rayonnement solaire du jour et le restituent pendant la nuit. Une vitre est placée devant le mur pour créer un effet de serre qui chauffera l'air. Cet air est ensuite soufflé vers l'ambiance intérieure par un ventilateur.

Le choix d'un nouveau matériau capable de stocker une quantité importante de chaleur, joue un rôle important dans l'amélioration de l'efficacité énergétique dans le bâtiment. Dans ce sens, des simulations numériques en deux dimensions par des méthodes de la mécanique des fluides numériques CFD proposées par le programme ANSYS Fluent sur un mur solaire constitué d'une paroi en béton mélangé avec différents pourcentages de Matériau à Changement de Phase (MCP) ont été faites. A travers ces simulations, il a été procédé au choix des principales caractéristiques thermiques des MCP (température de fusion et chaleur latente de changement de phase) qui donnent l'absorption optimale en chaleur latente par ce mur. Cette absorption en chaleur est déterminée en fonction du pourcentage de MCP dans le béton pour assurer le maximum des besoins gratuits en chaleur due au rayonnement solaire et cela pour but d'améliorer le confort thermique dans une habitation dans une région du nord de l'Algérie.

Les coefficients globaux d'échanges thermiques de l'enveloppe et le débit d'amené d'air frais utilisés dans cette habitation est déterminer suivant la réglementation Algérienne.

Le débit de recyclage d'air à travers le mur solaire est aussi un important paramètre étudié dans cet article pour bien restituer de manière optimale la chaleur absorbée pendant le jour.

CI-02-1700

Production d'hydrogène par électrolyse

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CI-02-1700

J. Mougin.

CEA/LITEN - Grenoble (France).

Increasing needs of energy worldwide require the development of energy sources alternative to fossil fuels, as regards to CO₂ emissions, states independence and geopolitical consequences of unequal repartition of these fossil resources on the planet. In this context, hydrogen appears as a very promising alternative energy vector. To develop the hydrogen economy related to the storage of intermittent renewable energies and to the spreading of fuel cells for electricity production, the hydrogen production should present a low carbon footprint, which is not the case with the most common process used today, that is to say steam methane reforming (SMR). Hydrogen production through water electrolysis is one of most favored production processes for that purpose.

Electrolysis of water can be performed either at low temperature using liquid water or at high temperature using steam. In the first case alkaline electrolysis and PEM water electrolysis are considered, whereas in the latter case the so-called innovative High Temperature Steam Electrolysis (HTSE).

In this presentation the different electrolysis technologies will be presented and compared in terms of technical characteristics, performances, maturity and cost.

AF-02-1713

Transport balistique dans les systèmes stratifiés unidimensionnels à désordre binaire corrélé

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1713

S. Cherid ¹, S. Bentata ¹, F.Z. Meghoufel ¹, S. Terkhi ², Y. Sefir ², B. Bouadjemi ³, F. Bendahma ³, A. Zitouni ³.

¹Physique - Mostaganem (Algérie), ²Chimie - Mostaganem (Algérie), ³physique - Mostaganem (Algérie).

Utilisant la technique de la matrice de transfert et le modèle de Kronig-Penney, nous examinons numériquement et analytiquement l'effet du désordre corrélé à courte portée dans le modèle de dimer aléatoire sur les propriétés de transmission de la lumière dans les cristaux photoniques unidimensionnels formés par trois matériaux différents, chaque système est constitué de deux structures différentes distribuées aléatoirement le long de la direction de croissance, avec la contrainte additive qu'un type de ces couches apparaît toujours en paire. On a trouvé que les cristaux photoniques de dimer aléatoire unidimensionnel supportent deux types de modes étendus. En se basant sur la prédiction de l'alignement de résonance dimer vers les modes de résonance fondamentale et stationnaire, nous démontrons l'existence de régime balistique dans ces structures.

AF-02-1736

Mv-BOD adsorption onto carbon beds for the design of biofuel cells

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1736

V. Wernert ¹, C. Lebouin ¹, R. Bouchet ¹, E. Lojou ², A. De Poulpiquet ², R. Denoyel ².

¹Aix Marseille Université, CNRS, MADIREL UMR 7246 - Marseille (France), ²Aix Marseille Université, CNRS, BIP UMR 7281 - Marseille (France).

Fuel cells are among the innovative technologies developed for a future “green” hydrogen economy, capable of eliminating carbon-based fossil fuels and thus reducing carbon dioxide emissions. The energy stored in hydrogen can be converted into electric power and heat within fuel cells where an electrochemical and controlled combustion of hydrogen and oxygen takes place, with simultaneous production of electricity, water and heat, according to the total chemical reaction: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$. Most fuel cells use platinum (Pt) as electrocatalysts. Pt is very expensive and in insufficient availability limiting the broad scale development of fuel cells. In biofuel cells Pt is replaced by biocatalysts because a variety of microorganisms biosynthesizes metalloenzymes that catalyses the hydrogen oxidation at the anode and the oxygen reduction (ORR) on the cathode.

The aim of this study is to better understand and control the immobilization of the enzyme onto carbon electrodes in order to achieve electron transfer kinetics and substrate diffusion. The focus is put on a commercial cathode enzyme, the bilirubin oxidase Mv-BOD. A homemade experimental set up enables to vary the carbon quantity and then the available surface without any support or binder. The enzyme is then adsorbed on a carbon bed through which the electrolyte and the reactant can flow. This enables to study the influence of the carbon quantity.

Using UV spectroscopy, the isotherms of adsorption of the BOD onto various carbons (mesoporous carbon, carbon nanowires) are presented. Their corresponding ORR kinetics related to the carbon quantity is also determined. In parallel, BOD adsorption onto carbon is also measured by EQCM measurements. This complementary technique gives information on thin film adsorption that can also be correlated to the bed configuration.

CI-02-1750

récentes avancées dans le domaine des matériaux et des dispositifs pour la conversion photovoltaïque

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CI-02-1750

D. Lincot.

CNRS-IRDEP-IPVF - Chatou (France).

Récentes avancées dans le domaine des matériaux et des dispositifs pour la conversion photovoltaïque

Daniel LINCOT

Institut de recherche et développement sur l'énergie photovoltaïque (IRDEP)

UMR CNRS-EDF-Chimie Paristech

Institut Photovoltaïque Ile de France (IPVF)

La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire connaît depuis quelques années un développement très important. De négligeable il y a seulement 10 ans, la capacité de production installée au niveau mondial, atteint maintenant 140 GW. Pour expliquer cette dynamique, il faut en fait revenir aux caractéristiques fondamentales de la conversion photovoltaïque et aux avancées scientifiques qui ont jalonné les soixante ans de développement des cellules photovoltaïques. Nous chercherons à analyser l'exceptionnel foisonnement auquel nous assistons en ce moment, avec des progrès dans toutes les filières et l'émergence de nouveaux concepts qui révolutionnent aujourd'hui le domaine (nanostructures, matériaux hybrides, photovoltaïque organique). Nous détaillerons ensuite quelques résultats marquants obtenus récemment dans notre laboratoire et au sein des laboratoires de la fédération photovoltaïque, en particulier dans le domaine des cellules en couches minces à base de diséléniure de cuivre, de gallium et d'indium (CIGS), avec le développement des méthodes d'élaboration en solution, les nouveaux concepts de microcellules ou de cellules ultrafines. L'émergence de matériaux chalcogénures sans indium sera aussi discutée ainsi que des cellules hybrides nanostructurées. Enfin nous présenterons quelques pistes de nouveaux concepts très hauts rendements étudiées au laboratoire également. Lorsque l'on sait que le rendement théorique de conversion est proche de 85%, la marge de progression est encore considérable, justifiant les défis qui passionnent les chercheurs du domaine et tous les espoirs mis dans cette technologie.

CM-02-1772

Caractérisation des membranes métalliques de purification gazeuse de l'hydrogène par spectroscopie d'impédance en phase gaz

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1772

P. Millet.

Université Paris-Sud - Orsay (France).

Après un bref rappel du principe général des spectroscopies d'impédance en phase gaz [1,2], l'objectif de cette communication est de montrer leur intérêt pour analyser les mécanismes des réactions solide-gaz et en particulier la perméation d'hydrogène moléculaire à travers des membranes métalliques à base de palladium [3,4]. La spectroscopie d'impédance pneumato-chimique (SIP) peut être considérée comme la transposition directe de la spectroscopie d'impédance électrochimique aux réactions solide-gaz. Elle consiste à faire une analogie entre, d'une part, pression et tension électrique, et d'autre part, entre flux molaire et courant électrique. Les fonctions de transfert de type pneumato-chimique corrélient, dans l'espace des fréquences, les relations flux-force de type flux molaire-pression. En ce qui concerne la perméation gazeuse à travers des membranes métalliques, les fonctions de transfert expérimentales sont obtenues à partir d'expériences de perméation en régime transitoire. L'identification paramétrique à l'aide de fonctions de transfert modèles donne accès aux paramètres microscopiques tels que résistances de surface et coefficient de diffusion. Au-delà de l'analyse des processus de perméation trans-membranaires, ce type de spectroscopie peut être utilisé pour analyser la dynamique de n'importe quelle réaction solide-gaz, par exemple les phénomènes d'adsorption (interactions de surface), d'absorption (interactions en volume), l'électrocatalyse couplée au transport de masse dans les piles à combustible, les phénomènes d'oxydation, etc.

[1] P. Millet, Pneumato-chemical impedance spectroscopy : (I) principles, J. Phys. Chem., 109 (2005) 24016 – 24024

[2] P. Millet, Pneumato-chemical impedance spectroscopy : (II) dynamics of hydrogen sorption by metals, J. Phys. Chem., 109 (2005) 24025-24030

[3] C. Decaux, T. Mehdoui, R. Ngameni, A. Ranjbari, P. Millet

Frequency-domain analysis of hydrogen permeation across Pd₇₇Ag₂₃ metallic membranes

Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009) 5003-5009

[4] C. Decaux, R. Ngameni, A. Ranjbari, S. Grigoriev, P. Millet, Dynamics of hydrogen permeation across metallic membranes, Int. J. Hydrogen Energy, 38 (2013) 8584–8589

AF-02-1780

Matériaux d'électrodes mixtes de type NASICON pour batteries Sodium-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1780

S. Difi ¹, I. Saadouné ¹, R. Hakkou ¹, K. Edström ², N. Recham ³, M.T. Sougrati ⁴, P.E. Lippens ⁴.

¹Université Cadi Ayyad - Marrakech (Maroc), ²Uppsala University - Uppsala (Suède), ³Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides - Amiens (France), ⁴Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France).

Un matériau d'électrode mixte peut être utilisé pour l'anode ou la cathode d'une batterie. Des matériaux de type NASICON : $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ont été récemment proposés pour ce type d'application dans les batteries Na-ion [1]. Ils présentent d'intéressantes propriétés d'insertion des ions Na^+ et de stabilité structurale. Afin de modifier certaines propriétés (potentiel, conductivité) et d'améliorer les performances (tenue en cyclage) de ces matériaux, nous avons analysé l'effet de la substitution du titane par le fer et l'étain. Nous présentons les performances et les mécanismes électrochimiques de la phase $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3$ qui sont comparés à ceux des phases $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Na}_2\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$. La substitution Ti/Sn modifie plus fortement l'allure de la courbe de potentiel de l'électrode en fonction de la concentration en sodium que la substitution Ti/Fe. L'étude par spectrométrie Mössbauer operando (^{57}Fe , ^{119}Sn) permet d'interpréter les comportements très différents de ces deux substituants lors des cycles d'insertion/extraction électrochimiques des ions Na^+ .

[1] P. Senguttuvan, G. Rousse, M.E. Arroyo y de Dompablo, Hervé Vezin, J.M. Tarascon, M.R. Palacín, J. Am. Chem. Soc. 135, 3897 (2013).

Les auteurs remercient l'agence Campus France (PHC Volubilis-Toubkal) ainsi que le CNRS et le CNRST (Programme de convention d'échanges France-Maroc) pour leurs soutiens financiers.

**Matériaux stratégiques,
éléments rares
et recyclage**

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

AF-03-276

Reaction sintering of both algerian kaolin and natural phosphate

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#AF-03-276

F. Chouia ¹, F. Sahnoune ¹, F. Bouzerara ², H. Belhouchet ³.

¹Département de physique, Faculté des Sciences, Université de M'sila - M'sila (Algérie), ²Laboratoire d'étude des matériaux, Université de Jijel - Jijel (Algérie), ³Laboratoire des Matériaux Non Métalliques, Institut d'optique et de mécanique de précision, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algérie. - M'sila (Algérie).

Low-cost materials based on hydroxyapatite (HA), anorthite and mullite were prepared from the mixtures of algerian kaolin (DD2) and natural phosphate (NP). Three different compositions was studied with respect to phase development during firing. The mixtures powders sintered under normal conditions for 2h at temperatures between 1000 and 1400°C. The sintered samples were characterized by means of XRD, FT-IR and FEG-SEM. The results indicate that the primary mullitization occurred by the solid-state reaction (SSR) in the 80/20 sample (low-NP) at 1000°C, followed by the formation of anorthite from the dissolution of phosphate at higher temperatures (1300°C). The HA based ceramics were obtained by SSR of the 20/80 sample (high-NP). The anorthite-HA composites were formed at 1100°C in the 50/50 sample. These samples were stable at high temperatures up to 1300°C. In the present work it is shown that reaction sintering of kaolin/phosphate mixtures is a feasible route to obtain HA, anorthite and mullite materials for electronics industry, industrial heat exchangers and biomedical applications.

CM-03-418

Synthèse, structure et solubilité de la rhabdophane ($\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) en tant que précurseur de la monazite.

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CM-03-418

C. Gausse ¹, A. Mesbah ¹, S. Szenknect ¹, N. Clavier ¹, N. Dacheux ¹, S. Neumeier ², D. Bosbach ².

¹ICSM - Bagnols Sur Cèze (France), ²FZJ - Juelich (Allemagne).

Les phosphates de terre rares de structure monazitique ($\text{Ln}^{\text{III}}\text{PO}_4$, Ln=La-Dy), ainsi que les solutions solides associées sont reportées comme étant l'une des principales ressources de terres rares et de thorium au sein de la géosphère [Clavier, 2011]. Ces phases peuvent incorporer des quantités significatives de radioéléments naturels comme le thorium ou l'uranium, tout en conservant un état cristallin malgré de fortes doses d'irradiation accumulées depuis leur formation. De ce fait, les céramiques de type monazite sont considérées comme des matrices de conditionnement potentielles des actinides (III,IV). La phase dite rhabdophane, de formule $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, utilisée en tant que précurseur à basse température lors de la synthèse de monazite, est également fréquemment observée en aval des processus de lixivation de plusieurs matrices phosphatées de conditionnement spécifique [Du Fou de Kerdaniel, 2007]. Dans ces conditions, elle permet un contrôle efficace des concentrations élémentaires en solution [Dacheux, 2013]. La rhabdophane peut être préparée suivant différentes méthodes, notamment par précipitation en milieu aqueux conduisant à l'obtention d'un matériau pur et homogène avant d'être convertie en monazite par calcination entre 500 et 900 °C.

Dans ce cadre, il est apparu nécessaire de connaître les caractéristiques structurales de telles phases ainsi que plusieurs des propriétés associées (solubilité, données thermodynamiques...). Ainsi, la structure cristallographique de la rhabdophane a tout d'abord été réexaminée à partir de données synchrotron sur poudre. Il apparaît que les phases de type rhabdophane cristallisent dans un système monoclinique de groupe d'espace C2, et non dans le système hexagonal reporté par Mooney [Mooney, 1948] puis repris depuis dans la littérature. Dans un second temps, les constantes de solubilité des phases rhabdophane ont été déterminées à travers des expériences menées en conditions de sur-saturation (précipitation de la phase d'intérêt) ou de sous-saturation (dissolution de la phase). Finalement, ces expériences réalisées à différentes températures ont permis d'accéder aux grandeurs thermodynamiques associées à la dissolution et à la formation de ces phases.

Clavier N, Podor R, Dacheux N. Crystal chemistry of monazite structure. *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 941-976

Du Fou de Kerdaniel E, Clavier N, Dacheux N, Terra O, Podor R. Actinide solubility-controlling phases during the dissolution of phosphate ceramics. *J. Nucl. Mater.* 362 (2007) 451-458

Dacheux N, Clavier N, Podor R. Monazite as a promising long-term radioactive waste matrix: Benefits of high-structural flexibility and chemical durability. *Am. Miner.*, 98 (2013) 833-847

Mooney R. C. L. Crystal Structures of a Series of rare earth phosphates. *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 1003

AF-03-545

Polycarbobétaïnes et valorisation des métaux

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#AF-03-545

J. Mouton ¹, M. Turmine ², H. Perrot ².

¹EPF-Ecole d'ingénieurs généraliste - Sceaux (France), ²Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 8235, LISE et CNRS, UMR 8235, LISE - Paris (France).

Les travaux présentés ciblent l'étude de macromolécules à groupement bêtaïne (polycarbobétaïnes – PCBets) en tant qu'agent complexant des métaux afin de développer des procédés de traitement des déchets assurant la récupération de métaux sous forme d'un résidu valorisable. Ce projet se définit comme une passerelle entre l'industrie minière d'hier et celle de demain, puisant ses ressources non plus dans une sphère appauvrie, mais dans les déchets de sa société, intégrant ainsi une gestion circulaire des flux matière (métaux).

Les propriétés reconnues des PCBets sur lesquelles repose le projet sont : la complexation des métaux, la régénérabilité, la facilité d'obtention des PCBets sous différentes formes (hydrosolubles, gels, membranes) (Kudaibergenov *et al.*, 2006). Des PCBets, synthétisées selon le protocole de Noh *et al.* (2005) sont actuellement étudiées autour de ces propriétés de complexation (capacité, constante de complexation et sélectivité). La synthèse utilisée permet, à travers une réaction simple issue de la chimie verte, d'obtenir de nouveaux matériaux aux propriétés modulables selon le choix de fonctionnalisation du réactif initial (ester acétoacétique). Ainsi, il est possible de rendre les PCBets sélectives vis-à-vis de certains métaux en fonctionnalisant ce groupement de l'unité de répétition du polymère. Les résultats obtenus pour des PCBets hydrosolubles autour de la complexation du cuivre laissent percevoir de fortes capacités d'adsorption ($\sim 225 \pm 28 \text{ mg g}^{-1}$), comparables à celles obtenues pour des matériaux d'intérêt comme le chitosane par exemple. La sélectivité des PCBets étudiées a été démontrée pour le cuivre en présence de cobalt et de nickel, et ainsi confirme le potentiel d'application des PCBets pour le développement de procédés sélectifs de récupération des métaux. La régénérabilité des PCBets laisse envisager leur réutilisation au sein d'un procédé assurant ainsi le développement d'éco-procédés.

Kudaibergenov, S.E., Jaeger, W. & Laschewsky, A. (2006). Polymeric betaines: synthesis, characterization, and application. *Advances in polymer science*, 201, 157-224.

Noh, J.G., Sung, Y.J., Geckeler, K.E. & Kudaibergenov, S.E. (2005). Synthesis, characterization, and stimuli-sensitive properties of novel polycarbobetaines. *Polymer*, 46, 2183-2190.

CM-03-675

Recyclage du Pd par sorption sélective sur un polymère fonctionnel innovant

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CM-03-675

Q. Ricoux ¹, J.P. Mericq ¹, D. Bouyer ¹, V. Bocokic ², S. Van Zutphen ², C. Faur ¹.

¹IEM, UMR 5635 (CNRS-ENSCM -UM2), Université Montpellier 2 - Montpellier (France),

²Magpie Polymers - St Pierre-Lès-Nemours (France).

La diminution des ressources naturelles en métaux du groupe platine (PGM) combinée à leur demande croissante dans de nombreux secteurs industriels conduit au développement des filières de recyclage. Les méthodes d'extraction des PGM au sein de ces filières font fréquemment intervenir une étape de lixiviation des métaux, suivie d'une séparation de la phase continue via précipitation, extraction liquide-liquide ou échange ionique. Ces procédés étant généralement peu sélectifs, onéreux, et/ou ne permettant pas une extraction totale, le développement de nouvelles méthodes pour l'extraction sélective et la concentration des PGM revêt aujourd'hui une importance capitale pour les industriels du secteur. Cette étude s'intéresse donc à l'extraction du palladium (Pd) à partir de lixiviats synthétiques de pots catalytiques chargés en métaux (Ni, Cu, Cr, Al, Fe) par sorption sélective sur un nouveau matériau polymère fonctionnel en poudre à base de groupements aminophosphines (MP-101, Magpie-Polymers).

Les résultats ont montré que le MP-101 possède une capacité de sorption en Pd de 5 mmol/g (HCl 1 M), soit environ deux fois plus que les résines échangeuses d'ions généralement commercialisées. Cette capacité de sorption reste élevée quelle que soit l'acidité des solutions (Q(Pd) supérieur à 3.5 mmol/g à 4 M HCl). De plus, en présence de Ni, Cu, Cr, Al et Fe, le polymère sorbe préférentiellement le Pd (cf. figure). L'optimisation des conditions opératoires (ratio Pd/MP-101) permet de parvenir à d'excellentes capacité de sorption et sélectivité (respectivement 2,8 mmol/g et 98 %).

Le Pd peut ensuite être récupéré grâce à une étape de floculation-décantation suivie d'une ignition du polymère à 1200°C.

CM-03-705

CYTER : une nouvelle technologie pour le recyclage de terres rares

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CM-03-705

E. Shilova ¹, V. Huc ², P. Viel ³.

¹Université Paris-Sud 11 - Orsay (France), ²UMR 8182 - Orsay (France), ³Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) - Saclay (France).

Les terres rares sont aujourd'hui indispensables aux technologies de pointe. De façon dommageable pour l'Europe, la Chine contrôle quasi totalement leur production. Il est indispensable pour abaisser rapidement les tensions de ce marché d'envisager des sources alternatives pour ces métaux stratégiques. Nous proposons un procédé innovant pour leur recyclage à partir des déchets industriels. Il s'agit de substituer à la technologie liquide-liquide habituelle de l'extraction de ces métaux une technologie solide-liquide de bien plus grande simplicité. Notre procédé CYTER représente un saut technologique important :

1. Elle anticipe les futures normes européennes zéro rejet liquide : extraction directe et simple de l'élément d'intérêt par un procédé solide-liquide sans générer d'effluents secondaires. Il s'agit de capter directement les éléments d'intérêt sur des surfaces absorbantes. Les molécules extractantes sont greffées sur des matériaux de grandes surfaces spécifiques peu coûteux (feutres de carbone industriels).
2. Matériaux recyclables – « croissance verte ». Un autre avantage majeur est la régénération de ces absorbants après captation par la simple application d'un potentiel électrique positif. Ceci permettrait d'expulser les ions métalliques de la surface sans perte d'efficacité ultérieure de ces derniers.
3. Sélectivité. Ce procédé permettrait d'envisager dans une seule étape l'extraction de lanthanides ainsi que leur séparation. Aucun autre procédé ne permet à l'heure actuelle d'atteindre cet objectif. La technologie CYTER s'appuie sur l'utilisation de molécules extractantes performantes et très sélectives de la famille des calixarènes. Une séparation simultanée d'éléments cibles par fonctionnement en multiétape est envisageable (Fig.1).

CM-03-722

MATERIAUX COMPOSITES OU ALLIAGES SPECIAUX EN AERONAUTIQUE? ETUDE COMPARATIVE DES IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX DE LEUR FIN DE VIE

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CM-03-722

C. Balet ¹, S. Garnier ¹, L. Jacquemin ¹, C. Azzaro-Pantel ².

¹ALTRAN research - Blagnac (France), ²Laboratoire de Génie Chimique, ENSIACET - Toulouse (France).

Pour des raisons d'allègement des avions, qui permettent des économies non négligeables de carburant, les matériaux composites sont peu à peu venus remplacer une partie des alliages métalliques, induisant une augmentation de leur utilisation dans le secteur aéronautique (+10% avec la série A320 et jusqu'à +50% pour l'A350 et le B787). Cependant les récents progrès faits sur les nouveaux alliages métalliques permettent d'obtenir des propriétés très intéressantes pour des densités de plus en plus faibles et ces nouveaux alliages redeviennent donc concurrentiels.

Dans un contexte où l'environnement devient un critère de décision de plus en plus important, les impacts environnementaux évités par l'utilisation de matériaux composites sur le cycle de vie complet de l'avion ont été étudiés, démontrant un intérêt pour l'utilisation de CFRP (Carbon Fiber Reinforced Composite). Cependant, ces résultats sont-ils toujours valables avec des alliages plus performants et moins denses ? L'étude des phases de fin de vie des matériaux reste par ailleurs à affiner, en particulier pour les procédés de recyclage des matériaux composites qui sont moins matures que ceux des alliages métalliques. Cette étude se focalise donc sur la phase de fin de vie de ces matériaux.

Une première étude a déjà été menée afin d'évaluer les impacts environnementaux des filières de recyclage du CFRP. Les résultats présentés ici viennent compléter l'évaluation par le développement d'une ACV comparative avec les procédés de recyclage de ces nouveaux alliages.

La première partie traite de l'évaluation des impacts environnementaux des procédés de recyclage pour différents alliages identifiés: traitements pyrométallurgiques et hydrométallurgiques. Dans la seconde partie, m-topsis, outil d'aide à la décision appliqué dans d'autres études de ce type, est utilisé afin de prendre en compte la nature multicritère des

résultats d'ACV et d'aider dans la détermination des procédés les plus intéressants pour l'environnement. Une analyse comparative sur un périmètre élargi (comprenant la phase d'utilisation et la fin de vie) permettra dans un dernier temps de comparer les impacts environnementaux d'une pièce en alliage et de son équivalent en composites afin d'estimer les performances environnementales de ces matériaux.

CM-03-841

Recyclage et valorisation des aimants permanents Nd-Fe-B contenus dans les déchets des équipements électriques et électroniques : procédés existants et nouvelles pistes.

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CM-03-841

N. Maât, V. Nachbaur, J. Juraszek, R. Lardé, J. Malick, J.M. Le Breton.

Groupe de Physique des Matériaux, UMR 6634 CNRS, Université et INSA de Rouen - 76800 Saint Etienne Du Rouvray (France).

Les terres rares sont un groupe d'éléments chimiques aujourd'hui utilisées dans un très grand nombre d'applications et d'innovations technologiques. Elles sont classées, depuis juillet 2010, comme matériaux stratégiques pour l'Union Européenne, et leur approvisionnement est devenu un enjeu capital pour le développement et l'industrie.

L'exploitation des « mines urbaines », en l'occurrence des déchets électriques et électroniques, s'est donc imposée comme un choix privilégié, motivé par la consommation conséquente de ces éléments par les pays industrialisés.

Dans ce contexte, les recherches actuelles visent à valoriser les alliages métalliques magnétiques à base de terres rares contenus dans les déchets électroniques et électriques, et ainsi permettre leur réintégration dans le circuit industriel.

Pour cela, il est nécessaire de développer des procédés permettant la régénération des aimants de type Nd-Fe-B contenus dans les disques durs d'ordinateur. Les procédés envisagés doivent permettre, à partir d'aimants Nd-Fe-B usagés, de synthétiser de nouveaux aimants aux propriétés magnétiques suffisantes pour les applications.

Nous présentons ici une revue des différents procédés actuellement utilisés, et nous proposons de nouvelles pistes pour le retraitement des aimants usagés. Une attention particulière est portée aux moyens qui doivent être mis en place pour limiter l'oxydation de ces matériaux, par nature très sensibles à la corrosion en raison de la présence de terres rares, au cours des différentes étapes du processus.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet ANR-13-ECOT-0006-06 "EXTRADE".

CM-03-874

Relation structure/luminescence dans les oxydes de Bismuth

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CM-03-874

J. Olchowka ¹, M. Colmont ¹, C. Wickleder ², O. Mentré ¹.

¹UCCS - Villeneuve D'ascq (France), ²Inorganische Chemie - Siegen (Allemagne).

La plupart des matériaux luminescents utilisés en industrie sont à base de lanthanides. Ces derniers sont à l'origine de la luminescence du matériau. Le contexte politique et économique fait que leur prix est très élevé car la Chine possède le quasi-monopole sur ses exportations. De plus, le développement de matériaux luminescents du futur (LED) est un sujet d'actualité de par leur faible consommation en énergie. L'utilisation d'ions de type ns^2 tels que Bi^{3+} ou Pb^{2+} peut être une sérieuse alternative car ils sont capables de produire une émission lumineuse intense grâce aux transitions électroniques $s^2 \leftrightarrow sp$ de leur couche externe. Les systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-X}_2\text{O}_5\text{-MO}_x$ ($X = \text{P, V, As}$) ($M =$ différents métaux)[1] ont été étudiés et plus particulièrement les composés de type BiM_2XO_6 , qui peuvent être décrits comme des rubans doubles oxo-centrés (deux tétraèdres $\text{O}(\text{Bi},\text{M})_4$ reliés par les arrêtes) séparés par des groupements XO_4 . La substitution des cations « M^{2+} ou X^{5+} » offre une excellente possibilité d'étudier l'influence de la 2^{nde} sphère de coordination du bismuth, ce qui en fait un système idéal pour mettre en évidence la relation structure/luminescence du composé. Il a été établi que les positions des bandes d'excitation et d'émission dépendent fortement de paramètres physiques liés au matériau [2] (covalence des liaisons, site du bismuth...). L'influence de ces paramètres a été déterminée par des calculs DFT et des méthodes non empiriques (Pacha [3]). Les résultats des séries BiM_2PO_6 et BiMg_2XO_6 sont très prometteurs (fig 1). L'objectif de ce travail est d'identifier les paramètres clés qui régissent la luminescence afin de designer les composés idéaux pour des applications dans les LED.

[1] E. L. Ketatni, B. Mernari, F. Abraham, O. Mentré, *JSSC*, 153, 48-54 (2000)

[2] A.A. Setlur, A.M. Srivastava, *Opt. Mater.* 29, 410 (2006)

[3] M. Henry, *CHEMPHYSICHEM*, 3, 561-569 (2002)

AF-03-953

Synthèse et application d'un nouvel adsorbant pour la récupération des métaux lourds

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#AF-03-953

C. Bertagnolli, T. Vincent, E. Guibal.

Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA/MPA/BCI), Ecole des mines d'Alès - Alès (France).

La récupération ou l'élimination d'ions métalliques des effluents industriels représente un challenge important tant en terme d'impact environnemental que de gestion de ressources non renouvelables dans le cadre d'une démarche de développement durable. Nombre d'industries continuent de générer des eaux usées contenant des ions métalliques tels que Cu(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III) ou Cr(VI) ou Pb(II). Outre les procédés conventionnels de précipitation, de séparation par membrane, d'extraction liquide/liquide ou les procédés biologiques (qui souvent se heurtent à des contraintes environnementales, techniques ou économiques), les techniques d'adsorption représentent une alternative particulièrement pertinente pour le traitement d'effluents faiblement concentrés.

Un nouvel adsorbant a été élaboré par modification chimique de la polyéthylèneimine (PEI) par greffage de composés sulfurés. La réaction du sulfure de carbone sur la PEI, dans des conditions contrôlées, permet de synthétiser un adsorbant particulièrement efficace pour la fixation du cuivre et du nickel. Ce matériau a été caractérisé par l'étude de l'effet du pH, des cinétiques de fixation et des isothermes d'adsorption (modélisées par l'équation de Langmuir). L'adsorbant présente de bonnes performances d'adsorption à pH neutre tant pour le nickel que pour le cuivre. En milieu acide le nickel n'est pas adsorbé permettant ainsi d'envisager une séparation sélective des deux métaux. Les limitations diffusionnelles conduisent à utiliser des matériaux finement divisés afin d'augmenter les surfaces d'échanges et la densité volumique des sites réactifs. Cela entraîne toutefois des contraintes de séparation solide/liquide critiques pour une application en colonne à lit fixé ou à large échelle.

L'encapsulation de ces matériaux adsorbants finement divisés dans une matrice biopolymère poreuse (alginate, chitosane ...) permet de faciliter leur mise en oeuvre. Le challenge consiste alors à gérer l'encapsulation en assurant simultanément un bon confinement des particules adsorbantes et de bonnes performances de transfert. Ce matériau composite peut être utilisé à la fois en réacteur parfaitement agité et en colonne à lit fixé.

Remerciements

Au financement du Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) de l'Union européenne, géré par REA-Research Executive Agency (convention de subvention n° 619101).

CM-03-1063

Recyclage de matériaux en milieux fluides supercritiques

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CM-03-1063

C. Aymonier, A. Serani, C. Slostowski.

ICMCB-CNRS - Pessac (France).

Dans le domaine des procédés respectueux de l'environnement, un des défis majeurs à relever est le recyclage des matériaux. Les matériaux composites à fibres de carbone (CFRP) sont une cible au regard de la croissance exponentielle de leur utilisation et de leur production. On peut ajouter également le fait que environ 50% de la masse des futurs avions produits sera en composites CFRP.

Les voies principales d'élimination des CFRP (en fin de vie ou issus de déchets de production) sont actuellement au nombre de trois : l'enfouissement, l'incinération et le broyage. Mais les fibres de carbone, longues et de haute qualité, sont des matières premières de grande valeur. Ainsi, la question de leur récupération et de leur recyclage est pertinente d'un point de vue industriel et environnemental. Cette question est d'autant plus importante qu'il existe aujourd'hui des méthodes pour recycler les composites à fibres de carbone. Parmi ces procédés innovants les procédés supercritiques ont été étudiés au vu de leur capacité à recycler les CFRP. En effet, la solvolysse supercritique de la résine est efficace puisque sa dépolymérisation est complète et elle présente l'avantage remarquable de ne pas endommager les fibres de carbone.

Dans cette communication, nous expliquerons pourquoi et comment les fluides supercritiques sont efficaces pour le recyclage des CFRP à travers plusieurs exemples. Nous introduirons d'autres applications dans le domaine du recyclage des matériaux pour cette technologie ainsi que les perspectives de développement industriel de cette technologie.

CM-03-1383

Recyclage et purification ultime du tantale par bombardement électronique

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CM-03-1383

J.P. Bellot ¹, J. Martens ¹, J. Jourdan ¹, H. Schaff ², A. Jardy ¹.

¹IJL - Nancy (France), ²Aubert&Duval - Paris (France).

Parmi les métaux réfractaires, le tantale est considéré comme un matériau stratégique et critique du fait de l'accroissement très sensible de la consommation mondiale (téléphonie mobile, et plus généralement électronique embarquée) et d'une exploitation minière concentrée sur un faible nombre de régions géographiques, dont certaines jugées peu sûres. Parmi les solutions pour sécuriser un approvisionnement vital pour l'économie européenne, le recyclage en particulier doit être amplifié. L'usage du tantale requiert le plus souvent une très haute pureté, et la filière de recyclage nécessite par conséquent une étape de purification ultime. Le procédé de refusion par bombardement électronique (BE) apporte la puissance énergétique pour fondre ce métal à haut point de fusion (3020°C) et le protège de toute pollution grâce à l'emploi de creusets en cuivre refroidis par eau. Enfin, l'élaboration sous vide secondaire permet d'éliminer certaines impuretés par distillation. C'est ce dernier point qui est examiné à l'Institut Jean Lamour qui dispose d'une installation de laboratoire dotée d'une puissance de 100 kW (Figure 1).

Des copeaux de tantale ont été volontairement pollués par des quantités connues de différents éléments, puis compactés et assemblés pour réaliser une fusion Drip Melting au four BE. La fusion s'est effectuée sous une puissance électrique nominale de 44.8 kW, pour une durée totale de moins de 15 minutes. Le lingot (Figure 2) a été ensuite coupé de sa base pour ne garder que la partie obtenue durant la fusion continue, soit une masse de 3,59 kg. Après la fusion, des prélèvements ont été analysés afin de quantifier l'efficacité du procédé pour purifier le tantale. Les résultats mettent en évidence une réduction importante des éléments métalliques à faible pression de vapeur (Fe, Ni, Cr, Al, Cu), une bonne purification du titane et une réduction moins sensible des éléments à plus haut point de fusion comme Mo ou Nb.

En parallèle une étude théorique thermodynamique et cinétique sur la séparation d'impuretés métalliques par distillation sous vide a été menée. Elle démontre que l'élimination du soluté dans le tantale n'est possible que si le facteur de séparation $s > 1$, et que sa vitesse croît à la puissance $(s-1)$. Des expériences dans un creuset Batch au four BE sont menées pour confronter les vitesses d'évaporation mesurées aux cinétiques calculées, et en déduire les coefficients d'activité des solutés à très haute température.

CM-03-1443

Récupération du platine contenu dans les piles à combustible basse température : Utilisation des résines échangeuses d'ions pour les solutions faiblement concentrées en platine

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CM-03-1443

D. Vincent, R. Laucournet, E. Billy.

CEA - Grenoble (France).

Les projections de développement du marché des piles à combustible basse température réalisées par IPHE prévoient un développement de masse qui émergerait dès 2015 pour se généraliser à partir de 2020. Sur l'ensemble des composants d'une PEMFC, le coût du platine est un facteur clé car à lui seul il représente 25% du coût global. Pour viabiliser cette technologie vers le secteur industriel, la récupération du platine contenu dans la couche catalytique des piles à combustible est nécessaire. A ce jour il existe des procédés industriels permettant la récupération des métaux nobles contenus dans des systèmes catalytiques, mais ils reposent sur la pyrometallurgie, ce qui limite la récupération des autres composants de l'AME et induit la production de gaz toxiques complexes à traiter comme l'HF, lié à la combustion de la membrane. Le procédé mis en œuvre est constitué d'une étape de lixiviation à partir d'un mélange HCl/HNO₃, suivie par la précipitation d'un sel de platine (NH₄)₂PtCl₆. Ces deux étapes permettent de récupérer 80% du platine contenu dans le catalyseur d'une PEMFC tout en limitant l'impact environnemental et permettant d'élargir le nombre de composants récupérable. Pour améliorer ce rendement de récupération les solutions résiduelles faiblement chargées en platine (< à 2g/l) ont été traitées par une résine échangeuse d'ions, la Dowex 1X4. L'influence du contre ions (fig 1) ainsi que l'évolution de la cinétique de sorption et désorption ont été évaluée afin d'optimiser la concentration en platine et permettre une étape de précipitation. L'utilisation de résine échangeuse d'ion pour concentrer en platine les solutions résiduelles permet d'améliorer le rendement du procédé, le faisant passer de 80 à 90%. Cependant compte tenu du coût des résines et des opérations à mettre en œuvre il sera nécessaire de valider la pertinence économique de cette étape.

AF-03-1448

Extraction des Terres Rares contenues dans les aimants permanents des Déchets des équipements électriques et électroniques

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#AF-03-1448

A. Seron ¹, P. Wavrer ¹, M. Save ¹, J.M. Le Breton ², A. Bizouar ³, M. Delain ⁴, O. François ⁵, R. Hennion ⁵, F. Von Der Weid ⁶, N.E. Menad ¹.

¹BRGM - Orléans (France), ²GPM Université et INSA de Rouen - Rouen (France), ³ecosystèmes - Paris (France), ⁴SR France - Mines (France), ⁵Galloo - Alluin (lille) (France), ⁶Selfrag AG - Biberenzelgli (Suisse).

L'utilisation croissante des terres rares (TR) dans des technologies récentes ont conduit à une augmentation rapide de leur demande. Le développement continu de « technologies vertes » particulièrement friandes de ces éléments, contribue largement à cette demande croissante et qui sera durable dans le temps. Dans ce contexte, l'Europe dans sa stratégie « Matières premières », met le recyclage au centre de ses préoccupations pour assurer une partie de la sécurisation de ses approvisionnements en TR.

Le recyclage des TR, à l'échelle industrielle, demeure assez peu développé alors qu'il présente de nombreux avantages par rapport à l'exploitation des ressources primaires : l'Europe constitue une des plus importantes régions de consommation de TR au travers de ses industries à haute valeur ajoutée. Elle a en outre accumulé pendant des dizaines d'années des biens de consommation qui, arrivés en fin de vie, constituent des ressources secondaires d'où pourraient être extraites des TR ; la dépendance européenne et française vis-à-vis des ressources provenant de pays étrangers peut être réduite au travers du recyclage des déchets post-consommation ; la production de ressources métalliques par exploitation des ressources secondaires est moins consommatrice d'énergie. Ainsi, afin d'accroître l'efficacité de l'utilisation des TR et de diminuer la dépendance européenne vis-à-vis de ces éléments stratégiques, un effort de recherche et développement doit être réalisé dans tous les domaines de leur cycle de vie qu'il s'agisse de l'exploitation des minerais ou de celle des équipements en fin de vie tels que ceux qui constituent la cible du projet EXTRADE, à savoir les Déchets des Equipements Electriques et Electroniques (D3E).

Dans ce contexte, EXTRADE ambitionne de développer de nouvelles filières de valorisation des aimants permanents à terres rares (APTR) présents dans les D3E. Ce projet propose d'aborder le recyclage des APTR en considérant la filière dans son ensemble en partant du gisement de D3E, en développant des opérations unitaires de traitements des D3E destinées à

recupérer le contenu en APTR massifs, et en mettant au point des traitements thermiques, physiques et physico-chimiques destinés à produire de nouveaux aimants et/ou des fractions enrichies en alliages de TR compatibles avec une valorisation dans les circuits hydro-métallurgiques de production de TR.

CM-03-1497

Synthèse d'un polymère fonctionnalisé pour la mise en œuvre dans un procédé d'extraction de lanthanides par sorption-complexation

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CM-03-1497

D. Gomes Rodrigues ¹, S. Monge ¹, D. Bouyer ², S. Pellet-Rostaing ³, N. Dacheux ⁴, C. Faur ².

¹Institut Charles Gerhardt Montpellier UMR5253 CNRS-UM2-ENSCM-UM1 – Equipe Ingénierie et Architecture Macromoléculaires - Montpellier (France), ²Institut Européen des Membranes UMR 5635 CNRS-ENSCM-UM2 – Département Génie des Procédés Membranaires - Montpellier (France), ³Institut de Chimie Séparative de Marcoule UMR 5257 CEA-CNRS-UM2-ENSCM – Laboratoire du Tri-ionique par des Système Moléculaire auto-assemblés - Bagnols Sur Cèze (France), ⁴Institut de Chimie Séparative de Marcoule UMR 5257 CEA-CNRS-UM2-ENSCM – Laboratoire des Interfaces des Matériaux en Evolution - Bagnols Sur Cèze (France).

Les lanthanides sont des métaux nobles indispensables aux développements technologiques actuels. Leur approvisionnement est aujourd'hui menacé du fait du quasi-monopole de la Chine sur les gisements de terres rares (TR). Les procédés hydrométallurgiques utilisés tels que l'extraction liquide/liquide étagée ou la séparation solide/liquide, requièrent, à l'échelle industrielle, l'utilisation de volumes de solvants (phases organiques et aqueuses) ou de quantités de matériaux qui peuvent s'avérer très importants, générant ainsi d'importantes quantités de déchets liquides et solides, parfois problématiques d'un point de vue environnemental et sanitaire.

Dans ce contexte, ce travail a pour objectif de développer un procédé permettant de concentrer, de séparer puis de récupérer sélectivement des ions métalliques de type terres rares en vue de leur valorisation. Le procédé met en œuvre un polymère organique porteur de fonctions chélatantes permettant la complexation des TR issues d'un minerai (extraction). Une fonction de type carbamoyle-phosphonate a été choisie du fait de ses capacités à complexer les lanthanides [1]. Un monomère à base acrylamide a été synthétisé d'une part pour sa résistance en milieu acide (pH ~ 1,5 induit par la solubilisation des minerais) [2], et d'autre part car il porte la fonction complexante visée. Il a ensuite été polymérisé par voie radicalaire conventionnelle. Après avoir été caractérisé, le matériau obtenu a été utilisé pour la sorption de nitrate de lanthanides.

L'utilisation des différentes techniques de caractérisation telles que la spectroscopie infrarouge, Raman, la résonance magnétique nucléaire du phosphore et de l'azote ainsi que les dosages des cations ont permis de caractériser des mécanismes de sorption par complexation.

[1] a J. Petrova, S. Momchilova, N. G. Vassilev, E. T. K. Haupt, *Heteroatom Chemistry* 2003, 14, 128-131; b C. S. Siva Kesava Raju, M.S., *Journal of Hazardous Materials* 2007, 145, 315-322.

[2] A. Graillet, S. Monge, C. Faur, D. Bouyer, J.-J. Robin, *Polymer Chemistry* 2013, 4, 795-803.

AF-03-1730

Sorption efficiency of Lewatit TP 207 towards lanthanum(III) ions

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#AF-03-1730

O. Abderrahim, E. Benaissa, M.A. Didi.

Département de Chimie-Université de Tlemcen - Tlemcen (Algérie).

Batch experiments are carried out for the sorption of La(III) onto commercial macro-porous resin containing iminodiacetic acid group (Lewatit TP 207). The operating variables studied are initial La(III) concentration, pH, temperature and contact time. Since the extraction kinetics were fast, with a mixture of 0.1 g of resin and 5 mL of lanthanum ions $0.5 \cdot 10^{-3}$ mol /L solution, extraction equilibrium was reached within 30 min of mixing. The optimum pH values level for quantitative sorption was between 1.5 and 4.6. The sorption capacity of Lewatit TP 207 is 114.7 mg/g. Adsorption equilibrium data were calculated for Langmuir and Freundlich isotherms, it was found that the sorption of La(III) on Lewatit TP 207 was better suited to the Langmuir adsorption model. Thermodynamics data leads to endothermic and spontaneous process. decreases with increasing temperature indicating that sorption process of La(III) was more favoured at high temperature.

AF-03-1740

Etude de la sorption sélective de palladium sur un polymère innovant -

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#AF-03-1740

Q. Ricoux ¹, V. Bocokic ², J.P. Mericq ¹, D. Bouyer ¹, S. Van Zutphen ², C. Faur ¹.

¹IEM, UMR 5635 (CNRS-ENSCM -UM2), Université Montpellier 2 - Montpellier (France),

²Magpie Polymers - Saint Pierre-Lès-Nemours (France).

Les métaux du groupe platine (ou PGM pour Platinum Group Metals) sont utilisés dans de nombreux domaines notamment pour leurs propriétés catalytiques. Bien que le recyclage de ces métaux soit en plein essor, la principale source d'approvisionnement provient de l'exploitation des mines de cuivre et de nickel qui peuvent contenir jusqu'à 10 g de PGM par tonne de minerais. Les méthodes d'extraction actuelles consistent à concentrer les métaux par flottation et incinération, puis à les séparer via des procédés hydrométallurgiques après dissolution dans des solutions acides (HCl). Les PGM étant souvent à l'état de trace dans ces matrices, le développement de nouvelles méthodes permettant leur extraction sélective et leur concentration revêt une importance capitale.

Cette étude s'intéresse à l'extraction du Pd à partir d'effluents synthétiques de type miniers par sorption sélective sur un polymère fonctionnel innovant en poudre à base de groupements oxydes d'aminophosphine (MP-102, Magpie-Polymers), tant d'un point de mécanistique que mise en œuvre au sein d'un procédé de traitement pseudo-continu.

Il a été montré qu'à partir d'une solution contenant du Pd, Cu et Ni, le MP-102 sorbait préférentiellement le Pd notamment à pH acide (96% à pH 1). En s'appuyant sur des calculs DFT, des mécanismes de sorption expliquant cette sélectivité ont été proposés. Ainsi le Pd et le Ni seraient retenus par chélation via deux groupements P=O, le Cu via des groupements P=O et N.

La mise en œuvre du MP-102 au sein d'un procédé couplant la sorption et la filtration a également été étudiée afin d'évaluer le comportement du polymère en régime pseudo-continu. Celui-ci maintient ces performances de sélectivité vis-à-vis du Pd (90%) quelque soit le pH et sa capacité de sorption atteint 0,6 mmol/g à pH 3 tout en restant réversible.

CI-03-1743

Des matériaux verts à l'écocatalyse : une nouvelle filière stratégique de l'économie verte

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CI-03-1743

C. Grison.

CNRS-STRATTOZ - Clapiers (France).

Si les activités minières passées ont entraîné une forte dégradation et pollution des sols par l'accumulation des Eléments Traces Métalliques (ETM), l'épuisement des minéraux est également un problème très préoccupant pour l'industrie chimique occidentale. La France doit relever un double défi basé sur le développement de procédés innovants de recyclage et la réhabilitation des écosystèmes dégradés. Un nouveau concept, le recyclage écologique de ressources minérales sera présenté. Il ambitionne le développement avancé d'une nouvelle filière verte circulaire, capable de concilier restauration naturelle des sites dégradés et chimie catalytique bio-sourcée. Cette approche originale offre la première perspective de valorisation de la phytoextraction et initie une nouvelle branche de la chimie verte : l'écocatalyse. Dès à présent, il s'agit d'une révolution verte dans le domaine de la chimie. En effet, la phytoextraction est une source d'innovation en synthèse organique et la synthèse organique est la force motrice de la phytoextraction.

CI-03-1758

Le recyclage, à l'interface de la technologie et des défis sociétaux. Que signifie vraiment le terme d'économie circulaire ?

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CI-03-1758

J.P. Birat.

ESTEP - Bruxelles (Belgique).

Matières premières - primaires et secondaires, rareté, sécurité d'approvisionnement, terres rares et minerais communs, réutilisation, recyclage, économie en boucle, économie circulaire, défi sociétal n°5, partenariat innovant sur les matières premières (EIP RM), ERA-MIN, M-era.NET, recyclage des biens en fin de vie, recyclage des matériaux, analyse de cycle de vie, etc. : une longue liste de concepts, de questions et de solutions, technologiques et politiques, qui témoigne de la richesse et de l'intensité d'un débat sociétal, qui agite l'Europe et interroge sur ses relations avec le reste du monde. On proposera une approche critique de tout cela, en introduction à une session où la technologie et ses approches scientifiques sont reines !

Recycling: connecting technology and societal challenges
What does circular economy really mean?

Raw materials - primary and secondary, scarcity, security of supply, rare earths and common ores, reuse, recycling, closed-loop or circular economy, societal challenge #5, EIP Raw Materials, ERA-MIN, M-era.NET, recycling of goods at end of life, recycling of materials, life cycle thinking, etc.: a long list of concepts, questions and solutions, both technological and political, that demonstrates the quality and intensity of the discussions that permeate through the EU and address the issue of its connection with the rest of world. A critical approach of this complex matter will be proposed as an introduction to a session, where technology and its scientific bases will be at the core of the presentations.

4

**Surfaces
fonctionnalisation
et caractérisation
physicochimique**

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

CM-04-10

Prediction of the mass gain during the pack-boriding of C35 steel using a regression model

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-10

M. Keddam ¹, B. Bouarour ¹, R. Chegrone ¹, O. Allaoui ².

¹USTHB - Alger (Algérie), ²Université de Laghouat - Laghouat (Algérie).

In this work, the C35 steel was pack-borided in the temperature range of 800–1000°C for a time duration ranging from 0.5 to 8 h. The boride layers composed of FeB and Fe₂B phases were observed by an optical microscope and characterized by XRD analysis. The weight of each sample was determined by means of a microbalance before and after the boriding treatment. The mass gain was then analyzed versus the square root of time in the temperature range of 800–1000°C. The regression model was used to predict the mass gain as a function of the boriding parameters: (the treatment time and the boriding temperature). This model was experimentally validated and a good agreement was observed between the simulated values of mass gain and the experimental ones.

AF-04-19

Propriétés optiques des nanoparticules d'or synthétisées en présence d'acide tannique

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-19

S.M. Chabanae Sari, A.R. Senoudi, S. Zergou.

Université A.B.Belkaïd de Tlemcen - Tlemcen (Algérie).

Les nanosphères d'or ou colloïdes d'or (Au-NPs) sont relativement faciles à synthétiser et peuvent être d'excellents capteurs ou des agents de contraste (SERS) pour la détection optique en raison de leur spectre d'absorption et de diffusion [1-3]. Toutes les approches pour la préparation de colloïdes d'or stables impliquent la réduction du sel métallique correspondant en présence d'un stabilisant. En général, les synthèses en phase organique produisent des nanoparticules de faibles diamètres (<10 nm) [4-6].

Nous présentons ici une étude théorique des propriétés optiques de solution colloïdale préparée avec différentes concentrations d'acide tannique. Nous calculons le spectre d'absorption à partir de la théorie Mie [7]. Ceci nécessite la connaissance préalable de trois grandeurs essentielles: la première étant le diamètre de Au-NPs. Pour cela, nous rapportons sur la figure 1, l'évolution du diamètre de Au-NPs en fonction de la quantité d'acide tannique ajoutée. L'évolution de la taille est donnée à partir de la courbe expérimentale obtenue. Les valeurs de a et b correspondant aux courbes de meilleur ajustement s'avèrent également respectivement à 0,074 et -0,39187.

La seconde grandeur est la fonction diélectrique complexe des Au-NPs; elle varie en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Pour la décrire, nous utilisons le modèle de Drude avec des points critiques [8-9]. L'indice de réfraction (troisième grandeur) de la solution préparée avec l'AT est important, on l'a modélisé et calculé à partir de la théorie de Burggeman-bötcher [10-11]. On constate dans cette gamme de taille, qu'il n'y pas de changement dans la position de la fréquence SPR, qui est située autour de 524nm, une diminution est observée dans le pic de l'absorbance qui disparaît pratiquement pour des diamètres <6 nm. En présence de l'acide tannique, on observe un décalage conséquent en fréquence, la SPR se produisant à 600 nm et un accroissement dans le pic de résonance prouvant une nette amélioration dans l'absorption de la solution colloïdale.

L'étude théorique de l'influence de l'acide tannique sur le contrôle de la taille des nanoparticules est rapportée. Avec l'augmentation de la concentration de l'acide tannique, il y'a un décalage dans la forme de nanoparticules.

P. M. Tiwari, K. Vig, V. A. Dennis, S. R. Singh . *Nanomaterials* 1, 31-63, (2011).

S. A. Aromal, D. Philip, *Physica E* 44, 1692–1696, (2012).

CM-04-51

Nouveau procédé de fonctionnalisation de mousses de SiC par des revêtements base oxyde

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-51

J. Mollicone ¹, F. Ansart ², P. Lenormand ³, J. Vicente ⁴, B. Rousseau ⁵.

¹doctorante - Toulouse (France), ²professeur - Toulouse (France), ³maitre de conférence - Toulouse (France), ⁴maitre de conférence - Marseille (France), ⁵chargé de recherche - Nantes (France).

La production d'électricité grâce à la conversion thermodynamique de l'énergie solaire via les centrales solaires thermiques est en plein développement. Cependant, les centrales solaires ne sont pas encore assez compétitives face aux centrales opérant avec des combustibles fossiles. Un changement serait possible grâce à la technologie des cycles combinés qui peut accroître les rendements de conversion de 50 %. Dans un tel système, l'air sous pression est chauffé dans un récepteur solaire avant d'être détendu dans une turbine.

Ce travail est effectué dans le cadre du projet OPTISOL financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Ce projet vise à accroître la compétitivité des centrales solaires thermiques en augmentant le rendement de conversion solaire à haute température, en particulier à travers la mise en œuvre des cycles combinés. L'élément clé de ces procédés est le récepteur solaire qui doit fournir de l'air dans une gamme de température comprise entre 700°C et 1100°C. Les propriétés optiques des structures poreuses utilisées comme récepteur doivent avoir un comportement sélectif vis à vis du rayonnement solaire afin de limiter les pertes radiatives de la surface et d'augmenter le transfert de chaleur par convection.

Dans ce projet, une mousse de carbure de silicium SiC est choisie comme récepteur volumique pour, notamment, sa résistance aux hautes températures [1]. En effet, compte tenu de leur application en tant que récepteur volumique, les mousses ne doivent pas se dégrader aux hautes températures. Afin d'optimiser les propriétés de ces mousses (optiques, mécaniques etc.), des revêtements de type oxyde sont déposés. Dans ce travail, nous caractérisons les mousses en carbure de silicium et mettons en évidence la complexité du substrat à revêtir. Dans un second temps nous présentons une méthode de fonctionnalisation de la surface des mousses permettant de modifier leurs propriétés. Pour cela la voie liquide est utilisée afin de revêtir de façon homogène des substrats de géométrie complexe. Enfin, une étude de l'influence de la microstructure des revêtements sur les propriétés des mousses est présentée.

L'Agence Nationale pour la Recherche est vivement remerciée pour son soutien financier dans le cadre du projet national « OPTISOL ».

[1] B. Hoffschmidt, J. Bauer, O. Reutter, T. Fend, R.- Pitz-Paal, Two novel high-porosity materials as volumetric receivers for concentrated solar radiation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 84 (2004) 291–304.

AF-04-60

Effet de l'hydrogène sur les propriétés de carbure de silicium amorphe hydrogéné (a-SiC:H) en couches minces, étudiés par FTIR et l'ellipsométrie spectroscopique.

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-60

A. Brighet.

USTHB - Alger (Algérie).

Dans ce travail , nous avons déposé le carbure de silicium amorphe hydrogéné (a-SiC:H) en couches minces, par pulvérisation magnétron DC, pour étudier l'effet de la teneur en hydrogène sur les propriétés optiques et stoechiométriques du matériau. Dans ce but, une série d'échantillons a été déposée à une température optimale constante, à 300°C, en variant le flux d'hydrogène pendant la croissance des couches. Les échantillons ont été largement étudiés par des techniques différentes telles que l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) l'absorption, l'ellipsométrie spectroscopique (SE) et les mesures électriques . La concentration de l'hydrogène a été déterminée à partir des spectres FTIR , bien que l'ellipsométrie spectroscopique a prouvé être un outil significatif pour la détermination de plusieurs paramètres des films a-SiC:H. Alors nous avons utilisé le modèle Tauc-Lorentz à l'interprétation des résultats de l'ellipsométrie, ces résultats correspondent bien à celles de la transmission optique et ils ont une corrélation avec les résultats de FTIR correspondants, nous avons remarqué que la largeur de bande optique (E_g) du film augmente de 1,6 eV à 2,3 eV avec l'augmentation de la teneur en hydrogène, de même cette teneur en hydrogène a influencé le comportement électrique du Matériau.

AF-04-64

Thermal Programmed Desorption Mass Spectrometry (TPD-MS) for contamination investigation on engineered surfaces

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-64

S. Bouhtiyya¹, Z. Silvestri¹, S. Azouigui¹, F. Tayeb-Chandoul¹, P. Pinot¹, D. Spaltmann², A. Kovalev², M. Woydt².

¹LNE-CNAM - La Plaine Saint-Denis (France), ²BAM - Berlin (Allemagne).

Temperature-programmed desorption (TPD) is a surface science technique that has been used extensively to study molecular adsorption and desorption and surface reactions. TPD techniques are important methods for the determination also of kinetic and thermodynamic parameters of desorption processes or decomposition reactions. A sample is heated with a temperature program $\beta(t) = dT/dt$ and the partial pressures of atoms and molecules evolving from the sample are measured, by mass spectrometry.

Here, we present a new device developed for the study of adsorbed contaminants on engineered surfaces disk made of steel 100Cr6H named Cd-ref unworn sample, Cd-400 and Cd-401 used in gear wheels in the automotive industry, after having, for the two latter samples, undergone specific tribological wear tests for achieving minimal wear. The apparatus made up of three main parts: analysis chamber connected to Mass Spectrometer device, a load lock chamber for transfer in inert gas and finally a glove box. The work seeks more largely to document the use of the TPD-MS method as suitable tool for mass metrology and provide the reader with a working knowledge of the entire process. It appeared that worn surfaces exhibit major contamination for H₂O, CO₂, and N₂. There is no clear difference between Cd-400 and Cd-401 but more than for Cd-ref. Minor contamination also, for Ar, C₂H₅O, C₆H₆ has been pointed out. So far the TDS results have only been described qualitatively. To allow quantitative comparison of the TDS scans, desorption energy has been determined by peak-position analysis and peak-area analysis. In the latter case, the analysis is based on determining the peak area ratio N₁ and N₂ of desorbing particles for two different temperatures T₁ and T₂ respectively. To complete the analysis the kinetic reaction order has to be determinate from differential spectra. Using peak position method and peak area method doesn't show a clear tendency of desorption energy with kind of sample for CO₂ and H₂O. Literature reports a value for H₂O on stainless steel estimated at ~ 80 kJ/mol versus 74.7 kJ/mol on worn surfaces. So,

this new device is suitable tool for investigate contaminants on surfaces of random roughness in the nanometric scale.

CM-04-65

Elaboration de méthodes préventives contre le verdissement des tuiles de terre cuite

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-65

M. Fassier ¹, C. Ducroquetz ², O. Dupont ².

¹CTMNC - Limoges (France), ²CTMNC - Clamart (France).

Afin de maîtriser les développements de mousses et lichens sur les couvertures en tuiles pouvant être préjudiciables dans certains cas à sa durabilité, les industriels de la terre cuite ont mené de nombreuses recherches afin de conférer à leurs produits des propriétés sanitaires d'anti-verdissement. Une étude consistant à développer des revêtements d'oxydes semi-conducteurs ayant des propriétés photocatalytiques a été menée. La caractérisation de la dégradation des micro-organismes par l'action des semi-conducteurs a été réalisée de la façon suivante : la croissance d'organismes vivants étant relativement longue, les micro-organismes, ont été substitués par le bleu de méthylène. La décomposition du bleu de méthylène, par réduction, s'accompagne d'un changement de couleur détectable par spectroscopie. Ainsi, au cours de l'exposition au rayonnement lumineux, l'intensité de ce pic diminue du fait de la dégradation du bleu de méthylène. A partir de cette mesure, le taux de décomposition du bleu de méthylène, exprimé en min^{-1} , est défini. Des poudres d'oxydes semi-conducteurs, dopés ou non, ont été synthétisées par voie chimique dans le but de contrôler les paramètres de composition, de pureté, de taille et de forme des poudres utilisées. D'un point de vue technologique, le traitement de surface est déposé sur les tessons secs de produits de terre cuite en pulvérisant une suspension aqueuse de concentration et d'oxyde donnés. Ces échantillons sont, par la suite, cuits. A l'aide de ces échantillons et de cette technique de caractérisation, il a été possible de corrélérer certains paramètres comme la nature du semi-conducteur, la taille et la surface spécifique des particules ainsi que la concentration nécessaire en semi-conducteur dans la suspension avec l'efficacité photocatalytique du revêtement. L'activité photocatalytique des revêtements élaborés ayant été prouvée, ces solutions ont été testées face à de réels micro-organismes et dans des conditions in-situ. De ce fait, un banc de verdissement accéléré a été installé dans les locaux du CTMNC afin d'étudier la colonisation et la vitesse de prolifération des micro-organismes sur ces surfaces. Grâce à ce dispositif expérimental, il est donc possible de comparer la résistance au verdissement de revêtements composés d'oxydes semi-conducteurs différents.

CM-04-66

Assainissement de l'air extérieur par les produits de terre cuite

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-66

M. Fassier ¹, C. Ducroquetz ², O. Dupont ².

¹ctmnc - Limoges (France), ²ctmnc - Clamart (France).

Dans le contexte des nouvelles réglementations environnementales et pour répondre aux attentes des consommateurs, les industriels de la terre cuite ont mené de nombreuses recherches afin de conférer à leurs produits des propriétés sanitaires notamment en assainissement de l'air extérieur. Une étude a donc été réalisée dans le but d'apporter aux produits de terre cuite une propriété d'assainissement de l'air ambiant par un pouvoir de dépollution des COV et plus particulièrement des NOx. Pour ce faire, il a été nécessaire de développer des semi-conducteurs ayant des propriétés photocatalytiques sur l'ensemble du spectre lumineux afin d'optimiser la gamme de lumières utilisée. Trois catégories de matériaux ont été développées : des composés appelés « seuls », des composites et des oxydes dopés. Ces différents produits présentent des propriétés photocatalytiques en lumière visible et/ou UV. La synthèse chimique de ces produits a été réalisée en utilisant des procédés telles que la synthèse sol-gel, la synthèse par précipitation ou à partir de solutions solides. Par la suite, ces différentes poudres ont été mises en suspension aqueuse et pulvérisées sur des tessons secs de terre cuite avant d'être cuites selon le cycle thermique de chacun des produits. L'activité photocatalytique, en lumière UV et visible, des produits traités a été déterminée à l'aide d'un spectromètre et le taux de décomposition des polluants à l'aide d'un dispositif expérimental développé par le CTMNC. Les revêtements élaborés à l'aide de ces trois catégories de matériaux présentent une activité photocatalytique, en lumière visible, importante voire même pour certains d'entre eux supérieure à celle observée en lumière UV ce qui signifie qu'ils présentent une propriété de dégradation des polluants environnants, en lumière visible, intéressante. Ces résultats ont été confirmés lors que les différents revêtements élaborés ont été soumis à une atmosphère riche en NOx. Il est apparu que les tessons de terre cuite recouverts d'un des revêtements élaborés dégradent de façon plus importante et plus rapide les NOx présents dans leurs environnements.

CM-04-67

Modification de la rugosité de surface- Recherche de la superhydrophobie de la surface des produits de terre cuite

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-67

M. Fassier ¹, C. Ducroquetz ², O. Dupont ².

¹ctmnc - Limoges (France), ²ctmnc - Clamart (France).

Le développement de micro-organismes sur des matériaux de construction en terre cuite peut provoquer, outre un aspect inesthétique, des dégradations mécaniques et chimiques. La présence d'eau retenue dans les pores des produits de terre cuite est un facteur propice à l'accrochage et à la prolifération des micro-organismes : la nature hydrophile ou hydrophobe des surfaces d'accroche a donc un impact sur leur colonisation. Dans un premier temps, la nature hydrophile des produits de terre cuite a été étudiée en fonction de deux paramètres susceptibles de l'influencer : le taux de porosité et la température de cuisson des produits. D'autre part, afin de lutter contre la prolifération des micro-organismes, les recherches actuelles s'orientent vers la modification de la rugosité de surface. En effet, la combinaison d'une surface de nature chimique hydrophobe associée à une micro-, voire une nano-rugosité conduit à une surface super hydrophobe. Ce phénomène est présent dans la nature comme par exemple à la surface des feuilles de Lotus ou des ailes de papillon et empêche la présence d'eau à la surface des produits. Une étude a donc été menée afin de modifier la surface des produits de terre cuite d'un point de vue chimique (utilisation d'hydrofuges) ou structural (modification de la rugosité de surface). Elle a permis de déterminer l'influence du dépôt d'un hydrofuge à la surface de produits de terre cuite sur la perméabilité à l'eau et à la vapeur d'eau de ce dernier et à mettre en place une technique de réplique permettant de reproduire, en matériau minéral, la structure micrométrique observée à la surface d'une feuille de lotus. Des mesures d'angle de contact statique ont permis de vérifier leur caractère hydrophobe et l'utilisation de la microscopie interférométrique a validé la technique de reproduction en apportant des informations géométriques (nombre, diamètre, espacement, hauteur des motifs micrométriques) sur les répliques obtenues.

AF-04-69

Etude électrochimique et spectroscopique de l'adsorption de molécules organiques sur des surfaces de cuivre

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-69

P.A. Wasner ¹, E. Steinhäuser ², L. Stamp ², C. Donner ², E. Anglaret ³, N. Fréty ⁴.

¹Atotech Deutschland GmbH; Université Montpellier II: ICG, UMR CNRS 5253; L2C, UMR CNRS 5521 - Berlin (Allemagne), ²Atotech Deutschland GmbH - Berlin (Allemagne), ³Université Montpellier II: L2C, UMR CNRS 5521 - Montpellier (France), ⁴Université Montpellier II: ICG, UMR CNRS 5253 - Montpellier (France).

L'adsorption de molécules organiques à la surface du cuivre est un phénomène important lors du dépôt de cuivre sans courant (*electroless*) [1]. Cette étude se focalise sur l'analyse d'additifs dans des solutions composées de formaldéhyde et de tartrate [2]. Les investigations sont réalisées par des techniques électrochimiques du fait de leur haut seuil de détection et de leur sensibilité. Cela mènera à une analyse indirecte de ces additifs et permettra la compréhension des réactions d'oxydation et de réduction se produisant au sein de l'électrolyte. Ces analyses sont effectuées par voltamétrie cyclique.

Pour mieux comprendre les mécanismes d'adsorption, les molécules sont aussi étudiées grâce à la spectroscopie Raman [3] dans le but de trouver les meilleures conditions expérimentales pour effectuer des expériences SERS (*surface enhanced Raman spectroscopy*) in situ.

[1] Y.-M. Lin and S.-C. Yen, *Applied Surface Science*, **178**, (2001), 116-126.

[2] A. Vaškelis, E. Norkus, I. Stalnioniene and G. Stalnionis, *Electrochimica Acta*, **49**, (2004), 1613-1621.

[3] S. T. Mayer and R. H. Muller, *Journal of Electrochemical Society*, **139**, (1992), 426-432.

CM-04-91

Modification des propriétés des matériaux par implantation ionique

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-91

F. Milesi, F. Mazen, S. Reboh, N. Payen, M. Coig, F. Piegas Luce.

CEA-Leti - Grenoble (France).

L'implantation ionique est une technique utilisée depuis les années 50 pour modifier les propriétés des matériaux. Grâce à cette technique, il est possible de modifier les propriétés électriques, mécaniques, chimiques ou optiques d'un matériau en introduisant n'importe quels atomes ou molécules ionisés au sein du matériau. Elle est très répandue dans le domaine de la micro-électronique afin de doper les matériaux semi-conducteurs.

Dans un premier temps, nous expliquerons la théorie de l'implantation ionique avec une présentation et une comparaison des différents types d'équipements utilisés ce jour dans le domaine de la micro-électronique (à ligne de faisceau et à immersion plasma).

Puis dans un second temps, nous montrerons différentes applications possibles que nous pouvons réaliser grâce à cette technique, à travers quelques travaux réalisés au sein de l'atelier implantation ionique du CEA-Leti Grenoble. Nous présenterons nos études réalisées sur le dopage des matériaux semi-conducteurs pour les nœuds technologiques avancés et des cellules photovoltaïques, sur le traitement de surface pour rendre la surface du matériau hydrophobe ou hydrophile, ainsi que le report de couches ultra-fines ($< < 1\mu\text{m}$) de matériaux.

En conclusion, nous proposerons d'autres sujets divers qui peuvent être réalisés en implantation ionique.

CM-04-102

Modification de l'extrême-surface d'un alliage base nickel par laser impulsif.

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-102

L. Gouton ¹, N. Caron ¹, W. Pacquentin ¹, P. Aubry ¹, M. Dal ², C. Blanc ¹, M. Tabarant ¹, F. Miserque ¹, M. Foucault ³, P. Peyre ², V. Favier ².

¹CEA Saclay - Gif Sur Yvette (France), ²ENSAM - Paris (France), ³AREVA - Le Creusot (France).

L'alliage 690 est un alliage à base nickel comportant du fer (10%) et du chrome (30%) utilisé dans la réalisation des tubes de générateurs de vapeur (GV) des réacteurs à eau pressurisée depuis les années 1990. Une fois le GV en fonctionnement, une partie de la couche d'oxyde se dissout dans le milieu primaire. Les cations métalliques sont relâchés dans ce milieu et le nickel s'active en cobalt, radioactif. La diffusion du Ni est environ 10 millions de fois plus lente à travers l'oxyde de chrome qu'à travers les spinelles. Le but est de fabriquer une couche de Cr₂O₃, étanche à la diffusion du nickel.

A l'aide de traitements de fusion superficielle par laser (FSL), il est possible d'enrichir l'extrême-surface en Cr tout en l'appauvrissant en Ni. L'énergie apportée par le faisceau est à l'origine d'un ensemble de mécanismes couplés conduisant à la formation d'oxyde. L'utilisation d'un laser nano-pulsé permet de modifier la topographie, la cristallographie et la composition chimique sur quelques micromètres n'affectant pas les propriétés volumiques. Le laser fibré dopé ytterbium (longueur d'onde : 1,06µm) utilisé a une durée d'impulsion de 140ns et une cadence de 20kHz. Son profil gaussien s'étend sur un diamètre de 125µm. Un traitement laser fait appel à de nombreux paramètres dont la puissance et la vitesse de balayage.

Une étude paramétrique permet de mettre en évidence la diminution de la taille des grains et la modification de la composition chimique en utilisant différentes méthodes de caractérisations. La rugosité induite est caractérisée par microscopie interférométrique. Tandis que la zone modifiée thermiquement est observée en coupe transverse par microscope électronique à balayage (MEB). En complément, la spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) permettent de mesurer le rapport Cr/Ni de la zone affectée.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de FSL, les particules vaporisées pendant le traitement sous argon sont récupérées sur filtres. Ils sont ensuite analysés par spectroscopie

d'émission optique induit par plasma inductif (ICP-AES). Une vaporisation préférentielle du fer est observée. En général, le rapport Cr/Ni reste proche de celui du matériau non traité (0,5). Seuls quelques couples de paramètres vaporisent préférentiellement le Cr ou le Ni. En outre, la surface traitée sous argon est analysée par SDL après solidification. Le fractionnement est négligeable concernant la migration du Cr et du Ni.

AF-04-165

Couches minces de nanocristallins de ZnO sur un substrat de verre obtenus par la méthode spray ultrasonique et son application à la détection de gaz

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-165

M. Mokhtari ¹, A. Ziouche ², M. Zergoug ², S. Bouhouche ¹, M.S. Aida ³.

¹Scientific Research Center on Welding and Control (CSC), Unité de Recherche Appliqué en Sidérurgie Métallurgie, URASM/CSC - Annaba (Algérie), ²Scientific Research Center on Welding and Control (CSC) - Algiers (Algérie), ³Laboratoire de couches minces et interfaces, Département de physique, Université de Constantine - Constantine (Algérie).

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire, semi-conducteur à large gap direct (3,3 eV). Vu leurs bonnes propriétés optoélectronique, les couches minces trouvent plusieurs applications telles que : cellules solaires, capteurs à gaz, capteurs piézoélectrique, guides d'ondes...etc.

Des couches de ZnO ont été déposées par la technique spray ultrasonique en utilisant l'acétate de zinc avec une molarité de 0.1 mol/l, sur des substrats en verre portés à la température 350 °C pendant 1h, cette étude porte sur l'optimisation de capteurs de gaz : les propriétés structurales, optiques et électriques de ces couches.

Les couches de ZnO obtenues ont été caractérisées par les techniques de diffraction X, MEB, Raman, transmission UV-visible, la technique de deux pointes, etc. Le comportement de ces couches a été étudié en fonction de différents paramètres, comme la température. De plus, une étude de la réponse électrique des capteurs en fonction de la concentration d'un ou plusieurs gaz polluants cibles a été proposée.

AF-04-166

Study of physical and structural properties of ZnO thin films

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-166

M. Mokhtari ¹, A. Ziouche ², M. Zergoug ², S. Bouhouche ¹.

¹Scientific Research Center on Welding and Control (CSC), Unité de Recherche Appliqué en Sidérurgie Métallurgie, URASM/CSC - Annaba (Algérie), ²Scientific Research Center on Welding and Control (CSC) - Algiers (Algérie).

Zinc oxide (ZnO) is a wide band gap (3.4 eV) semiconductor. It exhibits good piezoelectric, photoelectric and optical properties. Hence it is an ideal candidate to realize an optical devices such as light emitting diodes, transparent conductive films, solar cell, sensor and surface acoustic wave devices. ZnO thin films and nanostructures have been produced by a wide range of growth techniques, including chemical vapor deposition (CVD), physical vapor deposition (PVD) and sol gel.

In the present work, undoped and doped ZnO thin films were prepared on glass substrate by spray pyrolyse (SP) technique in the objective to compared the physical properties of these films were studied as a function of doped elements, substrate temperature T_s , the precursor concentration (molarity) and the annealing temperature.

ZnO deposits were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) analysis and non destructive technical applied (NDT) methods such as OSR,...

The results show that the morphology, composition and structure of ZnO deposits are highly dependent on the deposition conditions. These results are compared to those obtained by NDT methods

AF-04-170

Elaboration de répliques de surfaces polymères hydrophobes par procédé d'injection

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-170

J. Vera ¹, S. Benayoun ¹, A.C. Brulez ², E. Contraires ¹, M. Larochette ¹.

¹Ecole Centrale de Lyon - Ecully (France), ²ITECH - Ecully (France).

Depuis plusieurs années, on cherche à fonctionnaliser les surfaces de tous types de matériaux (polymères, métaux ou céramiques), que ce soit pour le biomédical, la recherche ou l'industrie des transports afin de leur conférer de nouvelles propriétés (antibuée, réduction du frottement, anti-givrage...)[1]. Parmi les techniques de traitement de surface, celles utilisant le laser ultra-bref offrent la possibilité d'élaborer des textures submicroniques, qui jouent un rôle essentiel dans le comportement au mouillage de ces matériaux[2]. Toutefois, dans le cas de production en grande série, il est préférable pour des questions de coûts, de reproduire ces textures avec une technique de reproduction d'empreinte.

Cette étude porte sur la réplique par injection plastique de topographies submicroniques multi échelles sur deux matériaux polymères, à microstructure différente : le polystyrène cristal (PS) et le polypropylène semi-cristallin (PP).

Il s'agit de comprendre l'influence d'une part des paramètres du procédé d'injection et d'autre part de l'architecture macromoléculaire sur la réplique de texturation.

Pour cela, les pièces polymères ont été réalisées par une presse industrielle à partir d'un insert amovible nanotexturé par irradiation laser femtoseconde.

Pour caractériser les échantillons produits par injection, des mesures de mouillage, de topographie et de chimie de surface ont été effectuées sur les échantillons injectés. Les résultats seront présentés et analysés afin d'interpréter le rôle de l'architecture du polymère et des paramètres du procédé.

Références :

[1] P. Bizi-Bandoki et al , Applied Surface Science, 257 (2011), 5213–18

[2] V Belaud et al, Scanning, 2013, 9999: 1-9

Figure 1 : Résultat du mouillage sur pièces de PP injectées

AF-04-181

Structure Properties After Thermal Annealing of Al-Mn Thin Films

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-181

M. Mokhtari ¹, A. Mosbah ², A.H. Saker ².

¹Scientific Research Center on Welding and Control (CSC), Unité de Recherche Appliqué en Sidérurgie Métallurgie, URASM/CSC - Annaba (Algérie), ²LM2S, Département de physique- Université B. Mokhtar de Annaba - Annaba (Algérie).

Motivated by the increasing demand for novel material more light in micro-manufacturing technology, aluminum–manganese (Al-Mn) systems have been found for technologies such as applications in normal metal–insulator–superconductor (NIS), tunnel junction devices and transition-edge sensors at sub-Kelvin temperatures [1, 2, 3].

The study's aim is to determine:

the micro-structural variation observed and properties of coatings with concentrations of Mn. The influence of thermal vacuum treatment in the Al-Mn thin film systems.

The coatings with compositions ranging from 10 to 42 at.% Mn, were prepared by D.C magnetron sputtering on glass substrates.

The microstructures of these films were then compared to those observed after thermal annealing treatment in vacuum at 500°C for 1 h. The alloys were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD)

The XRD results showed the presence of amorphous structure for untreated samples with the high concentrations of manganese.

After annealing treatment we have observed, at manganese concentration between 10 to 32 at.% the phases predicted by the equilibrium diagram, such as Al, Al-Mn and Al₁₆Mn.

At higher manganese compositions (≈ 42 wt %) the metastable crystal structure of Al₈Mn₅ phase is obtained.

CM-04-254

Vers un revêtement photopolymérisable superhydrophobe

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-254

A. Fourmentin, J. Galy, A. Charlot, J.F. Gérard.

INSA LYON - Villeurbanne (France).

Depuis une dizaine d'années, les surfaces autonettoyantes (angle de contact avec l'eau (θ_{H_2O}) supérieur à 150° et hystérésis avec l'eau ($\Delta\theta_{H_2O}$) inférieure à 10°)^{1,2} suscitent un intérêt croissant pour leurs applications potentielles dans de nombreux domaines. Le travail reporté ici consiste à élaborer des revêtements hybrides superhydrophobes constitués d'une matrice photopolymérisable de type PolyUréthane Acrylate (PUA) et de différents additifs : des molécules d'acryloisobutyl POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) et des particules de silices pyrogénées hydrophobes dans le but de générer à la fois (i) une chimie de surface très apolaire et (ii) une rugosité hiérarchisée à l'instar de la feuille de lotus³. De plus, le développement de revêtements superhydrophobes possédant une résistance mécanique élevée et répondant aux enjeux de protection de l'environnement est souhaité.

Les différents revêtements ont été élaborés par enduction suivie d'une photo-polymérisation. La dispersion des différents additifs dans la matrice PUA s'est révélée homogène mais a nécessité l'utilisation de solvant. L'ajout de POSS a apporté un caractère hydrophobe au revêtement pour de très faibles teneurs ($\theta_{H_2O} = 95^\circ$ pour 0,25% massique), dû à la migration de cet additif en surface. L'addition de silice pyrogénée a, quant à elle, permis d'accéder aux propriétés de superhydrophobie: $\theta_{H_2O} > 150^\circ$ à partir de 40% massique, via l'apport d'une structuration à double échelle de la surface associée à une chimie apolaire. Toutefois, une concentration de 60% massique en silice est nécessaire pour répondre aux exigences des surfaces autonettoyantes ($\theta_{H_2O} > 150^\circ$ et $\Delta\theta_{H_2O} < 10^\circ$). La combinaison des deux additifs s'est révélée bénéfique pour des teneurs en silice variant de 0 à 30%, augmentant de 20° l'angle de contact avec l'eau. Néanmoins, cette synergie n'est pas suffisante pour obtenir les propriétés superhydrophobes pour de faibles teneurs en silice. Afin de générer des revêtements fonctionnels et pérennes, des travaux en cours visent à modifier le procédé d'élaboration à travers le dépôt de multicouches combiné ou non à la technique de dépôt par pulvérisation⁴.

Références:

1. B. Bhushan, Y. C. Jung, *Prog. Mater. Sci.*, 2011, 56, 1–108.
2. A. Marmur, *Soft Matter*, 2012, 8, 6867.
3. W. Barthlott, C. Neinhuis, H. Verlot et al, *Planta*, 1997, 202, 1–8.
4. B. J. Sparks, E. F. T. Hoff, L. Xiong, et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5, 1811–7.

CM-04-270

Modification de la porosité de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ par traitement laser : application pile SOFC

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-270

M. Mariño ¹, J.P. Viricelle ¹, M. Rieu ¹, F. Garrelie ².

¹EMSE SPIN-LGF - Saint Etienne (France), ²UJM LHC - Saint Etienne (France).

Le principe d'une pile à combustible SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) est de convertir l'énergie chimique de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène en énergie électrique. Les piles SOFC sont composées de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte. Cet électrolyte doit être un matériau dense, pour éviter la possible diffusion de l'hydrogène de l'anode vers la cathode qui peut générer une chute de la tension.

Une problématique récurrente réside dans la préparation de couches denses sur substrat poreux : par traitement thermique conventionnel, il est difficile d'obtenir des couches denses tout en conservant la porosité du substrat. Afin de résoudre cette difficulté, nous proposons de densifier l'électrolyte par un traitement laser, technique qui permet d'effectuer des modifications localisées sur les matériaux.

Les lasers ont diverses applications mais un intérêt grandissant a été montré concernant la densification de céramiques. Tsagarakis et al., en 2006, ont densifié des couches de BaTiO_3 par le traitement d'un laser excimère XeCl [1]. La densification de $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ en utilisant un laser à fibre dopée à l'ytterbium a été aussi réalisée par Q. Lonné dans sa thèse en 2011 [2].

L'objet d'étude de ce travail est le traitement laser sur la surface de l'électrolyte d'une demi-pile SOFC (anode/électrolyte) poreuse pour densifier uniquement l'électrolyte. Le matériau sélectionné pour l'électrolyte est un oxyde mixte de cérium gadolinium $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) qui est déposé par sérigraphie sur une anode composite NiO-CGO. Deux types de laser sont utilisés dans cette étude : un laser excimère KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$) et un laser à fibre dopée à l'ytterbium ($\lambda = 1064 \text{ nm}$).

Les paramètres laser ajustables sont la fluence du laser et le nombre de tirs. Une large gamme de fluence ainsi que du nombre de tirs ont été balayés avec les deux types de laser. Les caractérisations microstructurales réalisées ont permis de mettre en évidence un effet du traitement laser pour certaines combinaisons fluence – nombre de tirs. En effet, l'observation en

surface montre une possible densification sur une épaisseur très faible. La modification de la porosité sera discutée en fonction des paramètres caractéristiques des deux lasers utilisés.

[1] E. D. Tsagarakis, et al., Appl. Phys. Lett., 89, p. 202910-3, 2006

[2] Q. Lonné. Thèse, Université de Limoges, 2011

AF-04-279

Synthèse hydrothermale d'un hydroxyphosphate de cuivre modifié. Application dans le domaine de l'adsorption.

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-279

Y. Roumila, R. Bagtache, D. Meziani, K. Abdmeziem.

USTHB, Faculté de Chimie, Laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale, BP 32 El Alia, Bab-Ezzouar, 16111 - Alger (Algérie).

De nombreuses méthodes de synthèse sont continuellement développées en vue de préparer de nouveaux composés micro- ou nanostructurés pour des applications pluridisciplinaires.

Ce travail rapporte la synthèse par voie hydrothermale d'un hydroxyphosphate de cuivre, de type libéthénite, modifié par un surfactant cationique: le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), fréquemment utilisé pour ses grandes propriétés d'auto-assemblage, de créateur de sites fonctionnels ou encore de générateur de porosité.

En alliant la synthèse hydrothermale et l'utilisation du surfactant comme agent structurant, nous avons préparé directement un composé qui a permis de promouvoir notablement les propriétés d'adsorption de la libéthénite pure.

Le matériau synthétisé a été caractérisé au moyen de plusieurs techniques d'analyse : la diffraction des RX sur poudre, la microscopie électronique à balayage (avec microanalyse par EDX), la fluorescence X, l'analyse élémentaire, la spectroscopie Infrarouge, la spectroscopie UV- Visible proche IR (par des mesures de réflexion diffuse sur poudre), l'analyse thermique ainsi que la détermination de la surface spécifique par la méthode BET.

L'efficacité du composé dans le domaine de l'adsorption a été comparée à celle de la libéthénite pure, également préparée par voie hydrothermale et caractérisée par les mêmes techniques physicochimiques. Les deux phases ont été soumises à des tests d'adsorption de polluants organiques. Nous présentons ici les résultats obtenus avec le phénol, agent polluant fortement toxique dans l'eau, même à faible dose, persistant et difficilement dégradable, notamment dans le cas des phénols synthétiques provenant de rejets industriels.

Contrairement à la libéthénite pure, qui s'est avérée inefficace pour l'adsorption de phénol, la phase modifiée au bromure de cétyltriméthylammonium a donné de très bons résultats. Une investigation systématique a donc été réalisée en vue d'optimiser les conditions d'adsorption. Plusieurs paramètres ont été variés : la concentration du polluant, la dose de l'adsorbant, le pH du milieu, la température de réaction. Une attention particulière a été portée à la stabilité du matériau pendant les échanges.

Les résultats ont montré qu'une augmentation de pH favorise l'adsorption tandis qu'une augmentation de la température lui est plutôt défavorable. Une étude cinétique et thermodynamique a permis d'évaluer les paramètres d'adsorption. Des tests de désorption sont également rapportés.

CM-04-287

Etude de la réactivité de carbènes N-hétérocycliques avec des nanoparticules d'or

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-287

M.R. Castillo ¹, D. Laurencin ¹, F. Tielens ², A. Van Der Lee ³, S. Clément ¹, G. Yannick ¹, R. Sébastien ¹.

¹Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France), ²Collège de France - Paris (France),

³Institut Européen des Membranes - Montpellier (France).

Les ligands carbènes N-hétérocycliques (NHCs) sont de bons ligands donneurs, capables de former des liaisons très stables avec la plupart des métaux de transition, dont les métaux nobles. Pour cette raison, les NHCs ont été étudiés comme ligands potentiels pour stabiliser des nanoparticules de Ru,^[1] de Pd,^[2,3] ou encore d'Ir.^[4]

Différentes stratégies ont été utilisées pour synthétiser des nanoparticules d'or (AuNPs) fonctionnalisées par des ligands NHCs, comme la réduction de complexes moléculaires bien définis (NHC-Au-Cl, par exemple),^[5] ou encore la substitution de ligands labiles présents à la surface des AuNPs par les ligands NHCs.^[3,6] Au cours de cette présentation, nous montrerons comment la réaction entre des ligands NHCs et la surface des AuNPs aboutit à la formation de complexes bis-carbéniques d'or(I).^[7] En plus des techniques d'imagerie classiques (TEM, MEB), l'importance de combiner plusieurs techniques analytiques à l'état solide (RMN solide ¹H et ¹³C, diffraction des RX sur poudre) sera exposée afin de montrer leur intérêt dans l'étude de la réactivité de la surface des AuNPs. Des études préliminaires de modélisation par DFT seront également présentées pour expliquer la réactivité des ligands NHCs.

[1] P. Lara, O. Rivada-Wheelaghan, S. Conejero, R. Poteau, K. Philippot, B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 12080

[2] C. Richter, K. Schaepe, F. Glorius, B. J. Ravoo, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3204

[3] K. V. S. Ranganath, J. Kloesges, A. H. Schäfer, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7786

- [4] J. D. Scholten, G. Ebeling, J. Dupont, *Dalton Trans.* **2007**, 5554
- [5] J. Vignolle, T. D. Tilley, *Chem. Commun.* **2009**, 7230
- [6] E. C. Hurst, K. Wilson, I. J. S. Fairlamb, V. Chechik, *New J. Chem.* **2009**, 33, 1837
- [7] M. Rodriguez-Castillo, D Laurencin, F. Tielens, Avan der Lee, S. Clément, Y. Guari, S. Richeter, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 5978

CM-04-288

Interactions entre ADN et minéral osseux et dentaire : rôle dans la préservation de l'ADN

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-288

C. Drouet ¹, A. Grunenwald ¹, C. Keyser ², A.M. Sautereau ².

¹Institut Carnot CIRIMAT - Toulouse (France), ²AMIS et Institut Médecine Légale de Strasbourg - Strasbourg (France).

L'ADN joue un rôle majeur dans l'identification de restes squelettiques et permet l'obtention de nombreuses données (paléo)génétiqes et donc patrimoniales. Malgré une propension avérée à la dégradation au cours du temps (enzymes, micro-organismes, hydrolyse...) des fragments d'ADN datant de plusieurs dizaines voire milliers d'années peuvent être isolés de restes osseux ou dentaires, indiquant une résistance surprenante de ces macromolécules. Un phénomène d'adsorption d'ADN sur l'apatite constituant la partie minérale des os et des dents pourrait expliquer une telle capacité de préservation dans le temps, l'ADN adsorbé s'avérant alors potentiellement protégé de dégradations inéluctables en solution.

Ce travail vise à substantifier, qualitativement et quantitativement, cette hypothèse d'un point de vue physico-chimique, par l'étude de l'adsorption et de la désorption d'un ADN modèle sur une apatite nanocristalline biomimétique mimant les caractéristiques du minéral osseux ou dentinaire. La cinétique d'adsorption, de type Elovich, et un isotherme d'adsorption de type Temkin ont été observés, en lien avec l'adsorption d'un polyélectrolyte sur une surface hétérogène. Des dosages chimiques indiquent que le phénomène d'adsorption est associé à une libération d'ions, notamment phosphate, issus de la surface de l'apatite, suggérant l'existence d'un réel « ancrage » (multidentate) des molécules d'ADN à la surface de l'apatite ; certains groupements phosphate de la double hélice de l'ADN prenant alors la place d'ions phosphate de surface. Cette étude apporte des éléments physico-chimiques concrets quant au rôle probable des biominéraux apatitiques squelettiques dans la préservation de l'ADN ancien.

CM-04-293

Comparaison entre des films minces de SiCN:H antireflets et passivants déposés avec un précurseur organosilicié par PECVD microonde et par basse fréquence.

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-293

B. Plujat ¹, I. Bousquet ², J.A. Silva ³, A. Soum-Glaude ⁴, S. Quoizola ², E. Hernandez ², L. Thomas ².

¹Laboratoire PROMES/CNRS - Perpignan (France), ²Laboratoire PROMES/CNRS- Université de Perpignan VIA DOMITIA - Perpignan (France), ³Dom Luiz Institut-Faculty of Science University of Lisbon - Lisbonne (Portugal), ⁴Laboratoire PROMES/CNRS - Font-Romeu Odeillo (France).

Les films minces de nitrure ou de carbure de silicium, généralement déposés par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) en utilisant une excitation basse (BF) ou radio-fréquence, sont utilisés dans l'industrie photovoltaïque en raison de leurs propriétés de passivation et antireflet. Cependant, leurs faibles vitesses de dépôts et l'utilisation du silane posent des problèmes de coûts. Cette étude compare des films de carbonitrure de silicium (SiCN:H) déposés par plasma micro-ondes (MW) et par plasma BF (35kHz à décharge pulsée) en utilisant le Tétraméthylsilane, précurseur organosilicié liquide. Le réacteur MW est constitué d'une chambre cylindrique avec quatre applicateurs micro-ondes coaxiaux reliés à un générateur 2,45 GHz-1200W. Le porte-substrat peut être polarisé en utilisant un générateur BF (50 kHz). La corrélation entre les résultats IRTF et EDS des couches minces d'une part et de la spectroscopie d'émission optique des pics H α , NH, CH, SiH, C2 et CN d'autre part, a permis de mettre en évidence le passage de dépôts de "type nitrure" à des dépôts de "type carbure" lorsque le ratio TMS/NH₃ augmente. L'indice de réfraction augmente avec le ratio TMS/NH₃ et le pic d'absorption principal (600-1300cm⁻¹), correspondant aux liaisons de structure SiN-SiC, est similaire pour les dépôts BF et MW. L'analyse EDS confirme l'insertion de carbone quand le ratio TMS/NH₃ augmente. Toutefois, le taux de carbone reste relativement élevé même à faible ratio (nitrures). La corrélation entre les résultats IRTF et les propriétés optiques montre que l'indice de réfraction est déterminé par les liaisons Si-C/Si-N. Enfin, la densité de liaisons pendantes des couches BF et MW a été évaluée par résonance paramagnétique électronique. Les résultats montrent une densité de liaisons pendantes des couches BF similaire à celle des couches MW, et principalement dues à des liaisons Si-Si et faiblement aux liaisons NH pour les nitrures, et dues à des liaisons CH pour les carbures. En ce qui concerne les propriétés de

passivation, les films minces BF présente une durée de vie des porteurs minoritaires comprise entre 150 et 290 μ s. Cette dernière est inférieure à 10 μ s pour les dépôts MW, peut-être due à la forte vitesse de croissance des premières étapes de dépôts. Ce travail est soutenu par l'Agence Nationale française de la Recherches (HD-Plasma-A-SiNOC:H projet : PROMES/IMN/ICCF/IJL-France).

CM-04-295

Electrode de carbone vitreux fonctionnalisée par 4-aminobenzamide et 4-aminobenzamide oxime pour la détection du Nickel, en milieu aqueux.

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-295

C. Vautrin-UI, D. Pally, R. Benoit, V. Bertagna, B. Cagnon.

Centre de Recherche sur la Matière Divisée - Orléans (France).

Les métaux lourds, plus particulièrement le Plomb [1], le Zinc, le Cadmium, et le Nickel, représentent un problème environnemental majeur. Ils peuvent migrer dans les eaux souterraines, s'accumuler dans la chaîne alimentaire et présenter des risques pour la santé humaine. Régulièrement mise à jour, la Directive Cadre sur l'Eau, fixe les limites de concentration maximale en nickel à 20 µg/l. Leur détection nécessite des techniques de caractérisation lourdes et coûteuses telles que l'ICPMS, ou l'AAS. Les capteurs électrochimiques, plus aisés à utiliser peuvent identifier et quantifier de faibles quantités de polluants dans les eaux.

Notre étude porte sur la détection par voie électrochimique de traces d'ions Ni(II) en milieu aqueux, grâce à des électrodes de carbone vitreux fonctionnalisées par des groupements benzamide et benzamide oxime, sélectifs de Ni(II). Le greffage est effectué par réduction de sels de diazonium, méthode à l'étude depuis plusieurs années [2].

Notre étude porte sur la possibilité de greffer sur électrode de carbone vitreux des fonctions benzamide (4AB) et benzamide oxime (4ABO) et sur leur capacité à détecter des traces d'ions nickel présents en milieu aqueux. Le greffage électrochimique des deux fonctions est réalisé par voltampérométrie ou chronoampérométrie. La caractérisation de la couche greffée est effectuée par électrochimie, par XPS, et montre la présence en surface du carbone vitreux des groupements benzamide (-CONH₂) et benzamide oxime (-CNOH-NH₂).

Le protocole de détection est réalisé en trois temps : adsorption de Ni(II) à pH 9,2 sur les électrodes greffées puis réduction cathodique. La voltampérométrie à vague carrée, la plus souvent utilisée pour la détection de traces, permet dans la troisième étape, de détecter par oxydation anodique la présence du nickel réduit dans l'étape précédente. Nous avons de plus étudié l'influence du potentiel de réduction de Ni(II), ainsi que l'effet de sa concentration en

Ni(II), l'influence de la présence de plusieurs contaminants et nous avons comparé le 4AB et le 4ABO en termes de détection électrochimique.

[1] S. Bouden, A. Chaussé, S. Dorbes, O. El Tall, N. Bellakhal, M. Dachraoui, C. Vautrin-UI
Talanta, 106, 414-425, 2013

[2] M.C. Bernard, A. Chaussé, E. Cabet-Deliry, M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica, C.Vautrin-UI
Organic layers bonded to industrial, coinage and noble metals through electrochemical reduction of aryldiazonium salts: Chem. Mater., 15, 3450, 2003.

CM-04-297

Fonctionnalisation de la surface interne de matériaux poreux : contrôle et applications pour l'adsorption en phase gazeuse

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-297

T. Phan ¹, S. Viel ¹, F. Ziarelli ², J. Rodriguez ³, V. Hornebecq ³.

¹LABORATOIRE ICR, UMR 7273, Aix-Marseille Université-CNRS - Marseille (France),

²Spectropole, Fédération des Sciences Chimiques de Marseille, FR 1739, Aix-Marseille Université-CNRS - Marseille (France), ³LABORATOIRE MADIREL, UMR 7246, Aix-Marseille Université-CNRS - Marseille (France).

La surface interne d'un matériau poreux est à l'origine de ses nombreuses propriétés catalytiques et d'adsorption. Ces propriétés sont d'autant plus intéressantes que la surface interne est grande et/ou modifiée. La modulation chimique de la surface interne peut, en effet, permettre d'améliorer ou d'apporter une fonctionnalité au matériau. La principale approche conduisant à cette modulation est basée sur la fonctionnalisation d'une partie de la surface interne qui peut être réalisée, soit par la méthode dite directe consistant en la co-condensation d'alcoxydes, soit par un greffage post-synthétique. L'objectif de cette étude est de développer une nouvelle méthode de fonctionnalisation de la surface interne via l'utilisation de copolymères à blocs bi-fonctionnels. En effet, en choisissant un copolymère à blocs qui possède un bloc hydrophile fonctionnel et en l'utilisant comme agent structurant, une matrice poreuse dont la surface interne présente les fonctions souhaitées et réparties de façon homogène devrait être obtenue après l'élimination de la partie hydrophobe de ce polymère. Ainsi, différents copolymères à blocs ont été synthétisés par les techniques de polymérisation contrôlée/vivante puis caractérisés. Ils comportent le bloc poly(acide lactide) (PLA) comme bloc hydrophobe et des blocs hydrophiles porteurs de fonctions hydroxyl, amides, amines. Ces copolymères ont, par la suite, été utilisés comme agents structurants pour la synthèse de matrices de silices. La mise en place d'une méthode d'élimination spécifique du bloc hydrophobe a permis l'obtention de matrices de silices poreuses. Les propriétés texturales de ces dernières ont été caractérisées par les techniques conventionnelles (adsorption/désorption d'azote à 77K, MET). La chimie de surface des silices poreuses a, quant à elle, été étudiée par spectroscopie RMN en polarisation dynamique nucléaire (DNP) qui est une technique de choix pour une caractérisation précise des polymères fonctionnels. Enfin, les propriétés d'adsorption en phase gazeuse vis à vis du CO₂ des silices porteuses des fonctions hydroxyl, amides et amines ont été étudiées par un dispositif couplant la manométrie à la microcalorimétrie, puis comparées à

celles reportées dans la littérature.

AF-04-318

Caractérisation physico-chimique d'un échantillon d'acier avec un revêtement en carbone adamantin de type DLC

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-318

M. Plimmer ¹, C. Zerrouki ¹, M. Woydt ², D. Spaltmann ², F. De Fornel ³, M. Petit ³, Z. Silvestri ⁴, P. Pinot ⁴.

¹CNAM - Paris (France), ²BAM - Berlin (Allemagne), ³CNRS - Dijon (France), ⁴CNAM - La Plaine Saint-Denis (France).

Dans le cadre d'une étude d'expertise pour le Bundesanstalt für Material-forschung und – prüfung (BAM), les équipes du Conservatoire National des Arts et Métiers (Cnam) et de l'Institut Carnot de Bourgogne (ICB) ont caractérisé un échantillon d'acier revêtu d'une couche mince de carbone adamantin ou Diamond-like Carbon (DLC). Après avoir effectué une étude topographique à l'aide de techniques basées sur la diffusion de rayonnement électromagnétique (rugosimètre optique et réflectomètre X) ainsi qu'à l'aide de microscopie à sonde locale (SNOM et ShFM), nous avons réalisé une étude physico-chimique de la couche superficielle au moyen d'un dispositif de fluorescence de rayons X et d'un dispositif photothermique à effet mirage. Ce sont les résultats de cette seconde étude qui sont présentés ici.

L'analyse par fluorescence X à incidences rasantes révèle deux principaux constituants, à savoir le chrome et le cobalt, et dans une moindre mesure, du vanadium et du titane. D'autres éléments tels que le phosphore et le calcium sont également trouvés à l'état de traces, signe d'une probable contamination superficielle. L'analyse par effet mirage de l'adsorption de solvants (seuls l'acétone et l'éthanol ont été testés) montre que la couche superficielle présente un comportement bien différent de celui des surfaces métalliques classiques de très faible rugosité et non poreuses pour lesquelles on observe une physisorption modélisable à partir de la théorie BET (Brunauer, Emmett, Teller) qui est basée sur une simple extension du mécanisme de Langmuir à l'adsorption multicouche. Dans le cas de cet échantillon, il semble qu'il y ait un autre mécanisme physico-chimique qui se superpose à l'effet d'adsorption en couche uniforme. Ce pourrait être révélateur d'un phénomène d'adsorption plus complexe, par exemple dû à la porosité de la couche DLC. Ces résultats sont particulièrement intéressants pour élucider la composition, la structure et le comportement superficiels de ce type de revêtement et nous incitent à mener plus loin nos investigations.

CM-04-333

Etude photométrique et colorimétrique des impacts thermiques observables sur les parois de la grotte Chauvet .

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-333

D. Lafon-Pham ¹, S. Konik ², C. Ferrier ².

¹C2MA - pole RIME - Ecole des mines d'Alès - Pau (France), ²PACEA UMR 5199 - Université de Bordeaux - Bordeaux (France).

L'étude taphonomique (évolution des parois dans le temps) des parois de la grotte Chauvet a mis en évidence des traces de feu ayant affecté les parois et plafonds calcaires de la cavité (rubéfiations et écaillages). Ces observations soulèvent des questions quant à la genèse de ces faciès thermiques en lien avec l'activité humaine dans la grotte (production de matière colorante, zones de chauffe, éclairage). La présente étude porte sur l'analyse photométrique et colorimétrique des faciès thermiques observables sur parois calcaires vieilles ou non après un épisode de chauffe. L'analyse des faciès non vieillis menée dans le cadre du projet ITHEM a fourni des informations utilisables dans la perspective d'une approche interprétative globale des traces d'activité humaine liées au feu de Chauvet. Elle est basée sur l'utilisation de techniques de mesure « in situ » de la couleur sans contact et sans prélèvement qui informent à la fois sur les propriétés intrinsèques des matériaux et sur leur état en surface.

Des expérimentations en milieu souterrain (Carrière de Lugasson – Gironde) ont permis de reproduire l'ensemble des modifications de faciès de paroi observées ponctuellement à l'état « vieilli », dans la grotte Chauvet, à savoir modification de couleur du calcaire en surface (rubéfaction, apparition d'une teinte grise), écaillage, traces de matériaux carbonés anthropiques fixés sur la paroi rocheuse (charbons et suies). Un ensemble de mesures de réflectance a été réalisé sur les différentes zones de paroi affectées intrinsèquement de façon visible par le feu (rubéfiations et zones grises) ainsi que sur les placages de matière carbonée. Conjointement, un ensemble d'échantillons du même calcaire a été soumis en laboratoire à des expériences de chauffe contrôlée de façon à atteindre les conditions de température nécessaires à un changement d'état des oxydes de fer présents dans la roche. Ces données nous ont permis d'établir un lien entre température localement atteinte par la paroi lors de la chauffe et couleur observée sur la paroi rubéfiée. Des mesures sur échantillons de charbon de bois et de suie ont d'autre part fourni les bases d'une détermination par voie spectrophotométrique de la nature des différentes traces carbonées observées en placage. L'utilisation de systèmes d'imagerie calibrés, a permis l'établissement d'une cartographie (à

l'échelle du mètre) des différentes signatures colorées des impacts thermiques observables dans la grotte Chauvet.

AF-04-349

OXYDATION ANODIQUE DE DEUX DERIVES DU FLUORENE : SYNTHESE, CARACTERISATION ET ETUDE ELECTROCHIMIQUE

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-349

S. Mosbah.

chimie - Constantine (Algérie).

La molécule de fluorène est un composé aromatique polycyclique formé par une unité biphényle dans laquelle les carbones en ortho de chaque cycle benzénique sont pontés par un groupement méthylène. Le caractère aromatique de cette molécule ainsi que la présence en position 9 du groupement méthylène actif lui donne une grande réactivité.

Le fluorène et ses dérivés font partie des monomères ou co-monomères largement étudiés dans le domaine de la polymérisation par voie chimique ou par voie électrochimique.

La possibilité d'insérer en position 9 des groupements alkyles ou alcènes, la possibilité de fonctionaliser les positions 2 et 7 font du fluorène, une molécule intéressante pour la mise en œuvre d'une multitude de polymères, ... En effet, La position 9 du fluorène (hybridé sp^3) permet d'insérer des groupements alkyles afin de faciliter la mise en forme des polymères ou de greffer des groupements récepteurs (groupements éthers, centre métallique, ...) pour la création de capteurs lors de la fabrication d'électrodes modifiées.

Dans notre travail, nous nous étudierons l'électropolymérisation du 2-(9H-fluoren-9-ylidène)-éthyle malonate et de (9,9-diéthyléthanoate)fluorène. Les deux polymères sont synthétisés par voie anodique électrochimique dans un bain électrolytique de BU_4BNF_4 (0,2M)/ CH_2Cl_2 avec des conditions anhydres et sous atmosphère inerte.

Le premier monomère se polymérise facilement dans nos conditions contrairement au deuxième qui n'est pas stable. Les polymères sont formés sur une électrode de Pt, soit par voltammétrie cyclique, soit par méthode potentiostatique et sont caractérisés par méthode spectroscopique RMN, IR, UV.

Les calculs théoriques de distribution de densité de spin effectués au niveau des différents sites des radicaux cations ont montré que les sites actifs sont ceux attendus.

CM-04-370

LE BRILLANT DE PIÈCES POLYMERES INJECTÉES TEXTURÉES : INFLUENCE DU MATERIAU ET DU PROCÉDE SUR LE VOCABULAIRE ET L'APPRECIATION DE LA QUALITE

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-370

C. Passaro ¹, O. Eterradosi ², S. Baron ³, M. Gelsomino ³, J.S. Bidoret ².

¹Renault- Ecole des Mines d'Ales - Guyancourt (France), ²Ecole des Mines d'Ales - Pau (France), ³Renault - Guyancourt (France).

La notion de qualité perçue est centrale dans le monde industriel actuel de l'automobile. Pour ce qui concerne l'intérieur du véhicule, cette qualité est fortement impactée par les surfaces polymères texturées : planche de bord, console et garnitures de portières. Au plan psychophysique il s'agit d'une notion intégrale, que les ingénieurs tentent de décliner en dimensions sensorielles, perceptuelles ou cognitives séparables dans un but d'optimisation. Cette présentation traitera de la notion de brillant, car celle-ci constitue une parfaite illustration du caractère à la fois multidimensionnel et multi-échelles des problématiques d'aspect dans les polymères (ici, des polypropylènes) injectés. Pour l'aborder, il a été choisi d'étudier des données métrologiques, sensorielles et sémantiques acquises sur une collection croisant 3 matériaux, 3 teintes et 3 motifs de surface (grains). Parallèlement aux caractérisations physiques, la dimension sensorielle a été obtenue via un panel spécialement constitué et entraîné, et une approche lexicale a été menée avec un groupe de 60 personnes. Une fois écartées les dimensions liées au design et aux valeurs qu'il véhicule, la présentation mettra l'accent sur l'influence qu'ont le matériau employé et son mode de transformation sur la manière dont sont décrites verbalement les qualités perçues. Celles-ci sont la conséquence d'une combinaison de facteurs : si le matériau possède intrinsèquement des caractéristiques optiques héritées de ses constituants et de leur combinaison quantitative (la formulation) et qualitative (la structuration du mélange) lui conférant un potentiel de brillance, ce dernier est modifié au niveau mésoscopique par la mise en œuvre par injection (altérations éventuelles et restructurations dans la partie superficielle du volume, dite « peau »). Au niveau macroscopique, ce potentiel est à nouveau plus ou moins révélé (par la structuration choisie de la surface : design et technologie de réalisation du moule) et obtenu (par la qualité de réplification de la topographie). Mais si elles peuvent toutes être mesurées dans leurs

dimensions physiques, ces causes de variabilité ne sont pas nécessairement perçues pour elles-mêmes : elles se combinent pour générer un ou des stimuli composites filtrés par l'œil humain à la distance d'observation imposée par l'usage. Aussi, nous avons travaillé à l'élaboration d'un modèle mettant en relation les données issues des espaces physique, sensoriel et sémantique.

CM-04-435

EFFET DE L'EXPOSITION PLASMA SUR DES POLYBUTADIENES NON RETICULES

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-435

A. Henry.

IS2M-CNRS - Mulhouse (France).

Les multimatériaux à base élastomères possèdent des applications dans diverses branches industrielles. [1] La force et la qualité de ces joints adhésifs dépend de paramètres importants, comme la compatibilité, la réactivité ou encore la co-réticulation. Dans certains cas, un traitement de surface est nécessaire pour augmenter la réactivité de la surface. Parmi eux, les traitements plasma sont de bons candidats car ils permettent d'obtenir une réactivité chimique élevée à des niveaux énergétiques faibles et mettent en jeu des procédés respectueux de l'environnement. Les traitements plasmas ont été largement étudiés pour des modifications de surfaces d'élastomères réticulés. [2] Il n'existe quasiment aucune étude portant sur des traitements par plasma d'élastomères non réticulés.

Le processus plasma induit des modifications physiques et/ou chimiques sur les premières couches de la surface tout en préservant les propriétés de masse des matériaux. Pendant l'exposition plasma, l'équilibre thermodynamique de la surface est déplacé. Après le traitement, la surface modifiée évolue, pour revenir à un état d'équilibre. [3] Ces dynamiques dépendent fortement de la nature et du nombre d'additifs dans la formulation et le rôle de chaque additif dans ces mécanismes n'est pas encore totalement compris.

Pour obtenir une meilleure compréhension des mécanismes plasma-surface et pour limiter la complexité de l'étude, un polybutadiène (BR) non chargé et non réticulé a été utilisé comme élastomère modèle.

Pour modifier la surface des échantillons de BR non réticulé, nous avons utilisé un plasma d'air obtenu sous basse pression et généré par des radiofréquences. Le design de la chambre plasma permet de modifier la distance entre l'échantillon et les électrodes.

L'effet de trois paramètres principaux qui influencent directement les énergies mises en jeu et la nature des espèces excitées dans le plasma, est analysé : la puissance, le temps d'exposition et la distance entre les échantillons de BR et les électrodes.

Les modifications de surface ont été suivies par des mesures d'angle de contact. La nature des modifications de surface a été caractérisée par XPS. Les propriétés de tack de l'assemblage ont été mesurées.

Références :

[1] I. Rezaeian, P. Zahedi, A. Rezaeian, *J. Adhes Sci. Technol.*, 2012, 26, 721–744.

[2] J. Tyczkowski, I. Krawczyk-Kłys, S. Kuberski, P. Makowski, *Eur. Polym. J.*, 2010, 46, 767-773.

[3] M. Mortazavi, M. Nosonovsky, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 258, 6876-6883.

CM-04-448

Amélioration des propriétés de surface de films polymères destinés à l'industrie de l'emballage grâce à la combinaison des traitements plasma avec la fluoration directe

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-448

J. Peyroux, M. Dubois, E. Tomasella.

Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand - Bp 10448, F-63000 Clermont-Ferrand (France).

Avec une production supérieure à 250 millions de tonnes et une croissance proche de 5% pour l'année 2013, l'industrie des polymères est l'une des plus importantes en termes de volume. En raison des nombreux avantages qu'ils présentent (faible cout, facilité de mise en forme et de production...), les matériaux polymères sont aujourd'hui reconnus comme des éléments essentiels à notre vie quotidienne. Des dispositifs médicaux aux matériaux de construction, ils sont utilisés dans pratiquement tous les secteurs de fabrication. Cependant, les films polymères produits par l'industrie de l'emballage possèdent des contraintes non négligeables pour les partenaires industriels. L'optimisation de certaines propriétés d'usage constitue un enjeu crucial pour répondre aux nouvelles réglementations, législations mais aussi phénomènes sociétaux.

La solution d'étude retenue est de traiter la surface de films commerciaux plutôt que d'utiliser la solution multicouche difficile à recycler. Différents traitements plasma (Etching, plasma réactif), relativement bien maîtrisés sur ce type de matériaux, ont été combinés avec des procédés de fluoration plus originaux. La fluoration directe via l'utilisation du fluor moléculaire (F_2) à l'état gazeux est ainsi apparue comme une solution privilégiée du fait de son efficacité avérée sur ce type de matériaux à l'échelle industrielle. La maîtrise des différents paramètres intrinsèques à chacun des procédés a permis d'identifier l'unicité de chaque traitement et combinaison. L'objectif est d'ajuster non seulement la morphologie mais surtout la composition chimique (par l'identification des types de fonctions fluorées) de surface des films traités en fonction des propriétés à modifier.

L'autre originalité de l'étude réside dans la combinaison des traitements plasma et fluoration. Le premier peut individuellement activer la surface et amplifier le second. Des caractérisations spectroscopiques (FTIR, XPS, RMN ^{19}F) ont permis d'identifier les mécanismes chimiques. La

morphologie de surface a également pu être caractérisée par les techniques classiques de microscopie (MEB et AFM). Enfin, l'étude et l'évolution temporelle des propriétés résultantes ont mis en évidence l'intérêt de coupler ces procédés afin d'améliorer les propriétés actuelles des films d'emballages. L'imprimabilité et leur comportement barrière aux gaz (O_2 , H_2O , CO_2) ont pu être évalués avec l'étude respective des énergies de surface et des mesures de perméabilité.

CM-04-463

Des surfaces aux propriétés bio-adhésives, mécano-sensibles et réversibles

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-463

V. Roucoules ¹, J. Bacharouche ², A. Geissler ³, M.F. Vallat ¹, B. Fricsh ⁴, J. Hemmerlé ⁵, P. Schaaf ⁵.

¹IS2M UMR7361 - Mulhouse (France), ²LCPME UMR7564 - Nancy (France), ³Adocia - Lyon (France), ⁴LCAMB UMR7199 - Strasbourg (France), ⁵INSERM U1121 - Strasbourg (France).

Transformer un signal mécanique en réponse chimique, tel est le domaine de la mécano-chimie. L'élaboration de surfaces capables de mimer ce comportement constitue aujourd'hui un véritable challenge. L'exemple le plus intéressant est celui développé par l'équipe de P. Schaaf où il est possible de catalyser une réaction enzymatique sous étirement. Cependant, aucun des mécanismes proposés n'est réversible. La nature utilise d'autres voies pour transformer réversiblement un signal mécanique en réponse chimique : les cellules sondent constamment les propriétés mécaniques de leur environnement. Les premières étapes de ces processus impliquent des protéines à sites cryptiques. Ces sites sont exhibés sous étirement et permettent alors des interactions avec d'autres protéines engendrant une cascade de réactions. Les équipes impliquées dans ce travail poursuivent depuis plusieurs années une stratégie originale pour développer des systèmes répondant chimiquement ou biologiquement à un étirement mécanique, et ce d'une manière réversible, en essayant de mimer la nature et de développer des surfaces à sites cryptiques.

La présentation sera focalisée sur le premier système qui permet l'interaction entre un ligand greffé sur une surface et un récepteur présent en solution uniquement sous étirement et ce de manière totalement réversible.

La stratégie est basée sur la fonctionnalisation de feuilles de silicones non chargées par polymérisation plasma de l'anhydride maléique. Les groupes anhydride très réactifs sont ensuite utilisés pour greffer des chaînes de poly(éthylène glycol) (PEG) à la surface du silicone via la réaction d'aminolyse. Les ligands, dans notre cas la biotine sont également greffés sur le substrat de silicone entre les chaînes de PEG. L'ensemble de ces réactions de greffage est réalisé sous étirement uni-axial dont le but est de densifier les chaînes de PEGs lorsque le substrat retourne à l'état non étiré. Au repos les ligands sont masqués par les chaînes de PEG et ils sont rendus accessibles à leur récepteur sous étirement. Sous étirement le ligand se lie donc au récepteur et l'interaction cesse lorsque le système retourne au repos.

Références

J. Bacharouche, F. Badique, A. Fahs, M.V. Spanedda, A. Geissler, J.P. Malval, M.F. Vallat, K. Anselme, G. Francius, B. Frisch, J. Hemmerlé, P. Schaaf, V. Roucoules Biomimetic cryptic site surfaces for reversible mechanoresponsive substrates ACS Nano 2013, 7, 3457-3465.

AF-04-485

Effet des paramètres expérimentaux sur la morphologie et les propriétés structurales des couches minces déposées par MOCVD à partir d'un nouveau précurseur de type amine : Sn(iPr-Me-AMD)₂

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-485

M. Gaye, N. Prud'homme, P. Ribot, M. Andrieux, D. Richard.

Université Paris Sud, ICMMO-SP2M, CNRS-UMR 8182, Bat 410 - 91400, Orsay (France).

Les couches minces de SnO₂ sont intéressantes dans de nombreuses applications du fait de leurs propriétés structurales et électriques fortement couplées à leur microstructure et aux conditions d'élaboration ou de dopage [1], [2].

Des films de SnO₂ ont été synthétisés par MOCVD à partir d'un nouveau précurseur de type amine : (bis(N,N'-diisopropylacetamidinato) Etain (II)). Les effets de la température du substrat T_s et de la température d'évaporation du précurseur T_e sont discutés au regard de la morphologie de la couche observée par MEB et de sa structure analysée par diffraction des rayons X en incidence rasante.

La microstructure des couches obtenues montre que la surface des échantillons est constituée de structure en îlots, agglomérats de petites cristallites (7-9 nm). L'augmentation de la température d'évaporation (T_e) est accompagnée d'une forte modification de la morphologie de nos couches. Les films déposés à haute température (100 et 120°C) (Fig.A) ont une surface plus développée et plus compacte alors que ceux déposés à T_e = 92°C présentent une structure en îlots non compacte et poreuse (Fig.B). Les couches réalisées sont essentiellement constituées de la phase tétragonale conformément à la littérature [3]. Les films présentent une orientation préférentielle qui dépend à la fois de température du substrat mais aussi de l'épaisseur. Les couches présentent une orientation plus prononcée suivant le plan (111) lorsqu'elles sont élaborées à T_s=360°C.

Les films ainsi obtenus seront utilisées comme sous couches nanostructurées aptes à recevoir le greffage d'une couche organique par réduction d'un sel de diazonium [4].

- [1] Y.-Y. Choi et al., Sol. Energ. Mat. Sol. C. 95 (2011) 1615
- [2] E. Elangovan et al., Mat. Sci. Eng. B 113 (2004) 143
- [3] S. Shukla, et al., Sens. Act. B 96 (2003) 343
- [4] R. Drevet et al., Surf. Coat. Tech. 230 (2013) 180

CM-04-508

Structuration Multi-échelles de Matériaux via Réplication

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-508

M. Thomé ¹, S. Berthier ², L. Nicole ³, J. Lafait ⁴.

¹Institut des Nanosciences de Paris, UMR 7588, LabEx MATISSE - Paris (France), ²Institut des Nanosciences de Paris, UMR 7588, Université Paris Diderot - Paris (France),
³Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris, UMR 7475 - Paris (France),
⁴Institut des Nanosciences de Paris, UMR 7588 - Paris (France).

La mise en forme d'un matériau est une étape aussi importante que la recherche de sa composition chimique. Les propriétés qui vont le caractériser dépendront de ces deux paramètres, et en particulier de l'échelle de la structuration. L'enjeu industriel de la miniaturisation a permis le développement de techniques de structuration à l'échelle submicronique et actuellement, des méthodes telles que la lithographie, la gravure ou l'écriture directe par faisceaux de particules permettent d'obtenir des structures de l'ordre de 50 nm. Cependant, les architectures réalisées par l'Homme sont souvent régulières et en une ou deux dimensions. Les rares exemples tridimensionnels sont réalisés quant à eux sur des surfaces peu étendues (quelques μm^2). Des exemples de structures complexes, multi-échelles et sur plusieurs centimètres carrés sont proposés par la Nature, et sont particulièrement présents chez les Insectes. Reproduire de telles structures dans des matériaux de synthèse différents du matériau naturel nous permettrait d'accéder à de nouvelles propriétés et à créer ainsi de nouveaux matériaux.

L'approche que nous proposons dans notre travail est de répliquer ces structures naturelles en réalisant des empreintes de ces dernières dans des matériaux inorganiques de synthèse. Actuellement, nous étudions trois méthodes différentes pour y parvenir : le dépôt du matériau inorganique par procédé sol-gel, un dépôt physique par plasma et un dépôt par biominéralisation.

La première structure que nous souhaitons répliquer est celle d'un papillon tropical : le *Morpho rhetenor*. Ce papillon possède une structure multi-échelles et multifonctionnelle. En effet, elle confère au papillon sa couleur bleue si caractéristique, ses propriétés superhydrophobes et participe également à sa régulation thermique. Les matériaux de synthèse étudiés actuellement sont le TiO_2 et le SiO_2 . Une telle démarche permettrait de réaliser facilement et rapidement des structures complexes mais également de reproduire le désordre

structural caractéristique des objets naturels, désordre dont l'importance apparait dans son rôle d'optimisation de l'ensemble des fonctions de l'objet.

Le travail expérimental est complété par une étude de modélisation afin de prédire les propriétés optiques des futures répliques (logiciel de calcul multicouche et logiciel d'éléments finis). Ces propriétés prédites seront comparées aux mesures quand nos répliques de plusieurs centimètres carrés seront obtenues.

CM-04-573

Modification des propriétés de mouillage statique et dynamique par texturation laser femtoseconde

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-573

S. Valette, S. Benayoun.

Ecole Centrale de Lyon, Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, LTDS, UMR CNRS 5513 - Ecully (France).

Que ce soit dans les problématiques de résistance à la corrosion, de résistance à l'usure, de tribologie, de modification de la mouillabilité, d'adhérence, de collage... la morphologie des surfaces et des interfaces joue un rôle déterminant. Afin de modifier cette morphologie de surface et ainsi entraîner des modifications dans les fonctions visées, des procédés de texturation de surface sont mis en place. Parmi ces procédés, la texturation laser femtoseconde présente deux intérêts majeurs : tout d'abord elle permet de texturer tous types de matériaux (métaux, céramiques, polymères) ; de plus, elle permet, de part les spécificités de l'interaction laser-matière en régime ultrabref, de générer des morphologies de surfaces multi-échelle. La figure ci-dessous donne une illustration de telles morphologies multi-échelles sur un échantillon d'acier.

Dans ce travail, nous présenterons tout d'abord quelques exemples de morphologies multi-échelle qu'il est possible de générer avec le rayonnement laser femtoseconde. Nous présenterons en particulier des morphologies caractéristiques de ce type de rayonnement et connues sous le nom de « ripples ».

Dans une seconde partie, nous présenterons des résultats sur les conséquences de telles texturations en termes de propriétés de mouillage. En effet, nous montrerons qu'il est possible d'obtenir des surfaces superhydrophobes après texturation laser femtoseconde.

Nous montrerons également les conséquences de la texturation sur les propriétés de mouillage en mode dynamique en étudiant l'impact de gouttes liquides à la surface d'échantillons d'aluminium texturé.

CM-04-586

Revêtements sol-gels antisalissures pour substrats de verre et d'acier

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-586

K. Boukerma¹, F. Mazeas¹, C. Compere¹, L. Mauline², A. Duarte², M. Gressier², M.J. Menu².

¹IFREMER, LDCM, Département Recherches et Développements Technologiques - Brest (France), ²Institut Carnot CIRIMAT, Université Toulouse 3, UMR CNRS 5085 - Toulouse (France).

Lorsqu'une structure est immergée en eau de mer, elle est rapidement recouverte par des salissures marines et leur prolifération engendre plusieurs inconvénients pour différentes applications industrielles comme la détérioration des matériaux (risque de corrosion accru) et la dérive des systèmes de mesures immergés. La technologie principalement utilisée afin de lutter contre les salissures marines est l'application de peintures antisalissures à base de biocides¹. Ces biocides (comme le TBT) relargués dans le milieu naturel s'avèrent très toxiques pour le milieu marin. L'utilisation des enzymes ayant des propriétés antisalissures apporte une nouvelle voie de développement de revêtements antisalissures non toxiques pour le milieu marin. L'élaboration de revêtements à base de ces enzymes² nécessite leur incorporation dans une matrice appropriée qui ne compromet pas l'activité et la stabilité de l'enzyme. Dans ce travail, nous avons incorporé la subtilisine dans un sol qui a été déposé sur des substrats en verre et en acier inoxydable, les dépôts ont ensuite subi un traitement thermique. Plusieurs formulations de sol ont été testées. L'évaluation de l'activité enzymatique des différents revêtements sol-gel préparés a permis de sélectionner un sol à base de glycidoxy-3-propyltriméthoxysilane et méthyltriméthoxysilane. Dans ce cas un revêtement homogène, transparent et adhérent au substrat a été obtenu. Les surfaces revêtues par le sol contenant de la subtilisine induisent une réduction de la fixation de bactéries marines modèles de 2 ordres de grandeurs comparativement au verre nu. Nos résultats montrent que le procédé sol-gel est une technique prometteuse pour l'encapsulation d'enzymes actives ouvrant des perspectives intéressantes pour leurs applications en termes de protection contre les salissures marines.

Références:

- 1-Yebra D. M, S. Kiil, K.Dam-Johansen, Progress in Organic Coatings,2004, 50, 75-104.
- 2- Leroy.C, C.delbarre, F. Ghillebaert, C. Compere, D.Combes, Journal of applied microbiology, 2008, 105, 791-799

AF-04-616

Diminution substantielle de la rugosité de la surface à l'échelle microscopique du poly(fluorure de vinylidène)

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-616

S. Brusseau ¹, M. Bassi ², G. Besana ², T. Crisenza ², M. Mirenda ², J. Abusleme ².

¹Solvay - Tavaux (France), ²Solvay - Bollate (Italie).

La mise en œuvre de poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) par extrusion, entraîne la formation de domaines semi-cristallins, nommés sphérolites, dans le matériau qui entraîne une surface irrégulière à l'échelle microscopique. En effet l'apparition de ces domaines semi-cristallins, de forme généralement sphérique, rend la surface rugueuse devenant non appropriée aux applications de haute pureté, en particulier pour la fabrication des semi-conducteurs. En effet ces applications sont sensibles aux biocontaminations notamment entraînées par la rugosité de la surface des matériaux. Les conditions de mise en œuvre des polymères peuvent influencer la taille de ces domaines mais le contrôle de ces paramètres et la reproductibilité des effets restent difficilement robustes. Afin d'améliorer la qualité de la surface microscopique des produits extrudés, une faible quantité d'un autre polymère aux propriétés particulières et spécifiques, est introduit lors de l'extrusion pour réduire la taille de ces domaines microscopiques.

Usuellement, sans agent de nucléation, la taille de ces domaines dans le poly(fluorure de vinylidène), observée par microscopie optique, est d'environ 15 µm. Grâce à l'ajout d'une faible quantité d'agent nucléant spécifique, la taille de ces domaines semi-cristallins a pu être diminuée à des valeurs inférieures à 4 µm avec une faible dispersion des valeurs. La surface est ainsi significativement moins rugueuse.

CM-04-620

Effet de la forme de l'excitations électriques d'une décharge contrôlée par barrière diélectrique (DBD) à pression atmosphérique sur les propriétés chimiques, structurales, optiques et mécaniques de SiNx:H

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-620

R. Bazinette ¹, C. Laux ², J. Paillol ³, F. Massines ¹.

¹CNRS-PROMES - Perpignan (France), ²EM2C - Paris (France), ³SIAME-UPPA - Pau (France).

Les plasmas homogènes à pression atmosphérique et leurs applications constituent un domaine porteur grâce à leurs avantages en regard des procédés basse pression, notamment pour le dépôt de couche mince sur grande surface en continu. Des dépôts de silice (SiO₂) pour des applications de couche barrière sur polymère ont été réalisés à partir de NH₃ et SiH₄ par plasma à la pression atmosphérique et à température ambiante grâce à une décharge contrôlée par barrière diélectrique (DBD). Néanmoins, la vitesse de dépôt est limitée (30nm/min) par la faible puissance de la décharge (<3W/cm³). Récemment des solutions pour augmenter la puissance de la décharge ont été trouvées. Elle consiste à augmenter la fréquence de la décharge jusqu'à atteindre le régime radiofréquence ou à remplacer l'excitation sinusoïdale par une tension nano-impulsionnelle répétitive. L'objet de cette étude est de réaliser du SiO₂ dense et homogène à froid avec une vitesse de dépôt supérieure à 1Å/s.

Pour les différentes conditions plasma (BF et RF), les propriétés optiques et mécaniques des dépôts sont reliées à leurs compositions chimiques et à leurs structures déterminées par absorption infrarouge, XPS, SIMS, MEB, AFM et TEM, les propriétés optiques par ellipsométrie et les propriétés mécaniques par nano-indentation et mesure de contrainte résiduelle.

Lorsque la puissance de la décharge augmente en RF, la vitesse de dissociation des précurseurs est plus rapide ce qui accroît la vitesse de dépôt. La valeur maximale atteinte est de 1,3 Å/s. Néanmoins la vitesse de dépôt est limitée par la formation de poudre dans la phase gaz à cause de l'utilisation du silane. Ces poudres ont 2 inconvénients, d'une part, elles

consomment des précurseurs ce qui limite leur diffusion vers la surface d'autre part elles sont incluses dans le dépôt ce qui rend la couche poreuse. La modulation de l'excitation RF avec des durées courtes permet de ralentir la vitesse de dissociation des précurseurs par la diminution de l'énergie injectée pendant le Ton et donc la probabilité de former des poudres. Une conséquence est une accélération de la vitesse de dépôt et des propriétés de couches qui deviennent similaires à la BF. Pour conserver une vitesse de dépôt élevée, la puissance moyenne doit être augmentée tout en limitant l'énergie injectée pour éviter les poudres, cela est possible par l'utilisation de l'excitation nano-impulsionnelle.

CM-04-651

Formation des vermiculations - Une étude expérimentale

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-651

A. Monnard, D. Lafon-Pham, H. Garay.

École des Mines d'Alès - Pau (France).

Présentes dans les milieux clos, les vermiculations sont des amas sinueux de matériaux fins. Elles se révèlent problématiques lorsqu'elles remobilisent les pigments de peintures rupestres, dégradant ainsi les œuvres. Leurs mécanismes de formation sont méconnus. L'observation in situ indique une apparition rapide des vermiculations, inférieure à la décennie, qui semble liée à des cycles d'humidification/séchage des parois calcaires. L'eau serait un paramètre important. Selon une hypothèse fréquente dans la littérature, les vermiculations se formeraient sans apport ni départ de matière, mais uniquement sous l'effet des forces interfaciales régies par les caractéristiques de l'eau (pH, force ionique). Les propriétés de gonflement des argiles seraient également un facteur d'influence. Leur formation n'a cependant jamais été observée in situ ou reproduite en laboratoire.

Le but de ce travail est de vérifier expérimentalement ces hypothèses. Une couche continue de colloïdes, initialement en état dispersé en raison de forces répulsives s'exerçant entre particules, se transformerait en vermiculations lorsque les forces deviennent attractives. En milieu naturel les matériaux remobilisés n'étant jamais purs, il est important de prendre en compte les phénomènes d'hétéroagrégation. Deux oxydes fréquents en milieu naturel (hématite et goethite) et deux argiles (montmorillonite gonflante et kaolin non gonflant) sont choisis.

Les expériences se déroulent en deux temps. Pour déterminer les conditions de pH et de concentration ionique dans lesquelles les forces interfaciales seront majoritairement attractives (formation d'amas) ou répulsives (dispersion), des suspensions aqueuses sont d'abord réalisées. Les poudres sont utilisés pures ou en mélange argile-oxyde. L'évolution de la suspension (turbidité, homogénéité, taille des amas éventuels, hauteur et vitesse de sédimentation) ont fait l'objet d'un suivi photos.

Des essais pour reproduire des vermiculations sont ensuite menés. Une géométrie rappelant l'état initial supposé est adoptée : une fine couche de particules est déposée sur un support neutre et lisse (plaque de verre). Les différentes solutions aqueuses favorisant répulsion ou attraction sont ensuite introduites. En plus des comportements identifiés dans la première

phase, s'ajoutent les forces de capillarité. La remobilisation des particules a été enregistrée par un suivi photo, complété par des essais sous microscope optique.

AF-04-656

Etudes microstructurales et optiques de films de ZnO gravés chimiquement

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-656

C. Shang, Y. Thimont, A. Barnabé.

Institut Carnot CIRIMAT – UMR CNRS 5085, Université Paul Sabatier Toulouse III, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 4, France - Toulouse (France).

Les couches minces de ZnO ont été déposées par pulvérisation cathodique sous magnétron puis ont ensuite été gravées à l'aide d'une solution de HCl à 2.5mM. Cette gravure chimique modifie considérablement la morphologie de la surface des couches mince et a pour but d'obtenir de fortes valeurs de SEF (Surface Enhancement factor). L'épaisseur des films a été contrôlée respectivement par MEB en cross section et la profilométrie. L'évolution de la topographie des surfaces pour les différents temps de gravure a été étudiée par AFM et MEB. Le SEF a été estimé par différentes voies de caractérisation telles que le BET, l'analyse d'image [1] et la modélisation géométrique [2] de la topographie dans le volume pour différents temps de gravure. Par ailleurs, les films ont été optiquement analysés afin d'obtenir les spectres de transmittance et réflectance. Les spectres ont été modélisés à partir d'un logiciel d'optoélectronique [3] qui a permis de déterminer l'épaisseur des couches ainsi que d'estimer la porosité et sa répartition dans l'épaisseur. Ces études ont mis en évidence que la porosité et l'accessibilité aux gaz (déduit par l'espace intergrains) augmentaient avec le temps de gravure mais que l'épaisseur des couches et le SEF diminuaient respectivement avec ce dernier.

[1] D. Necas, K.P. Gwyddion, Cent.Eur.J.Phys.10 (2012)181–188.

[2] F. Oudrhiri-Hassani, L. Presmanes, A. Barnabé, and P. Tailhades, "Microstructure, porosity and roughness of RF sputtered oxide thin films: Characterization and modelization," Appl. Surf. Sci., vol. 254, no. 18, pp. 5796–5802, Jul. 2008.

[3] W. T. Hard- and O. Spectroscopy, "Technical manual," no. 49, 2012.

CM-04-664

Multicouches SiCH-métal à sélectivité spectrale pour la conversion de l'énergie solaire concentrée

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-664

A. Soum-Glaude ¹, L. Di Giacomo ², B. Plujat ², S. Quoizola ², E. Hernandez ², L. Thomas ².

¹PROMES-CNRS - Odeillo (France), ²PROMES-CNRS - Perpignan (France).

Dans les centrales solaires thermodynamiques, le flux solaire est concentré sur un récepteur. La chaleur ainsi générée alimente un cycle thermodynamique pour produire de l'électricité. Pour limiter les coûts, les récepteurs sont souvent en acier inoxydable. Or ce métal induit des pertes thermo-optiques car il réfléchit en partie la lumière du soleil et émet fortement dans l'infrarouge lorsqu'il est chauffé. Afin de pallier ces inconvénients, les récepteurs sont souvent revêtus par des couches minces à sélectivité spectrale, qui modulent la réflectivité du récepteur en fonction de la longueur d'onde : réflectivité faible dans le spectre solaire (visible et proche infrarouge) pour augmenter l'absorption solaire, réflectivité élevée dans l'infrarouge pour limiter les pertes thermoradiatives. Ces revêtements sélectifs associent souvent un métal (réflexion IR) et une céramique (stabilité thermique et absorption solaire) dans des composites (cermets) et/ou des empilements multicouches.

Le présent travail a pour but d'évaluer des matériaux prometteurs pour revêtements sélectifs. Une simulation optique a montré la pertinence des indices optiques de couches céramiques SiC(N)H (n , k mesurés par ellipsométrie) pour des empilements multicouches sélectifs [1]. Les couches minces SiCH sont également utilisées en thermomécanique pour leur tenue en température. Des films SiCH ont donc été élaborés par PECVD argon-tétraméthylsilane basse fréquence, puis caractérisés optiquement (ellipsométrie, réflectométrie) et chimiquement (FTIR), avant et après recuit sous air jusqu'à 600°C pour étudier leur stabilité thermique. En complément, des couches métalliques (tungstène) ont été synthétisées par PVD magnétron. A terme, des cermets SiCH-métal sont également envisagés en couplant les techniques PVD et PECVD. La mesure des indices optiques des différents matériaux a permis de simuler et d'optimiser la réflectivité spectrale d'empilements multicouches basés sur ces derniers, afin de suggérer une structure sélective efficace en termes de nature, d'épaisseur et d'agencement des couches. Des empilements multicouches métal-céramique optimisés ont été synthétisés par

PVD et PECVD. Leur réflectivité est mesurée expérimentalement et comparée aux performances attendues.

[1] A. Soum-Glaude et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **117** (2013) 315-323.

AF-04-752

Comportements structuraux d'oxynitrides de tantale déposés par pulvérisation réactive soumis à un traitement thermique.

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-752

F. Zoubian ¹, C. Taviot-Gueho ¹, A. Bousquet ¹, J. Cellier ¹, T. Sauvage ², E. Tomasella ¹.

¹ICCF-UMR CNRS 6296 - Aubiere (France), ²CEMHTI-CNRS UPR3079 - Orléans (France).

Nous nous sommes intéressés aux potentialités de l'utilisation de l'oxynitride de tantale déposé par un procédé plasma qui est la pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron. Si nous partons des deux matériaux de base que sont l'oxyde et le nitrure de tantale nous pouvons remarquer que :

- l'oxyde possède une constante diélectrique de 24, qui peut atteindre 44 dans certains cas, un indice de réfraction de 2 et a une grande résistance aux produits chimiques (HF et KOH).
- le nitrure possède de très bonnes qualités mécaniques, optiques et peut être utilisé en tant que barrière de diffusion.

Ces considérations montrent que nous pourrions trouver des combinaisons intéressantes concernant les propriétés, si nous arrivons à déposer des matériaux intermédiaires composés de tantale, d'oxygène et d'azote et ceci dans une large gamme de composition.

Le but de notre travail a donc été dans une première partie, de contrôler le procédé d'élaboration des couches minces en utilisant une cible de tantale et différentes atmosphères d'argon-oxygène-azote afin d'en assurer la reproductibilité.

Une seconde partie de l'étude traite des propriétés physico chimique des matériaux obtenus lorsque ceux-ci subissent un traitement thermique post-déposition: la composition chimique analysée par la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, la structure étudiée par la diffraction des rayons X suivie par des affinements microstructuraux selon les méthodes de Rietveld ou Le Bail, et l'étude de l'environnement des atomes de tantale par XPS. La combinaison des résultats obtenus par ces trois techniques va nous permettre de déterminer les différentes stœchiométries existantes dans chaque couche et ainsi de déterminer la possible utilisation de ces matériaux dans le domaine de l'optique.

CM-04-754

Matériaux à faible énergie de surface non bioaccumulables

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-754

J. El Maiss ¹, T. Darmanin ¹, E. Taffin De Givenchy ¹, M. Sagisaka ², J. Eastoe ³, F. Guittard ¹.

¹Université Nice Sophia Antipolis, CNRS, LPMC UMR 7336 - 06100 Nice (France),

²Department of Frontier Materials Chemistry, Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, 3 Bunkyo-cho, Hirosaki, Aomori 036-8561 - Hirosaki (Japon), ³School of Chemistry, University of Bristol, Cantock's Close, Bristol BS8 1TS - Bristol (Royaume-uni).

Les matériaux à faible énergie de surface constitués de composés fluorés, et combinés à des structurations de surfaces à l'échelle micro / nano peuvent générer la superhydrophobie, une propriété très intéressante pour de nombreuses applications telles que les vitres autonettoyantes, les surfaces antibactériennes, et l'anticorrosion. Ces surfaces superhydrophobes sont élaborées par électrodéposition de polymères conducteurs. Dans ce procédé, des changements dans la morphologie de surface peuvent être induits entre autres, par la modification de la structure chimique du monomère. Des chaînes fluorées présentant simultanément des propriétés hydrophobes et oléophobes intrinsèques sont très souvent utilisées [1,2].

D'autre part, il a été prouvé que les composés contenant de longues chaînes perfluorées (de plus de sept unités méthyléniques) sont bioaccumulables et bio-persistants [3]. En effet, des composés perfluorés ont été détectés dans les tissus des êtres humains et dans la faune, comme les poissons, les oiseaux et les mammifères marins [4]. Ainsi, pour surmonter ce problème, l'utilisation de courtes chaînes fluorées apparaît comme une alternative intéressante. Cependant, il faut aussi conserver de hautes propriétés (hydrophobie et oléophobie), pour permettre le développement d'une nouvelle génération de matériaux « Eco-responsables ».

Le but de ce projet est centré sur la conception moléculaire intelligemment programmée de monomères à faible teneur en fluor. Il comprend l'élaboration et la synthèse de nouveaux monomères avec de courtes chaînes fluorées, tout en conservant leurs propriétés intrinsèques particulières. Nous présenterons la synthèse, la morphologie de surface obtenues et la mouillabilité de ces matériaux respectueux de l'environnement.

Références

- 1- T. Darmanin, F. Guittard, *Prog. Polym. Sci*, vol. 39, no. 4, pp. 656-682, (2014).
- 2- H. Bellanger, T. Darmanin, F. Guittard, *Chem. Rev*, vol. 114, no. 5, pp. 2694-2716, (2014).
- 3- K. Kannan, S. Corsolini, J. Falandysz, G. Fillmann, K. S. Kumar, B. G. Loganathan, M. A. Mohd, J. Olivero, N. Van Wouwe, J. H. Yang, K. M. Aldoust. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 17, pp. 4489–4495, (2004).
- 4- E. I. H. Loi, L. W. Y. Yeung, S. Taniyasu, P. K. S. Lam, K. Kannan, and N. Yamashita, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 13, pp. 5506–5513, (2011).

CM-04-765

Couches minces SiCN:H déposées par pulvérisation radiofréquence : Etude du procédé, de la structure et des propriétés optiques des matériaux.

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-765

Z. Azdad ¹, E. Tomasella ¹, A. Bousquet ¹, C. Bernard ², R. Rapegno ², J. Cellier ¹.

¹ICCF UMR CNRS 6296 - Aubiere (France), ²IPNL- UMR CNRS 5822 - Villeurbanne (France).

Les couches minces de carbure de silicium (a-SiC) et de nitrure de silicium (a-SiN) ont trouvés de nombreuses applications technologiques dues à d'excellentes propriétés physiques et chimiques. Elles sont largement utilisées pour l'industrie des semi-conducteurs mais possèdent aussi un très grand intérêt pour la réalisation de diodes, photodétecteurs ou même de revêtement anti-reflet.

Un matériau intermédiaire tel que les SiCN:H est très intéressant car en contrôlant la quantité de carbone et d'azote de la couche mince de nouvelles applications sont permises dans le domaine de l'optoélectronique.

L'étude que nous proposons devra donc faire avancer la problématique concernant la dépendance des relations structurales sur les propriétés optique et électronique.

Pour cela des couches minces seront déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence en utilisant une cible de silicium et une atmosphère réactive CH₄/Ar/N₂.

L'analyse de la phase gazeuse par spectrométrie d'émission optique sera entreprise pour d'une part, identifier les espèces générées dans le plasma et d'autre part, modéliser les phénomènes d'interaction plasma-cible et de comprendre ainsi les phénomènes de croissance.

La composition des couches (pourcentage atomique de chaque élément) sera déterminée par la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford. L'utilisation conjointe des spectroscopies Raman et infra-rouge à transformée de Fourier permettra ensuite de soulever l'indétermination sur la nature des liaisons contenues dans la matrice et de répondre à la question concernant la présence ou non de phases cristallisées de type SiC ou Si₃N₄ ou d'un mélange aléatoire de liaisons Si-C, Si-N, Si-Si. Nous suivrons en particulier l'évolution de la localisation des bandes Si-C et Si-N en IR ainsi que leur aire relative.

Enfin, la détermination des propriétés optiques sera réalisée. Nous étudierons en particulier les coefficients de transmission et d'absorption dans le visible, les gaps optiques, les indices de

réfraction et coefficient d'extinction à l'aide des spectroscopies uv-visible et ellipsométrique.

AF-04-767

Oxynitride de chrome et de titane dopés niobium : influence de la structure sur les propriétés optiques.

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-767

Y. Na ¹, E. Tomasella ², C. Wang ³, A. Bousquet ², J. Cellier ².

¹Yunnan University - Kunming (Chine), ²ICCF UMR CNRS 6296 - Aubiere (France),

³Beihang University - Beijing (Chine).

Notre objectif dans cette étude est de définir des surfaces sélectives innovantes pour augmenter le rendement de capteur utilisé dans le domaine du solaire thermique. Le matériau que nous voulons utiliser devra répondre à un cahier des charges strict pour pouvoir être employé de manière optimale: il devra posséder une très bonne stabilité thermique, une grande résistance à l'oxydation mais aussi posséder des qualités de barrière de diffusion importantes. Ces propriétés ne seront conservées au cours du temps que si la structure du matériau est stable. Nous orientons notre recherche sur un empilement type absorbeur-rélecteur à savoir respectivement un oxynitride de chrome ou de titane dopé niobium et du cuivre. Le cuivre aura pour but de limiter les problèmes radiatifs en réfléchissant le rayonnement IR du spectre solaire. Une structure innovante de type Cu/CrON:Nb (ou TiON :Nb type métallique)/ CrON:Nb (ou TiON :Nb type diélectrique) sera déposée par un procédé plasma à partir d'une cible de chrome-niobium (ou titane-niobium) et d'un mélange gazeux Ar-O₂-N₂. Les structures seront étudiées à l'aide de différentes analyses spectroscopiques telles que l'XPS et les faisceaux d'ions; les propriétés optiques seront quant à elles déterminées par spectroscopie UV et ellipsométrie.

AF-04-790

Etude théorique de l'adsorption et de la dissociation de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sur $\text{Cu}(001)$ et $\text{Cu}(111)$

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-790

C. Dupont, X. Wan, M. Petukhov, P. Krüger.

Institut Carnot de bourgogne - Dijon (France).

Les complexes de métaux carbonyles ont la capacité de se sublimer à basse température et peuvent être facilement décomposés par des rayons UV ou sous des faisceaux d'électrons. Cette faculté en fait des candidats intéressants pour les techniques de nanolithographie contrôlée sous vide. Néanmoins pour optimiser ces dépôts il est essentiel d'avoir une connaissance précise de la stabilité des différents fragments et de comprendre les mécanismes régissant leur décomposition au niveau atomique. Ceci permettrait par exemple de prédire et d'obtenir en fonction des conditions expérimentales le motif désiré.

Dans ce contexte, la modélisation théorique est un outil de choix pour compléter les résultats expérimentaux. Dans cette communication nous présenterons l'adsorption et la dissociation du molybdène hexacarbonyles ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) et de ses fragments $\text{Mo}(\text{CO})_n$ (pour $n= 1$ à 5) sur deux surfaces du cuivre : $\text{Cu}(001)$ et $\text{Cu}(111)$. Pour mener à bien cette étude, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité en conditions périodiques, telle qu'elle est implémentée dans le code VASP. Nous avons ainsi démontré que trois facteurs principaux gouvernent l'adsorption des différents fragments sur les surfaces de cuivre. Tout d'abord, le molybdène s'adsorbe directement sur le substrat, en position hollow, afin de maximiser le nombre de liaisons Mo-Cu. Le deuxième critère est le respect des conformations les plus stables en phase gaz ; ainsi les ligands CO doivent occuper les coins les plus proches d'un octaèdre. Finalement, le dernier facteur, plus faible, est l'interaction CO-Cu qui permet d'orienter les ligands vers la surface.

Partant de ces résultats d'adsorption, la décomposition est étudiée d'un point de vue thermodynamique. Les différents actes élémentaires de rupture Mo-(CO) sont considérés sur le cuivre et en phase gaz. Alors qu'en phase gaz toutes les étapes de dissociation sont largement endothermiques, la première dissociation devient très exothermique sur les surfaces de cuivre. Les dissociations suivantes, bien qu'endothermiques, le sont nettement moins qu'en phase gaz. Dans tous les cas, la dissociation est thermodynamiquement plus favorable que la désorption. Ces résultats, couplés à de premières études cinétiques et aux résultats expérimentaux nous

permettront de déterminer quel fragment est le plus susceptible de rester sur la surface en fin de processus.

CM-04-815

Le principe de l'héliochromie révélé (à l'aide de l'XPS)

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-815

C. Dupont, M. Giraudet, S. Bourgeois, M. Kereun, J.C. Nièpce, B. Domenichini.

Institut Carnot de bourgogne - Dijon (France).

Le procédé d'héliochromie au chlorure d'argent, mis au point par E. Becquerel en 1848 et amélioré par A. Nièpce, est un procédé de photographie positif en couleur sur plaque. Après la sensibilisation des plaques et leur exposition à la lumière du jour, les couleurs apparaissent spontanément sur les zones irradiées tandis que les zones non éclairées restent sombres. Dans ce procédé de photographie directe, il n'existe qu'une seule couche sensible, contrairement aux procédés multicouches qui ont été développés ultérieurement. Cette couche unique se colore en reproduisant à l'identique la répartition des couleurs qui l'ont irradiées sans qu'il soit besoin d'un quelconque développement. Malheureusement, les couleurs obtenues n'étant pas fixées, les plaques exposées se détériorent sous l'action prolongée de la lumière. Ce procédé a donc rapidement été abandonné puis oublié sans que les phénomènes à son origine n'aient jamais été compris ni même étudiés.

L'objectif de cette étude a donc été d'analyser les mécanismes à l'origine de l'apparition des couleurs mais aussi de leur disparition lors d'une exposition à la lumière prolongée. Pour cela, les processus se déroulant à la surface des plaques d'argent à chaque étape de leur préparation et sensibilisation mais aussi après leur irradiation et coloration, ont été suivies par XPS. Parmi les éléments détectés à la surface des plaques (argent, cuivre, chlore, oxygène et carbone), le signal de l'argent n'évolue pas entre les étapes de sensibilisation et la coloration : cet élément subsiste à l'état métallique et ne participe donc pas aux réactions. Cependant, l'élément cuivre, qui est présent dans les couches superficielles à l'état d'oxydation +II, évolue notablement pour certaines irradiations. Parallèlement, les proportions de chlore, de carbone mais aussi d'eau détectées évoluent considérablement en fonction de l'exposition.

Ainsi, il est apparu que la couche sensible est constituée d'un ensemble de complexes du cuivre stabilisés sur la plaque d'argent et qui peuvent se décomposer lors d'une irradiation. Pour chaque longueur d'onde, un complexe particulier est sensible, absorbe donc les photons et se décompose. Il n'absorbe donc plus la lumière laissant apparaître la couleur correspondante sur la plaque. Par ailleurs, lors d'une exposition prolongée à de la lumière blanche, tous les complexes sont décomposés, la plaque s'est éclaircie mais ne révèle alors plus aucun contraste.

CM-04-829

Effet de taille d'une nanostructure sur la réactivité : étude STM de l'adsorption de soufre sur la surface O-(2×1)/Cu(110)

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-829

Z. Budinská, F. Wiame, C. Poulain, V. Maurice, P. Marcus.

Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS - Chimie ParisTech - Paris (France).

La surface de Cu(110) partiellement couverte d'oxygène et recuite à plus de 640 K forme un motif périodique constitué par une alternance de bandes oxydées reconstruites (2×1) et de bandes de cuivre propre [1]. Récemment, nous avons développé une nouvelle méthode de préparation permettant d'augmenter la périodicité de cette nanostructure par co-adsorption de soufre [2]. Nous avons ainsi pu fabriquer des nanostructures avec des bandes oxydées beaucoup plus larges.

Dans ce travail, la réactivité vis-à-vis de H₂S de nanostructures présentant des bandes oxydées de plusieurs dizaines de nanomètres de large a été étudiée par STM. Les mécanismes de réaction sont significativement différents de ceux observés sur une nanostructure à bandes oxydées étroites (6,5 à 10 nm). Alors que la sulfuration de cette dernière conduit principalement au détachement de chaînes reconstruites Cu–O [3], la sulfuration de la nanostructure à bande large conduit à la formation d'îlots de soufre sur les bandes oxydées (voir figure).

Une étude STM détaillée indique qu'il s'agit d'îlots de la phase S-c(2×2). Ces îlots présentent un bon contraste en STM car ils sont formés sur les adatoms de Cu de la phase O-(2×1). Ces adatoms se réarrangent (1×1) quand le soufre remplace l'oxygène. Ceci explique pourquoi les îlots S-c(2×2) ne recouvrent que la moitié de la surface initialement reconstruite.

En outre, l'évolution de ces îlots après l'exposition à H₂S a été étudiée. Au début les îlots formés ont tendance à coalescer puis ils disparaissent progressivement à des vitesses qui dépendent de leur taille et de leur forme.

[1]Kern,K., Niehus,H., Schatz,A., Zeppenfeld,P., Goerge,J. et Comsa,G., Phys. Rev. Lett. 1991, 67, 855.

[2]Wiame,F., Poulain,C., Budinska,Z., Maurice,V., Marcus,P., to be published.

[3]Poulain,C., Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2013.

CM-04-838

Analyse des couches nitrurées dans les aciers par la sonde atomique: avantages et difficultés

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-838

A. Martinavicius ¹, R. Danoix ², T. Czerwicz ³, A. Redjaïmia ³, M. Drouet ⁴, F. Danoix ².

¹Université de Lorraine, Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS, Parc de Saurupt CS 14234, F-54042 - Nancy (France), ²Normandie University, Groupe de Physique des Matériaux, UMR 6634 CNRS, Université de Rouen, INSA Rouen, 76801 - Saint Etienne Du Rouvray (France), ³Université de Lorraine, LABEX-DAMAS, Laboratoire d'Excellence - Design des Alliages Métalliques pour Allègement des Structures - Lorraine (France), ⁴Institut PPRIME, UPR 3346, CNRS, Université de Poitiers and ENSMA, SP2MI, Bd M&P Curie, 86962 - Futuroscope-Chasseneuil (France).

La sonde atomique tomographique (SAT) est une technique de microscopie capable de générer des cartes chimiques en 3D de la distribution des atomes individuels avec une résolution quasi-atomique. La microscopie électronique en transmission rivalise souvent la SAT en termes de résolution atomique [1], mais, il lui manque généralement la sensibilité élémentaire en particulier pour les éléments légers. Historiquement l'analyse par SAT a été réservée pour des analyses en volume. Les progrès des techniques de préparation d'échantillons localisées, tels que le « lift-out » utilisant un faisceau d'ions focalisé [2] a permis des mesures en SAT des interfaces et des couches minces.

Un tel domaine que la SAT a récemment abordé est l'analyse des couches nitrurées dans les aciers [3]. Malgré des résultats prometteurs, il y a deux problèmes principaux : a) la quantitatativité des mesures d'azote et b) la séparation entre N et Si.

a) les mesures quantitatives de concentration d'azote dans les aciers sont compliquées par deux chevauchements de pic, entre N^+ et N_2^{++} , et surtout entre $^{56}Fe^{++}$ et N_2^+ . Jusqu'à ce jour, une seule étude unique par Sha et al. [4] a abordé cette question. Plus récemment, une étude comparative a été faite en utilisant la SAT moderne, offrant de beaucoup plus grands volumes analysés. Du Fe pur et un alliage binaire Fe-Cr ont été nitrurée par plasma avec de le N enrichi jusqu'à 50% en ^{15}N pour obtenir une couche homogène. La concentration des deux isotopes de N a été aussi mesurée par analyse de réaction nucléaire et par SAT. Il a été possible d'établir

les abondances relatives des différentes espèces moléculaires de le N, et de quantifier les différents chevauchements des pics. Malgré les différentes corrections appliquées pour tenir compte de ces chevauchements, la concentration de N mesurée était toujours plus faible que prévu. Cette différence était plus faible pour des températures d'analyse plus basse. Les mécanismes de perte de N possibles en SAT sont discutés.

b) Le recouvrement entre les pics des Si et N peut être surmonté en utilisant ^{15}N pur pour la nitruration. Les résultats sont présentés sur un acier inoxydable austénitique 304L.

[1] D. A. Muller, *Nature Mater.* (2009) 8, 263

[2] J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Yamaguchi and M. Sugiyama, *Ultramicroscopy* (2007) 107, 744

[3] P. Jessner, M. Gouné, R. Danoix, B. Hannyer, F. Danoix, *Phil. Mag. Lett.* (2010) 90, 793

[4] W. Sha, L. Chang, G. Smith, L. Cheng and E. Mittemeijer, *Surf. Sci.* (1992) 266, 416

CM-04-856

Caractérisation de surfaces à fort potentiels pour la production de froid et d'eau douce pour centrales électrosolaires à concentration

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-856

H. Espargilliere ¹, R. Olives ¹, J.M. Mancaux ¹, A. Canizares ², L. Del Campo ², D. De Sousa Meneses ², P. Echegut ², X. Py ¹.

¹PROMES-CNRS - Perpignan (France), ²CEMHTI-CNRS - Orléans (France).

Selon un rapport de l'AIE [1] et une récente analyse de cycle de vie [2], les technologies actuelles de refroidissement des centrales électrosolaires sont clairement identifiées comme un verrou technologique majeur car elles ne sont pas au niveau environnemental requis. Chaque MW électrique produit génère 2 MW thermique à 60°C devant être dissipés dans l'environnement. Actuellement, cette chaleur fatale du cycle thermodynamique est évacuée, soit à l'aide d'une tour humide responsable d'une forte consommation d'eau (3,7 m³/MWh, réhibitoire en zone désertique), soit à l'aide d'aérothermes responsables simultanément d'une baisse de rendement du cycle et d'une forte consommation électrique.

Une approche innovante pour le refroidissement des centrales CSP type linéaires Fresnel est basée sur l'utilisation du champ solaire déjà existant comme macro-échangeur de chaleur avec son environnement, via un système de circulation en face arrière des miroirs. Des études préliminaires ont déjà montrées que la sollicitation de l'effet convectif sur l'ensemble du champ solaire, suffisait à dissiper la chaleur fatale du cycle thermodynamique.

Par extension à cette approche, on s'intéresse désormais à la sollicitation de l'effet radiatif entre les deux surfaces disponibles (face avant et arrière) et la voûte céleste. Cet échange thermique n'étant pas tributaire de la température ambiante sèche, il permettrait une production de froid nocturne, en vue d'être stocké et réutilisé la journée, ou (sous certaines conditions climatiques favorables) être utilisé pour une production d'eau douce par condensation de l'humidité de l'air.

Ce potentiel de froid et/ou d'eau condensée dépend du pouvoir émissif des surfaces émettrices. La communication proposée au congrès a donc pour objet de présenter les résultats d'émissivité spectrale infrarouge de différents matériaux (ceux déjà existants utilisés comme

surfaces réfléchissantes la journée en face avant, et d'autres matériaux à fort potentiel susceptible d'être utilisés la nuit en face arrière) et de comparer leurs potentiels pour l'application visée.

[1] C. Richter, Cooling of CSP Plants in Solar Power and Chemical Energy Systems, International Energy Agency SolarPaces Annual Report 2010, GR-3433/2011 (2011) 2.1-2.5.

[2] J.J. Burkhardt, G.A. Heath, C.S. Turchi, Life Cycle Assessment of a Parabolic Trough Concentrating Solar Power Plant and the Impacts of Key Design Alternatives. Environmental Science & Technology 45 (2011) 2457-2464.

CM-04-870

Propriétés et formulations des matières picturales: "Sfumato" de Léonard de Vinci et "impastos" de Van Gogh

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-870

L. De Viguierie ¹, P. Walter ¹, G. Ducouret ².

¹UPMC Univ Paris 06, CNRS, UMR 8220, Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale, LAMS, F-75005 - Paris (France), ²UPMC Univ Paris 06, CNRS, SIMM, UMR 7615, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 - Paris (France).

Au cours des siècles, les peintres ont recherché constamment de nouvelles matières et ajusté la formulation de leur peinture pour parvenir à la consistance et au rendu souhaité. Les recettes sont bien souvent gardées secrètes et transmises au sein d'un même atelier aux apprentis qui préparent les couleurs. Une meilleure connaissance des matériaux utilisés, de leur mode de préparation et de leurs propriétés, apparaît comme essentielle pour la compréhension des pratiques artistiques mais aussi en vue de la conservation des œuvres, en particulier en cas de défauts de la couche picturale issus de problèmes de formulation. Nous souhaitons montrer ici comment l'analyse scientifique des œuvres in-situ et l'étude des propriétés des formulations picturales en laboratoire, nous permettent d'approcher ces recettes des grands peintres. Nous nous intéressons en particulier aux propriétés rhéologiques de la peinture qui conditionnent son comportement pendant et après l'application, et ainsi l'aspect obtenu. Les critères définis par l'industrie pour la formulation des peintures (étalement, nivellement de la surface, pas de coulures..) peuvent être utilisés comme autant d'indices pour retrouver les recettes utilisées par les peintres des siècles passés.

Nous nous appuyons sur deux exemples : celui des glacis de Léonard de Vinci d'une part et du choix des pigments blancs chez Van Gogh d'autre part. Chez ces deux artistes, la volonté d'un rendu final a guidé la formulation de la matière picturale. Dans le cas de Léonard de Vinci, il s'agit d'estomper les contours, de « fondre les ombres comme une fumée » ; aucune trace de pinceau n'est visible. L'analyse par fluorescence X d'œuvres majeures du maître nous a permis de mettre en évidence son utilisation d'un grand nombre de glacis, qui confère à ses portraits un modelé extrêmement doux. Léonard de Vinci utilise une matière suffisamment fluide pour permettre le nivellement de toute trace du travail de la matière. L'aspect des peintures évolue au cours des siècles ; et Van Gogh, au contraire, utilise ces traces et crée des empâtements pour souligner des effets de mouvements, de volume ou renforcer le caractère d'un portrait, rendre compte d'une ambiance... Les matières utilisées permettent d'éviter le

nivellement de la surface. La comparaison des propriétés rhéologiques des peintures à base de blanc de zinc et de plomb nous a permis de mieux comprendre leur utilisation par Van Gogh, chacune à des fins spécifiques.

AF-04-890

Creation of mesopores in microporous zeolites - improvement of zeolites' catalytic and adsorptive characteristics.

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-890

V. Rac ¹, J. Rakovic ², D. Stosic ³, V. Rakic ¹, A. Auroux ³.

¹Faculty of Agriculture, University of Belgrade - Belgrade (Serbie), ²Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade - Belgrade (Serbie), ³Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon - Villeurbanne (France).



Zeolites containing more than one level of porosity, the so-called hierarchical zeolites, have been attracting much scientific attention during the past decade. Having the additional mesopore system while preserving their microporous structure to a large extent at the same time, results in lowering diffusion restrictions and increases the range of molecules the materials can interact with. Alkaline leaching (post-synthetic procedure) is now considered to be the most promising way, in terms of simplicity and efficiency.

In this work, we investigated the three different zeolite types (ZSM-5, USY and Beta), having the SiO₂/Al₂O₃ ratios which were known, from cited literature and from our own research to yield hierarchical frameworks with highly developed mesoporosity while retaining their micropore and crystalline structure as much as possible. Hierarchical samples were obtained from commercial zeolites (Zeolyst International): ZSM-5 (CBV 5524G, SiO₂/Al₂O₃=50), USY (CBV 760, SiO₂/Al₂O₃=60) and Beta (CP814E, SiO₂/Al₂O₃=25) using alkaline treatment, following the procedures reported in literature and characterized by low temperature nitrogen adsorption, X ray diffraction and solid-state ²⁷Al MAS NMR. The acidity of all parent and mesoporous samples was estimated through the adsorption of typical probe molecules - measurements were done in both gas phase (microcalorimetry/volumetry of ammonia adsorption, FTIR spectrometry of pyridine adsorption/desorption) and aqueous phase (calorimetry of phenylethylamine adsorption).

Quantitative distributions in strength and the acid sites concentrations were determined. No significant changes in total acidity were detected for ZSM-5. Acid sites strength was decreased in modified Beta and USY zeolites.

The samples were probed as catalysts for the dehydration of fructose. Higher selectivities towards 5-hydroxymethylfurfural were detected for all modified zeolites, compared to the parent ones.

The possibility of adsorption of pharmaceutically active substances (atenolol, diclofenac sodium, salicylic acid or phenol) from water solutions using hierarchical zeolites is also studied. Our results show that geometry and dimensions of both zeolite pores and adsorbing molecules play a crucial role in the studied adsorption processes and that tailoring zeolites' porosity by desilication can be used to expand their applicabilities in depollution processes.

CM-04-938

Les sophorolipides : de nouveaux biotensioactifs pour protéger les surfaces des microorganismes

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-938

C. Valotteau ¹, F. Bousta ², F. Babonneau ³, C.M. Pradier ⁴, N. Baccile ³, V. Humblot ⁴.

¹Université Pierre et Marie Curie - Paris (France), ²LRMH - Champs-Sur-Marne (France), ³Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, Sorbonne Universités UPMC-CNRS UMR 7574-Collège de France - Paris (France), ⁴Laboratoire de Réactivité de Surface, Sorbonne Universités UPMC-CNRS UMR 7197 - Paris (France).

Toutes les surfaces sont naturellement porteuses de diverses communautés microbiennes (bactéries, champignons, algues) dont le développement sous forme de biofilms altère les propriétés des matériaux et entraîne leur biodégradation. Face à la grande diversité de ces microorganismes, à leur résistance croissante aux antibiotiques [1] et aux nouvelles normes protégeant l'environnement, la communauté scientifique est à la recherche de nouveaux produits biocides. Ainsi, les sophorolipides (SL), des glycolipides biosourcés produits par la levure *Starmerella bombicola*, ont retenu notre attention [2]. Les SL sont connus pour leurs propriétés antimicrobiennes et antifongiques en solution [3] mais leur mécanisme d'action demeure inconnu. Ces molécules sont constituées d'un disaccharide relié par une chaîne aliphatique à un acide carboxylique permettant de les immobiliser sur des surfaces. Ainsi, des SL ont été greffés de manière covalente par l'intermédiaire d'espaces thiol-amines sur des surfaces d'or (surfaces modèles). Le succès de ce greffage est attesté par spectroscopie infrarouge en mode réflexion à incidence rasante et en spectroscopie de photoélectrons X. L'activité biocide de ces surfaces a été testée sur des suspensions de *Listeria ivanovii*. Les observations en microscopie électronique à balayage révèlent l'altération des bactéries en contact avec les SL. L'utilisation de marqueurs fluorescents met en évidence l'endommagement de la membrane des bactéries. De plus, des tests de remise en culture montrent que près de la moitié des bactéries ayant été en contact avec les surfaces traitées ne sont pas revivifiables.

Ces premiers résultats prouvent qu'il est possible d'immobiliser des SL en surface et qu'ils conservent leur propriété antimicrobienne. Ils suggèrent que l'activité biocide des SL découle de l'interaction du disaccharide avec les parois bactériennes. Cette hypothèse est corroborée par

l'innocuité des surfaces fonctionnalisées avec de l'acide oléique qui correspond à la seule chaîne aliphatique des SL.

Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives pour la protection des surfaces. Leur fort taux de production à bas coût et leur faible écotoxicité encouragent notamment leur utilisation à grande échelle pour la protection des monuments historiques.

Références :

[1] Zhang Q. et al, *Science*, 2011, **333**, 1764-1767

[2] Van Bogaert I.N.A. et al., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2007, **76**, 23-34

[3] Kim K. et al., *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 2002, **12**, 235-241

CM-04-945

Recroissance de nitrure d'aluminium par pulvérisation cathodique magnétron à basse température sur un substrat composite AlN / Si pour des applications GaN

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-945

J. Camus ¹, K. Ait Aissa ¹, Q. Simon ¹, S. Bensalem ¹, Y. Scudeller ¹, M.A. Djouadi ¹, Y. Cordier ², E. Frayssinet ², M. Chmielowska ², M. Nemoz ², P. Vennéguès ², S. Chenot ², N. Defrance ³, M. Leseq ³, P. Altuntas ³, A. Cutivet ³, A. Agboton ³, J.C. De Jaeger ³.

¹IMN, CNRS UMR 6502, Université de Nantes - Nantes (France), ²CRHEA-CNRS - Valbonne (France), ³IEMN, UMR-CNRS 8520, Université de Lille - Lille (France).

La faible disponibilité et le coût élevé des substrats de nitrure de gallium massif ont conduit les fabricants de composants en GaN à se tourner vers une solution GaN sur silicium. Néanmoins, à cause de la différence très importante des paramètres de maille du GaN et du Si, des couches tampon d'AlN ont été envisagées. Des substrats composites couches minces AlN/Si permettraient de combler le fossé existant entre le silicium monocristallin, largement utilisé dans la microélectronique, et les matériaux semiconducteurs comme le GaN massif ou le SiC qui sont actuellement utilisés comme substrats de départ pour les dispositifs III-N. Les propriétés thermiques du nitrure d'aluminium alliées à des paramètres de maille proches de ceux du GaN en font un candidat de choix comme matériau pour couche tampon dans des substrats composites GaN/AlN/Si.

L'étude a pour objectif de déposer ces templates de nitrure d'aluminium. Au vu de la difficulté de la tâche, nous avons réalisé des multicouches d'AlN que nous avons déposés à haute température par MBE et à basse température par pulvérisation cathodique magnétron[1]. L'objectif étant bien sur d'obtenir une couche d'AlN de qualité suffisante pour permettre la recroissance de GaN par MBE. Nous avons analysé ces bicouches AlN BT / AlN HT par diffraction des rayons X en mode Bragg-Brentano, Rocking Curve et phi-scan ; par spectroscopie Raman et surtout par microscopie en transmission afin d'observer l'interface entre ces deux matériaux. Ceci nous a permis de mettre en lumière une reprise épitaxiale de l'AlN basse température sur l'AlN haute température avec conservation de la qualité cristalline de la couche d'AlN MBE ou MOCVD.

[1] Y. Cordier et al., "GaN High Electron Mobility Transistors on Silicon Substrates with MBE/PVD AlN Seed Layers: GaN High Electron Mobility Transistors on Silicon Substrates with MBE/PVD AlN Seed Layers," *Physica Status Solidi (c)*, March 19, 2014.

AF-04-965

Caractérisation de nanotubes de carbone fonctionnalisés par plasma

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-965

T. Labbaye ¹, M. Gaillard ¹, T. Lecas ¹, E. Kovacevic ¹, C. Boulmer-Leborgne ¹, M.R. Ammar ², A. Canizarès ², G. Guimbretière ², N. Raimboux ², P. Simon ².

¹GREMI CNRS-Université d'Orléans - Orleans (France), ²CEMHTI CNRS - Orleans (France).

Les couches minces de carbone nanostructuré (nanoparticules, nanotubes, nanowalls, graphène) sont des espèces attractives pour les nouvelles applications en science et technologie. Ces composés sont les parties actives dans la fabrication de capteurs et de lab-on-chips, ils sont de bons catalyseurs pour des applications en chimie, et intéressent le domaine de la microfluidique. Pour ces applications l'un des paramètres le plus important concerne l'extrême surface dont les propriétés doivent pouvoir s'ajuster au besoin. Le travail présenté concerne la fonctionnalisation et le dopage de tapis de nanotubes de carbone en utilisant un plasma d'azote ou d'ammoniac. L'un des points importants de cette recherche est de produire le greffage de groupes fonctionnels sur les nanotubes tout en veillant à ne pas produire de défauts dans ces nanostructures, et connaître la limite du procédé plasma basse température et basse pression pour la fonctionnalisation (équilibre entre efficacité et destruction).

La croissance des nanotubes de carbone est réalisée par CVD assistée par plasma (PECVD). Dans la première étape, une très fine couche (environ 9nm) de catalyseur (Fe, Ni) est déposée sur un substrat (Si, Si₃N₄/Si, TiN/Si) par ablation laser dans un enceinte en vide secondaire à température ambiante. Le porte substrat est chauffé (550°C-700°C) et un recuit à température constante sous flux d'hydrogène permet l'obtention de nanoparticules de catalyseurs. A la suite de cette étape, et dans le même réacteur, un plasma radiofréquence (20 à 30 W) en mélange éthylène-hydrogène ou éthylène-ammoniac est créé entraînant la croissance des nanotubes. Après retour à la température ambiante, le tapis est soumis à l'action d'un plasma d'azote ou d'ammoniac durant quelques minutes.

Des analyses ex-situ NEXAFS et XPS ont été conduites pour mettre en évidence les modifications au niveau des liaisons azote sur les nanotubes de carbone, et contrôler la présence éventuelle d'oxygène après exposition des échantillons à l'atmosphère. Une analyse Raman in-situ permet d'obtenir une information sur la structure des nanotubes de carbone durant leur traitement par plasma.

Les premiers résultats montrent la présence de liaisons azote sur les nanotubes avec une plus forte oxydation à l'air après un traitement en azote plutôt qu'en ammoniac. Il est montré aussi que les paramètres plasma jouent sur le taux de liaisons azote obtenu et donc la limitation de l'oxydation à l'air.

CM-04-972

Etude des propriétés physico-chimiques des OTC nanostructurés à base de ZnO :Al, sur substrats flexibles de PEN.

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-972

S. Hamrit ¹, K. Djessas ², K. Medjnoun ³, A. Bouloufa ⁴.

¹Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES)-CNRS, Tecnosud, Rambla de la thermodynamique, 66100 Perpignan, France. Faculté de technologie, Université de M'sila, B.P 166 ICHBELIA. M'sila 28000, Algérie - Perpignan, (France),

²Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES)-CNRS, Tecnosud, Rambla de la thermodynamique, 66100 Perpignan, France. Université de Perpignan Via Domitia (UPVD), 52 avenue Paul Alduy, 68860, Perpignan Cedex9, France - Perpignan (France),

³Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES)-CNRS, Tecnosud, Rambla de la thermodynamique, 66100 Perpignan, France. Université de Perpignan Via Domitia (UPVD), 52 avenue Paul Alduy, 68860, Perpignan Cedex9, France.

- Perpignan (France), ⁴Laboratoires d'Electrochimie et Matériaux, Université Sétif-1, Algerie - Setif (Algérie).

Les dispositifs optoélectroniques innovants adaptés aux architectures souples, suscitent une grande attention, principalement dans les dispositifs photovoltaïques. Dans ce domaine de nombreuses applications nécessitent des dépôts d'Oxydes Transparents Conducteurs (OTC) sur des substrats de polymères flexibles. Pour des raisons de non toxicité et de rentabilité, aujourd'hui les OTC en couches minces à base d'Oxyde de Zinc (ZnO) sont intensivement étudiés. Par ailleurs, pour obtenir des OTC en couches minces avec des propriétés physiques intéressantes, plusieurs techniques d'élaboration sont utilisés en chauffant le substrat. Malheureusement, les substrats de polymères ne supportent pas les températures de dépôt élevées, ce qui limite leurs utilisations dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques flexibles. Ainsi la technique de pulvérisation est un procédé reconnu comme étant l'un des plus efficaces pour obtenir à température ambiante des films minces transparents et conducteurs à base de ZnO.

Dans ce contexte, notre travail s'est orienté vers l'élaboration des OTC en couches minces nanostructurées à base d'oxyde de zinc dopé Aluminium à faibles concentrations (1 à 3%), sur des substrats de polymères flexibles de type PolyEthylène Naphtalate (PEN) à température ambiante. Pour se faire, des cibles de ZnO:Al planes et compactes ont été préparées à partir de nanopoudres synthétisées par la technique sol-gel, couplée à un séchage supercritique et

pulvérisées par radio fréquence magnétron. L'obtention d'OTC de qualité nécessite une bonne optimisation des conditions expérimentales de dépôt. Pour cela des caractérisations structurales, électriques et optiques ont été menées pour déterminer les propriétés physico-chimiques des films élaborés. Sur tous les échantillons les spectres de DRX présentent la même structure cristalline que ZnO de type wurtzite et une croissance préférentielle selon l'axe C. La morphologie de surface observée par AFM révèle que les couches sont denses avec une rugosité de surface RMS de 8 nm et des tailles de nanocristalites de dimensions voisines à celles des poudres utilisées (25-30nm). Les mesures optiques et électriques effectuées respectivement par spectroscopie optique et par la méthode des quatre pointes, montrent que les mêmes couches minces de ZnO:Al ont une bonne transmission dans le visible (> 85%) et une faible résistivité de $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

CM-04-1010

Nanocomposites polymère/TiO₂ modifié en surface par des acides phosphoniques : synthèse et caractérisation

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-1010

C. Schmitt ¹, H. Mutin ², J. Oberdisse ³, J. Alauzun ², A.C. Genix ³, G. Guerrero ².

¹ICGM-CMOS/L2C-LCVN - Montpellier (France), ²ICGM-CMOS - Montpellier (France), ³L2C-LCVN - Montpellier (France).

La dispersion de nanoparticules (NPs) dans des polymères permet de moduler les propriétés rhéologiques et mécaniques des nanocomposites (NCs). La quantité, la taille ou l'état de dispersion des NPs dans le composite peuvent fortement impacter sur ces propriétés. Depuis quelques années nous avançons dans la compréhension de ces phénomènes, grâce notamment aux expériences de diffusion aux petits angles (SAXS, SANS).

Notre projet consiste à modifier la surface des NPs d'oxyde de titane (TiO₂) par différents acides phosphoniques (R-PO(OH)₂, R = CH₃-(CH₂)_x x=7;11ou17) et de les incorporer dans des polymères organiques hydrophobes (par exemple le PMMA).

La présence de groupements organiques à leur surface peut permettre de modifier les interactions entre les NPs mais également entre les NPs hydrophiles et la matrice polymère hydrophobe. Au départ, les NPs de TiO₂ sont dispersées en milieu aqueux. Pour les incorporer dans le polymère il est nécessaire de les transférer en milieu organique en contrôlant leur agrégation. Au cours de ce travail, nous avons utilisé une méthode originale de transfert de phase en une seule étape permettant d'obtenir des solutions colloïdales stables de TiO₂ dans le chloroforme. Les NCs polymère/TiO₂ modifié sont obtenus par mélange de cette solution et d'une solution de polymère puis séchage.

Les NPs greffées sont caractérisées par analyse élémentaire du phosphore, spectroscopie IR, RMN du ³¹P et diffusion dynamique de la lumière.

La dispersion des NPs au sein des NCs est étudiée par diffusion de rayons X aux petits angles (expériences SAXS SOLEIL), pour mettre en évidence l'influence de différents facteurs (longueur de chaîne de l'acide phosphonique, masse moléculaire des polymères, nature et tacticité du polymère). Nous nous intéressons notamment à la formation d'agrégats au sein des NCs et caractérisons leur taille, masse et distances typiques.

AF-04-1048

Synthèse et caractérisation électrochimiques de catalyseurs de platine obtenus à partir de précurseurs organométalliques en présence d'agents stabilisants

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-1048

C. Lebouin, A. Demoulin, K. Pelzer, F. Boulc'h.

Université Aix-Marseille - Marseille (France).

La synthèse de nanoparticules métalliques (non supportées) fonctionnalisées, à partir de complexes organométalliques et d'agents stabilisants, permet de contrôler leur taille, leur morphologie et leur état de surface afin de modifier leurs propriétés chimiques. et d'envisager leur utilisation dans des systèmes de stockage et de conversion électrochimique de l'énergie.

Dans ce contexte, nous avons préparé des nanoparticules de platine fonctionnalisées par l'octylsilane à partir de la décomposition du dibenzylideneacetoneplatine ($\text{Pt}(\text{dba})_2$). Leur taille moyenne, déterminée par TEM, est de 2 nm. Les premières caractérisations mettent en évidence une amélioration des propriétés catalytiques de ces nanoparticules fonctionnalisées vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation du styrène, attribuée à la présence des silanes [1].

Actuellement nous caractérisons les propriétés électrocatalytiques vis à vis de l'oxydation du monoxyde de carbone et de la réduction de l'oxygène de ces nanoparticules supportées sur du carbone vitreux par simple imprégnation. Par ailleurs, nous travaillons à l'élaboration de ces particules par réduction électrochimique à partir de précurseurs organométalliques. Nous souhaitons ici comparer les propriétés catalytiques des nanoparticules préparées, d'une part, par synthèse chimique organométallique, d'autre part, par électrodéposition directe.

Parallèlement, nous mettons en place une cellule de réflexion permettant de réaliser des mesures physico-chimiques *in situ* par spectroscopie infrarouge afin de contrôler l'électrodéposition directe de nanoparticules de platine sur support et de comprendre leurs propriétés électrocatalytiques.

[1] K. Pelzer, M. Boualleg, M. Haeväcker, J.-P. Candy, J.-M. Basset, *Angewandte Int. Ed.* 2011, 50, 22, 5170-5173.

CM-04-1059

Greffage de polyoléfines et de silicones sur des surfaces carbonées graphitiques

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-1059

E. Beyou ¹, A. Guimont ¹, P. Cassagnau ¹, G. Martin ², P. Sonntag ².

¹université Lyon1 - Villeurbanne (France), ²hutchinson - Montargis (France).

Nous avons expérimenté de nouvelles voies d'exfoliation des feuillets de graphène dans des élastomères silicones (PDMS) [1] et dans des thermoplastiques polyéthylène (PE) [2-4]. L'idée de nanocomposites à base de graphite dont on a tenté de modifier chimiquement la surface pour améliorer sa dispersion (au sens dispersif du terme) n'est pas nouvelle [5, 6] et de nombreuses études ont également relaté ce type de travaux dont le résultat est le contrôle d'une dispersion du graphite à l'échelle submicronique. L'oxydation du graphite par la méthode de Hummers [6] est a priori la méthode la plus simple à mettre en œuvre pour produire une suspension stable de feuillets d'oxyde de graphène totalement exfolié dans l'eau.

Malheureusement, en raison de leur caractère hydrophile, les feuillets d'oxyde de graphite ne peuvent être dispersés que dans l'eau. L'objectif scientifique et technologique clé de notre projet a donc été d'améliorer l'exfoliation du graphite en milieu hydrophobe couplé à la mise en œuvre à l'état fondu. Une perspective est l'extrapolation de ces résultats à des outils de mise en œuvre à l'échelle pilote de la société Hutchinson. A cette fin, la technique de « grafting onto » [7, 8], qui repose sur la formation d'une liaison covalente entre un polymère possédant une extrémité fonctionnelle et des sites réactionnels antagonistes présents sur la surface à greffer, a été utilisée pour y fixer des silicones et différents polyéthylènes fonctionnels par analogie avec des études sur nanotubes de carbone [9, 10]. Des seuils de percolation rhéologique et électrique entre 10 and 15 wt% ont été obtenus pour des composites PE/pentadecane greffé oxyde de graphite alors que des composites PE/graphite à même taux de charge n'ont pas présenté de seuil de percolation.

References

1. Guimont, A. Beyou, E. Martin, G. Sonntag, P. and Cassagnau, P., *Macromolecules*, 2011, 44, 3893

2. Guimont, A. Beyou, E. Martin, G. Sonntag, P. and Cassagnau, P., *Polymer Chemistry*, 4, 2828, (2013)

3. Guimont, A. Beyou, E. Martin, G. Sonntag, P. and Cassagnau, P., *Polymer*, 54, 4830, (2013)
4. Guimont, A. Beyou, E. Martin, G. Sonntag, P. and Cassagnau, P., *Polymer*, 55, 22, (2014)
6. Tsubokawa N, Yoshihara T, Sone Y, *Colloid Polym Sci*, 1991, 269 :324
7. Tsubokawa N, *Prog Polym Sci*, 1992, 17:417
8. Revillon A., Leroux D., *Reactive and Functional Polymers*, 1995, 26, 105.
9. S. Akbar, E Beyou, P Cassagnau, P Chaumont, F D'agoto, C Boisson., *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* 2011, 49, 957.
10. E Beyou, S Akbar, P Chaumont, P Cassagnau, "Polymer Nanocomposites based on functionalised Multiwalled Carbon NanoTubes : a particular attention to polyolefin based materials" in "Recent Progress in Carbon Nanotube Research", 2012 edited by Dr. Satoru Suzuki.

CM-04-1074

Apport de la modélisation à un procédé de dépôt dans une cavité de géométrie complexe : traitement de la surface interne de flacons par MOCVD d'alumine

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-1074

P.L. Etchepare ¹, H. Vergnes ², D. Samélor ¹, C. Brasme ³, B. Caussat ², C. Vahlas ¹.

¹Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) - Toulouse (France), ²Laboratoire de Génie Chimique (LGC) - Toulouse (France), ³SGD - Mers-Les-Bains (France).

Des matériaux de géométrie de plus en plus complexe nécessitent d'être revêtus d'une couche mince pour améliorer leurs propriétés de surface. Le cahier des charges impose souvent le dépôt d'un film d'épaisseur homogène, suffisamment élevée pour assurer la propriété recherchée sans compromettre l'adhérence du revêtement. Etant donné le nombre important de paramètres expérimentaux, la modélisation permet une optimisation efficace du procédé en offrant une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques existants à l'intérieur du corps creux.

Cette communication concerne l'utilisation d'un modèle numérique permettant de simuler un réacteur CVD de dépôt d'alumine à partir du tri-isopropoxyde d'aluminium (TIA) sur la surface interne d'un flacon en utilisant le code de CFD (Computational Fluid Dynamics) FLUENT. Le modèle permet de prédire les profils locaux de vitesse d'écoulement, de température et de concentration du gaz dans l'enceinte réactionnelle, ainsi que les vitesses locales de dépôt, sur la base d'une loi cinétique hétérogène apparente de décomposition du TIA en alumine [2]. La comparaison avec les profils d'épaisseur expérimentaux a permis de valider le modèle et a conduit à une meilleure compréhension de l'origine des inhomogénéités en épaisseur du revêtement le long de la surface interne du flacon.

Cette étude met également en évidence les difficultés de la modélisation d'un dépôt sur la surface interne d'une cavité : un même orifice pour l'entrée et la sortie de la phase réactive, créant une zone à forts gradients (pression, vitesse d'écoulement, concentration du

gaz, ...), particulièrement sensible à la finesse du maillage, et des mécanismes convectifs marqués, liés à l'impact du jet de phase gazeuse entrante.

[1] Vergnes, H.; Samélor, D.; Gleizes, A.N.; Vahlas, C.; Causat, B. *Chem. Vap. Dep.* **2011**, *17*, 181-185.

CM-04-1112

LE PM-IRRAS : ETUDE DE LA PASSIVATION DE SURFACES D'ALUMINIUM POUR L'INDUSTRIE DU GAZ

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-1112

R. Ngongang ¹, X. Carrier ², E. Marceau ², C.M. Pradier ², C. Méthivier ², J.L. Blanc ¹, M. Carré ¹.

¹Air Liquide - Jouy-En-Josas (France), ²LRS-UPMC - Ivry Sur Seine (France).

Les alliages d'aluminium sont largement utilisés dans divers secteurs industriels. Dans le cas particulier de l'industrie du gaz, ils sont utilisés pour la fabrication des bouteilles de conditionnement de gaz. Compte tenu de la réactivité de certains composés gazeux stockés dans les bouteilles sous pression, il est important de caractériser les états de surface interne des bouteilles.

Parmi les différentes techniques de caractérisation des surfaces et de leur réactivité, le PM-IRRAS¹ présente de nombreux avantages. Cette technique se caractérise par une haute sensibilité. Elle est appropriée pour l'analyse des monocouches et molécules adsorbées et apporte des informations qualitative et semi-quantitative. D'autre part, les bases de données d'attribution de bandes infrarouges sont bien renseignées. Cela facilite le traitement de données et l'obtention d'informations. De part le couplage de la polarisation et de la modulation du signal incident, il est donc possible de mener des observations dans différents environnements en temps réels (in-situ) et d'acquérir rapidement des informations exploitables. Par ailleurs, il est important de s'assurer de la stabilité du système d'analyse. Dans le cas d'une étude sous une atmosphère gazeuse, la notion de mise en œuvre des gaz est importante. Cela passe par la purification du gaz, une étanchéité du montage, une bonne qualité des équipements (tubes...).

Air Liquide en collaboration avec le Laboratoire de Réactivité de Surface, a mené des études sur un procédé breveté de passivation des bouteilles avec du silane (SiH₄). Les bandes PM-IRRAS Si-O et Si-H révèlent la passivation (figure 1).

Le PM IRRAS apparait donc comme un outil efficace pour la caractérisation des surfaces d'un point de vue fonctionnel avec une mise en œuvre relativement aisée.

1. W.G. Golden, K. Kunitatsu, H. Seki, J. Phys. Chem. 88 (1984) 1275

KN-04-1126

Protection du bois avec des matériaux en couches minces

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#KN-04-1126

V. Mirela Simona.

FPIInnovations - Quebec (Canada).

Le matériau bois possède des propriétés mécaniques, esthétiques et environnementales qui ont lui assurer une place de choix parmi les matériaux utilisés dans la construction. Malgré ces nombreux avantages, le bois est un matériau vivant, biodégradable qui est vulnérable aux dégradations de nature mécaniques, biologiques, ou photochimiques. Pour cette raison, le bois doit être protégé par un revêtement. Le traitement de surface du bois par plasma représente une alternative aux revêtements traditionnels. Cette technologie peut servir à l'industrie du bois d'améliorer les propriétés de surface du bois. Dans ce projet, l'approche d'un système multicouche produit par plasma qui réagit comme barrière est basée sur une combinaison de propriétés des couches d'oxydes et polymère dans une structure multicouche, qui répondent aux plusieurs fonctions, p.e. absorption sélective de la lumière et protection mécanique, transparence optique et barrière aux vapeurs. Dans ce projet la fabrication des couches minces pour le bois a été réalisés par des dépôts CVD (Chemical Vapor Deposition) et des dépôts PVD (Physical Vapor Deposition). Dans la fabrication des couches minces polymères par CVD, des précurseurs en phase gazeuse ont été utilisés : C_2H_6 , C_3F_8 , C_2F_4 , et SiH_4 dilué en argon. La méthode PVD par la pulvérisation magnétron a été utilisée pour la fabrication des couches minces de TiO_2 et ZnO . Les couches minces ont été caractérisées pour la composition chimique, la vitesse de dépôt, l'absorbance dans le domaine UV-VIS et pour la hydrophobicité par l'angle de contact à l'eau. La couche mince de TiO_2 a montré une absorption maximale dans le domaine UVB tandis que la couche ZnO a montré une absorption maximale dans le domaine UVA ainsi que UVB. Les traitements avec C_2H_6 seul et SiH_4 dilué en argon avec C_2H_6 ont générés des couches minces hydrophobes, tandis que le traitement avec C_3F_8 a produit une surface superhydrophobe. Dans le cas du C_3F_8 , les valeurs des angles de contact obtenus ont été souvent plus grandes de 150° . Des systèmes multicouches ont été testés par le vieillissement accéléré avec un cycle d'exposition extérieure. Certains systèmes multicouches ont montrés un changement total de la couleur plus faible que le bois non-traités.

Le projet a démontré la faisabilité des systèmes multicouches et leur potentiel dans la protection efficace du matériau bois. Les connaissances acquises sur les couches minces fabriquées par des traitements sous vide seront transposés dans le développement de systèmes de protection en couches minces par des traitements à la pression atmosphérique.

CM-04-1134

Synthèse de silices mésot structurées dopées par des pyrazolones et par des acides organophosphorés : Application à la récupération de Cu(II) et de Zn(II)

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-1134

H. Miloudi.

Université d'Oran-Algérie - Oran (Algérie).

La synthèse de silices hybrides organiques inorganiques dopées par des ligands acides (Pyrazolones et acides phosphorés : HPBI, HPMSP et DEHPA) a été réalisée. Les différents matériaux ont été caractérisés par DRX, FTIR, Adsorption d'azote à 77 K, MEB, MET et ATG-ATD. La quantité du ligand piégé dans les silices dopées est déterminée par UV-Visible et par analyses thermiques.

Les résultats d'analyse montrent que les matériaux ont une structure lamellaire avec une surface spécifique variant de 480 à 650 m²/g et un espace interfoliaire de 38 Å. La quantité du ligand piégé varie de 0,44 à 0,53 mmol/g.

Les silices ainsi préparées ont été utilisées pour la récupération du cuivre et du zinc dans un milieu sulfate [Na⁺, H⁺-SO₄²⁻]. Plus de 0,44 mmol de Cu(II) a été extrait par gramme de silice dopée par HPMSP.

CM-04-1138

Effet de recuit sur les propriétés structurelles, optiques et électriques de films minces de ZnO élaborés par spin-coating.

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-1138

M. Maache ¹, A. Chala ², T. Devers ³.

¹université de Djelfa - Djelfa (Algérie), ²université de Biskra - Biskra (Algérie), ³CRMD université d'Orléans - Chartres (France).

Des films minces de ZnO ont été préparés sur des substrats de verre par le procédé Sol-Gel type spin coating. Tous les films ont été préparés à partir d'un sol d'une concentration de 0,3 mol/l en Zn et ils ont été préchauffés à 250 °C. Des films uniformes et adhérents ont été obtenus. Les effets de recuit sur les propriétés structurelles et opto-électriques ont été étudiés. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que les films sont cristallins et constitués d'une seule phase avec la structure wurtzite de ZnO, préférentiellement orientés selon l'axe c. Avec l'augmentation de la température de recuit la cristallinité s'améliore et les tailles des cristallites des films augmentent, ce qui est en accord avec les mesures AFM. Les images TEM obtenues ont montré que les films sont composés de nanocristaux de ZnO. Les mesures de transmittance optique indiquent que les films de ZnO sont transparents (≥85%). La bande interdite a été évaluée 3,4-3,51 eV. Les films de ZnO recuit à 500 °C présentent la meilleur cristallinité, la haute transmittance et la plus faible résistivité. Par conséquent, elle semble être la température optimale pour obtenir un film de ZnO de bonnes propriétés. La corrélation entre les différentes propriétés de films de ZnO est également discutée.

Références:

- [1] L. Znaidi, Materials Science and Engineering B 174 (2010) 18–30.
- [2] Y. Jun-Feng, Z. Li-Li, Z. Zhi-Yong, Chin.Phys.Lett. 25- 6 (2008) 2253
- [3] M.H. Habibi , M.K. Sardashti, Journal of Nanomaterials Hindawi Publishing Corporation (2008) 5 pages.
- [4] J.-H. Lee, K.-H. Ko, B.-O. Park, Journal of Crystal Growth 247 (2003) 119–125

CM-04-1199

Fonctionnalisation surfacique de poudre de carbone pour greffer des nanoparticules métalliques par plasma

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-1199

M. Laurent-Brocq¹, L. Perrière¹, N. Job², J.J. Pireaux³.

¹Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est, UMR 7182, CNRS - UPE - Thiais (France), ²Laboratoire de Génie Chimique - Génie Catalytique, Université de Liège - Liège (Belgique), ³Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique, Université de Namur - Namur (Belgique).

Les piles à combustible, en particulier à électrolyte polymère solide (PEM), sont des moyens de conversion d'énergie prometteurs. Un des principaux défis pour leur commercialisation est la réduction de leur coût, par exemple en diminuant la quantité de platine utilisée dans le catalyseur tout en conservant les mêmes propriétés catalytiques. Pour cela, la dispersion de particules de Pt doit être nanométrique, dense et homogène. La durabilité des catalyseurs, qui dépend, entre autre, de la résistance à la coalescence des nanoparticules, est également un point critique.

Une nouvelle méthode de traitement par plasma, qui a l'avantage d'être simple, rapide et en une seule étape, a récemment été développée pour greffer des nanoparticules métalliques sur divers supports pulvérulents [1]. Elle a ici été appliquée pour synthétiser le catalyseur des piles PEM, c'est-à-dire pour déposer des nanoparticules de platine sur du noir de carbone.

Tout d'abord, le noir de carbone seul a été traité par un plasma. Ensuite le précurseur organo-métallique a été ajouté. Plusieurs méthodes de mélange des réactifs, différents gaz (O₂ ou Ar) et puissances pour le plasma ont été testés. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X et microscopie électronique à transmission avec analyse d'images (voir fig). Les résultats montrent que, pour former une dispersion fine, dense et homogène de nanoparticules de Pt, il est nécessaire de fonctionnaliser la surface du noir de carbone et décomposer l'organo-métallique. Les variables de synthèse testées influencent ces deux aspects [2].

Pour finir, les catalyseurs ont été traités thermiquement et simultanément caractérisés par DRX in-situ. Cette technique fournit des informations sur la durabilité du catalyseur ainsi que sur les interactions entre le substrat et les nanoparticules.

Références

[1] J.-J Pireaux, F. Reniers, J. Guillot, M. Gulas, N. Claessens, A. Batan, A. Mansour. Patent WO/2012/028695 (2010)

[2] Laurent-Brocq, M., N. Job, D. Eskenazi and J. J. Pireaux (2014). *Applied Catalysis B-Environmental* 147: 453-463

CM-04-1216

Fonctionnalisation de la surface de phosphates de calcium apatitiques par des molécules de silanes : influence de la nature du support

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-1216

A. Michelot ¹, S. Sarda ², C. Audin ³, E. Deydier ³, C. Rey ², E. Manoury ³, R. Poli ³

¹CNRS LCC, CIRIMAT INPT-CNRS-UPS, Université de Toulouse - Toulouse (France), ²CIRIMAT INPT-CNRS-UPS, Université de Toulouse - Toulouse (France), ³CNRS LCC - Toulouse (France).

Les phosphates de calcium apatitiques (ou apatites) constituent la partie minérale des tissus calcifiés et possèdent une grande capacité d'adsorption de petites molécules et d'échange ionique du à leur réactivité de surface. Aussi les propriétés de surface des apatites ont donné lieu à diverses applications dans le domaine des biomatériaux [1], mais également en chromatographie ou comme supports en catalyse hétérogène [2]. En catalyse supportée, la fonctionnalisation de supports solides, essentiellement des silices, se fait généralement par l'immobilisation en surface de molécules de silanes, tels que les trialkoxysilanes de structure chimique $(OR)_3SiR'$ avec R' un groupement alkyl et OR un groupement alkoxy hydrolysable.

Ainsi, l'objectif de ce travail est d'explorer de nouveaux supports, en fonctionnalisant la surface de phosphates de calcium apatitiques par greffage de molécules de silanes pour des applications de catalyse hétérogène, et d'étudier l'influence de la nature du support apatitique sur les propriétés de greffage. Deux supports apatitiques ont été synthétisés : une hydroxyapatite stoechiométrique et une apatite nanocristalline. Le silane utilisé est le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Les supports avant et après silanisation dans le toluène ont été caractérisés par diverses techniques (DRX, FTIR, Raman, RMN du solide, analyses chimiques).

Les résultats obtenus ont mis en évidence la présence de molécules de silane à la surface des particules d'apatites. La surface spécifique des poudres mais également la nature de leur surface influencent la quantité de silane en surface ainsi que les mécanismes d'association : polymérisation, greffage covalent et/ou réticulation (formation d'un réseau 2D). L'analyse

spectroscopique des supports après silanisation a mis en évidence les groupements mis en jeu dans ces réactions à leur surface. Ainsi le contrôle de la nature et des propriétés de surface du support apatitique permet de contrôler leur mécanisme de fonctionnalisation.

1. Al-Kattan, A., et al., Medical Potentialities of Biomimetic Apatites through Adsorption, Ionic Substitution, and Mineral/Organic Associations: Three Illustrative Examples. *Advanced Engineering Materials*, 2010. 12(7): p. B224-B233.
2. Smahi, A., et al., Potassium fluoride doped fluorapatite and hydroxyapatite as new catalysts in organic synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 2003. 250(1): p. 151-159.

CM-04-1248

Nouvelle voie d'élaboration de polymères métallisables par bains electroless

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-1248

S. Simon, A. Atli, P. Lourdin.

ECAM Lyon - Lyon (France).

Les travaux présentés concernent le développement de polymères métallisables par bains electroless dans lesquels les sites nécessaires à la métallisation du substrat sont générés *in situ* via un précurseur métallique incorporé dans le polymère fondu. Plus concrètement, lors de la mise en œuvre, un complexe métallique est réduit à son degré d'oxydation 0 de manière à révéler le métal, permettant alors d'initier le dépôt electroless et favoriser son accroche à la surface du polymère.

Sur le marché actuel, seule une référence est aujourd'hui adaptée au procédé de métallisation par bains electroless. Grâce à cette nouvelle voie d'élaboration, la gamme accessible de références se trouve ainsi élargie, la méthode s'appliquant pour l'instant à tous les polyesters et plusieurs charges métalliques ayant pu être incorporées (précurseurs Cu, Ni, Pd). Un développement à d'autres couples polymère-charge est de plus envisagé.

La technique d'élaboration est également novatrice de par sa voie de mise en œuvre, le polymère n'étant pas directement chargé par les particules métalliques, mais par un complexe métallique, facilitant ainsi sa manipulation ainsi que sa dispersion dans la matrice organique. Les teneurs en charges métalliques incorporées dans le polymère sont faibles (< 1% massique) et sont un compromis entre pouvoir catalytique du métal et conservation des propriétés intrinsèques du polymère seul. Enfin, de par le choix de la charge incorporée et la simplification du procédé, les coûts sont fortement diminués en comparaison des techniques existantes [1-3].

Les cinétiques de dépôt sur des mélanges à matrice LCP (Liquid Crystal Polymer) et pour différentes charges incorporées sont présentées sur la figure joint.

[1] M. Charbonnier. Surface and Coatings Technology 200 (2006) 5478.

[2] A. Fares Karam. Brevet FR 2 840 761-A1. 2002.

[3] M. Charbonnier. Thin Solid Films 515 (2006) 1623.

AF-04-1287

UN TUBE (InTerconnection sous UHV de chamBres d'Élaboration et de caractérisation) POUR LA CROISSANCE MULTI-MATÉRIAUX ET LA CARACTÉRISATION MULTI-TECHNIQUES SOUS ULTRA VIDE

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-1287

M. Jullien, S. Mangin, D. Pierre.

Institut Jean Lamour - Vandoeuvre Les Nancy (France).

Le tube est un outil unique qui combine un large éventail de techniques de dépôts de couches minces, d'analyses physico-chimiques et de techniques de traitement post-dépôt, le tout relié sous ultravide (UHV).

Dans un contexte où la physique fondamentale, ainsi que la fonctionnalité des dispositifs, ne sont plus dictés seulement par les propriétés de matériaux massifs, mais également par les propriétés de surface et d'interface, les matériaux doivent être synthétisés, contrôlés et caractérisés dans un environnement ultra-vide, afin d'éviter diverses contaminations.

Le tube est une «pipeline» linéaire sous ultra vide où les échantillons sont transportés à l'aide de trois wagons monorail motorisés et automatisés sur lesquels il est possible de charger jusqu'à 12 porte-échantillons. Par le biais de cannes de transfert, les portes-échantillons de deux pouces (ou plaquettes de type omicron) peuvent être transférés du wagon vers et depuis les différentes enceintes.

De cette manière, 10 chambres de croissance (MBE, PVD, PLD et ALD) sont connectées à 8 chambres d'analyse où des caractérisations structurales et physico-chimiques peuvent être réalisées (XPS, ellipsométrie, AFM, SAM...). Ainsi, des films synthétisés peuvent être transportés à partir des chambres de croissance vers l'une ou l'autre des chambres d'analyse dans un environnement ultra vide de 10^{-10} Torr. Ce qui permet une protection optimale à l'oxydation ou à d'autres modifications liées à l'atmosphère.

Diverses couches minces nécessitant des procédés de dépôts différents peuvent être synthétisées afin de créer des échantillons multi-matériaux à l'échelle atomique.

Le tube est composé de 2 entités UHV, l'une de 40 mètres dans un hall scientifique et l'autre de 30 mètres dans un hall de partenariat industriel permettant d'allier des projets fondamentaux et appliqués dans des domaines interdisciplinaires avec une approche multi-matériaux et multi-analyse.

En conclusion, cet outil ne donne pas seulement accès à une plate-forme articulée autour d'enceintes de synthèse et de caractérisation de couches minces, mais il permettra également le développement des hautes qualifications et compétences dans le domaine de la croissance et de la caractérisation de couches minces. Le tube sera un lieu où des experts universitaires, industriels ainsi que des étudiants se rencontreront, discuteront et apprendront les uns des autres.

KN-04-1303

Défaut de peau d'orange sur surfaces polymère peintes, Quantification du niveau de perception et causes possibles

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#KN-04-1303

B. Monasse ¹, E. Darque-Ceretti ², O. Eterradosi ³.

¹Ecole des mines d'Alès - Sophia-Antipolis (France), ²Mines-Paristech - Sophia-Antipolis (France), ³Ecole des mines d'Alès - Pau (France).

Le défaut de peau d'orange est un défaut très courant des peintures, surtout appliquées au pistolet. Il est visible sur les peintures brillantes sous la forme d'une ondulation aléatoire de l'image réfléchiée par la surface peinte, donnant l'aspect d'une orange. Ce défaut est attribué à une ondulation de la surface qui provoque une déviation des faisceaux réfléchis en condition spéculaire. Plusieurs échelles d'ondulation, ainsi que la couleur et la teinte, induisent une perception différente suivant la distance d'observation.

Les résultats issus de l'observation par des panels d'observateurs naïfs et experts montrent que cette perception du défaut est renforcée par des teintes froides ou achromatiques. La vision des textures et contrastes colorés donnent une base de compréhension pour ces résultats.

Une observation de la surface fournit une information très différente de celle issue de l'image réfléchiée (Fig 1a, b).

Des alignements apparaissent à la surface suivant des directions privilégiées avec une forte corrélation spatiale. Cette corrélation est difficilement expliquée par le procédé de mise en peinture ce qui remet en cause l'interprétation classique.

Une analyse par rugosimétrie optique de la surface peinte retrouve ces structures corrélées sous la forme d'alignements. Ils sont très visibles en mode intensité et retrouvés dans quelques cas en mode topographie (Fig. 1c, d)

Une analyse plus précise de l'orientation et de la périodicité montre une forte corrélation avec les lignes d'écoulement dans le procédé d'injection du polymère support de la peinture. Il semble donc que le défaut de peau d'orange révèle des irrégularités du substrat alors que la peinture est sensée les cacher. La présentation discutera diverses causes possibles de cette relation inattendue.

AF-04-1324

Altération atmosphérique du bronze campanaire

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-1324

A. Petitmangin ¹, S. Nowak ², R. Pires ³, P. Ausset ¹, Y. Cotrebil ³, I. Guillot ³.

¹Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques - Creteil (France),

²Laboratoire Interfaces Traitements Organisation et DYNAMIQUE des Systèmes - Paris (France), ³Institut de Chimie des Matériaux de Paris Est - Thiais (France).

En France, on répertorie 450 000 cloches actives, confirmant leur présence sociétale et patrimoniale. Leur teneur (22%wt Sn, 78%wt Cu) confère au bronze une structure biphasée α/δ . La phase δ a une dureté importante et une résonance élevée, propices à de bonnes propriétés sonores. Les cloches subissent une corrosion atmosphérique, anthropique voire biologique, représentative de tous les milieux. La patine dépend de l'environnement et des techniques de coulée. Des analyses ont été réalisées sur 2 cloches de 1930 «coulées en chute», exposées à 2 milieux différents. La 1^{ère} coulée par la société Cornille-Havard vient de l'église de Trélévern sous influence maritime, la 2^{de} installée dans l'église de Saint-Maur par la fonderie Blanchet a été exposée au milieu urbain. Les alliages ont des inclusions de Pb, Zn, S et une forte porosité issue d'un mauvais dégazage lors de la coulée et de micro-retassures. Les traces de Pb sont dues à la refonte de bronzes de canons enrichis en Pb.

En milieu maritime, la patine est constituée de couches alternées d'atacamite ($\text{ClCu}_2\text{H}_3\text{O}_3$) et de cuprite (Cu_2O) sur une couche interne d'oxyde d'étain (SnO_2). En milieu urbain, ces couches sont observées avec des cendres volantes issues de combustibles mal brûlés, fuel ou charbon. Le milieu transformé, en zone extérieure de l'altération présente de l'argile (surtout du quartz) combiné à l'effet environnemental. Par endroit, une corrosion préférentielle de la phase α pauvre en Sn, donc moins noble, est observée. Autour des pores, l'altération de δ , riche en Sn, domine. Ces altérations ont été comparées aux 1^{ères} expériences menées dans la Chambre d'Interaction Matériau-Environnement du LISA (CIME). L'altération urbaine à court terme reproduite sur des bronzes sains, révèle la présence de sulfures de cuivre et d'étain (Cu_2S et SnS).

Fig MEB a) Cendre volante-milieu urbain b) Atacamite-milieu marin

CM-04-1330

L'analyse sur site des Objets et Matériaux du Patrimoine

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-1330

P. Colombar.

Sorbonne Universités, UPMC Paris 6, MONARIS umr8233 CNRS - Paris (France).

La diminution en taille de nombreux instruments de mesure permet leur usage hors du laboratoire. Leurs performances restent inférieures à celles des dispositifs fixes et des procédures et modélisations adaptées doivent être mises au point. Nous présentons ici le bilan de près de 15 ans d'analyses non-destructives hors du laboratoire par microspectroscopie Raman (mR), spectroscopie Infrarouge (IR) et fluorescence X (pXRF) concernant une grande variété d'objets et de matériaux (peintures rupestres, peintures sur bois, laques, céramiques, verres, vitraux, bronzes, pierres, ...) dans des conditions pouvant être difficiles (peintures rupestres en haute montagne, vitraux en place, sites archéologiques). L'analyse non-destructive sur site permet d'étudier des objets jamais analysés du fait de leur grande valeur et/ou fragilité et ainsi d'apporter des contributions importantes à l'histoire de l'art et des techniques (usage du lapis lazuli), de distinguer entre productions originales et restaurations non-documentées (Sainte-Chapelle), d'identifier des faux voire des copies ou des attributions erronées mais aussi de mieux comprendre les techniques de fabrication et l'état de conservation. L'usage des instruments portables doit rapidement s'étendre dans beaucoup d'autres domaines.

CM-04-1339

Fonctionnalisation Covalente et Non-Covalente des Nanotubes de Carbone par Phthalocyanines: Etudes Couplées EELS Résolus-Spatialement et Spectroscopie Raman

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-1339

R. Arenal ¹, L. Alvarez ², S. Campidelli ³, R. Le Parc ², J.L. Bantignies ².

¹Laboratorio de Microscopias Avanzadas (LMA), Instituto de Nanociencia de Aragon (INA), Universidad de Zaragoza - Zaragoza (Espagne), ²Laboratoire Charles Coulomb, Université Montpellier II – CNRS - Montpellier (France), ³CEA Saclay, IRAMIS, SPCSI, Laboratoire de Chimie des Surfaces et Interfaces - Gif-Sur-Yvette (France).

La surface d'un nanotube (NT) gouverne ses propriétés chimiques, parmi celles-ci la possibilité d'encapsuler ou greffer des molécules ayant pour but de modifier les propriétés opto-électroniques du NT [1-2]. Dans ce sens les phthalocyanines sont de très bons candidats car ces molécules possèdent des propriétés électriques et optiques très remarquables qui feraient un système hybride très intéressant avec les C-NT [3]. L'un des points clés pour l'étude de ces systèmes passe par leur caractérisation à l'échelle locale. Cela nécessite des mesures de précision, combinant une haute résolution spatiale et une haute sensibilité spectroscopique. Nous avons donc développé des études EELS résolus spatialement, Fig. 1, que nous avons combinées à des études par spectroscopie Raman. Cela nous a permis de détecter et d'identifier les molécules dans des C-NT [4].

Ces études ont été financées par le projet ESTEEM2 (I3-UE, 312483).

[1] P. Ayala, R. Arenal et al, Rev. Mod. Phys. (2010).

[2] L. Alvarez et al, J. Phys. Chem. C (2011).

[3] H. Imahori et al, Acc. Chem. Res. (2009).

[4] R. Arenal et al, submitted.

Fig. 1. (a) Image HRTEM d'un C-NT contenant une nanostructure à l'intérieur et qui est également recouvert d'une gaine. (b)-(c) Images HAADF-HRSTEM acquises sur un autre NT contenant des molécules. Un spectre-image (SPIM) EELS a été enregistré dans le grand rectangle blanc (c). Dans chacune des 5 différentes régions marquées dans l'image, 12 spectres EELS ont été sélectionnés du SPIM. Ces 5 spectres EELS somme sont montrés dans (d). Le seuil C-K est visible dans les 5 spectres, tandis que le N-K est uniquement visible dans les spectres (iv)-(v) qui ont été acquis dans les régions où les molécules de phthalocyanine sont confinées à l'intérieur du NT. (e) Structures fines près du seuil N-K permettant d'identifier la configuration du N et donc confirmer la nature de ces molécules.

AF-04-1344

Behavior of synthesized and commercial polymeric membranes in dialysis and photo-electrodialysis processes with bivalent cations

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-1344

O. Arous, S. Bensaadi, N. Nasrallah, M. Amara, H. Kerdjoudj, M. Trari.

USTHB - Alger (Algérie).

The polymer inclusion membranes (PIM) have emerged as a new technique for the ions selective separation. In this work, we develop a novel class of membrane for the separation of M^{2+} ions (= Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+}) coupled with the photo-electrochemistry. The membrane is polymerized from cellulose triacetate (CTA) and other polymers (PVP, PEI or PEG) with tri-ethyl hexyl phosphate (TEHP) incorporated in the membrane as plasticizer. The cellulose plasticized membranes are characterized by the Fourier transform infrared. The photoelectron-dialysis is performed under visible light. The M^{2+} transport across combined PIM with photo-electrode $FeAl_2O_4$ has shown significant ions transport efficiency. The spinel oxide semi conductor $FeAl_2O_4$ prepared from nitrates decomposition is synthesized by chemical route; it absorbs over the whole solar spectrum and exhibits a chemical stability over a fair pH range in addition to being low cost.

CM-04-1357

Caractérisations colorimétriques de surfaces gonio-apparentes

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-1357

R. Charrière ¹, G. Lacaille ¹, M.P. Pedferri ², J. Faucheu ¹, D. Delafosse ¹.

¹Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, SMS EMSE, CNRS: UMR5307, LGF: Laboratoire Georges Friedel, 158 cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne, France - Saint-Étienne (France), ²Department of Chemistry, Materials and Chemical Engineering “Giulio Natta” Politecnico di Milano, via Mancinelli 7, 20131 Milano, Italy - Milan (Italie).

Les surfaces gonio-apparentes, caractérisées par d'importantes variations de leur aspect visuel en fonction des directions d'éclairage ou d'observation, sont de plus en plus utilisées dans l'industrie pour des raisons esthétiques. L'hôtel Marqués de Riscal d'Elciego en Espagne, par exemple, est recouvert de plaques de titane oxydées par anodisation, lui conférant un aspect coloré changeant en fonction de la position du soleil.

Nous présentons ici des caractérisations des variations de couleur d'échantillons gonio-apparents en titane anodisé. Les couleurs de ce matériau ont déjà été caractérisées [1], mais, à notre connaissance, aucune étude de leurs variations avec les conditions d'éclairage et d'observation n'a été reportée jusqu'à présent. L'influence sur ces variations de l'état de surface, de l'épaisseur de la couche d'oxyde et du matériau de base a été étudiée.

Les couleurs des différents échantillons sont représentées dans le diagramme de chromaticité CIE 1931. Leurs coordonnées chromatiques sont déduites de mesures de la fonction de distribution de réflectance bidirectionnelle (BRDF) spectrale, effectuées sur un banc optique de grande sensibilité angulaire [2], permettant ainsi de caractériser des échantillons très spéculaires (voir figure 1). Une vérification de la pertinence des couleurs mesurées a été effectuée par comparaison à des photos calibrées colorimétriquement.

Ces travaux ouvrent la voie vers le contrôle du rendu visuel des matériaux gonio-apparents, qui à l'heure actuelle sont difficiles à caractériser du point de vue perceptif, contrairement aux matériaux lambertiens, pour lesquels le formalisme du rendu couleur développé par la Commission Internationale de l'Eclairage est bien adapté.

[1] M. V. Diamanti et al, Color Res. Appl., vol. 33, no 3, pp. 221–228, 2008

[2] N. Matsapey et al, Meas. Sci. Technol., vol. 24, no 6, p. 065901, 2013

AF-04-1367

Dépôt de films minces de SiC_xN_y:H par CVD assistée par plasma ECR – Effet de la puissance micro-onde et du flux de H₂

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-1367

A. Thouvenin, A. Ahmad, R. Hugon, L. De Poucques, D. Genève, P. Miska, M. Belmahi.

Univ de Lorraine - Nancy (France).

Les films minces de SiC_xN_y:H trouvent des applications dans de nombreux domaines et notamment dans ceux de couches très dures, de la micro-électronique et de l'énergie photovoltaïque. La structure et la composition de tels matériaux soulèvent des interrogations complexes car elles dépendent du choix de la technique d'élaboration et de ses paramètres. Le silane (SiH₄) est le précurseur gazeux généralement utilisé pour le dépôt de carbonitrures de silicium par CVD, mais il est explosif et demande la mise en place de lourdes mesures de sécurité. Nous utilisons le HMDSN (hexaméthylidisilazane) comme précurseur car il n'est pas dangereux et a l'avantage de contenir des atomes de Si, C et N. Des études antérieures réalisées par plasma micro-onde à haute pression (25 mbar) ont montré la versatilité du HMDSN et la possibilité d'ajuster la composition des films ainsi que leurs constantes optiques et leurs propriétés électroniques [1-3].

Afin d'étudier l'influence de la pression et du mode d'excitation sur la nature des films obtenus, nous présentons ici des études sur des films de SiC_xN_y:H déposés par CVD assistée par plasma de à la résonance cyclotronique électronique (ECR) avec différents mélanges gazeux dont Ar/HMDSN et H₂/Ar/HMDSN. Le dispositif expérimental est composé de 4 antennes ECR qui couplent une excitation micro-onde pouvant aller jusque 800 W (à 2,45 GHz) à un champ magnétique de 875 G à une pression totale de 5,0.10⁻³ mbar. Dans cette étude nous présentons l'effet de la puissance micro-onde injectée et le taux d'hydrogène sur la composition des films et leur structure. La caractérisation des films s'appuie sur la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), des mesures d'ellipsométrie spectroscopique, la microscopie électronique et la spectroscopie X de photoélectrons (XPS). La caractérisation du plasma se fait par spectroscopie d'émission optique (OES). Le but est d'accéder aux mécanismes de dépôt en étudiant à la fois les couches minces et les plasmas de dépôt.

[1] Bulou, S et al. Thin Solid Films, 245(2011):520

[2] Bulou, S et al. Surface and Coatings Technology, 208(2012):46

[3] Belmahi, M. Plasma Processes and Polymers, (2014) DOI: 10.1002/ppap.201300166

Adresse: Université de Lorraine, Institut Jean Lamour CNRS UMR 7198, Département CP2S,
Faculté des Sciences et Technologies, B.P. 70239, Bd des Aiguillettes, F-54506 Vandoeuvre-
lès-Nancy, France

CM-04-1368

Influence de l'injection d'hydrogène sur les films minces de SiC_xN_y:H déposés par PVD magnétron

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-1368

A. Ahmad, A. Thouvenin, R. Hugon, L. De Poucques, D. Genève, M. Belmahi.

Univ de Lorraine - Nancy (France).

Les Films minces de carbonitride de silicium hydrogénés (SiC_xN_y:H) sont des matériaux très intéressants, ils combinent des propriétés diverses ajustables en fonction de la composition chimique telles que les caractéristiques mécaniques ou/et optiques. Dans des travaux antérieurs, Bulou et al [1-3] ont étudié le dépôt des films minces SiC_xN_y: H assistés par un plasma micro-onde en phase vapeur (MPACVD) dans le mélange gazeux H₂/N₂/Ar/HMDSN, et ont obtenu de larges variations des paramètres optiques allant de films de type SiC : H à SiN : H.

Dans cette étude, les films minces de SiC_xN_y : H sont déposés dans un procédé PVD en utilisant une source RF de pulvérisation magnétron avec deux cibles différentes, SiC avec le mélange Ar/N₂/CH₄ et Si avec le mélange Ar/H₂/N₂/CH₄. Le plasma de dépôt est caractérisé par spectroscopie optique d'émission et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Le but de ce travail est de contrôler la phase plasma de dépôt et de corrélérer ces résultats aux propriétés des films, puis comparer aux résultats obtenus en MPACVD. Dans cette étude, nous présenterons les résultats de l'effet de l'injection d'hydrogène sur la composition du plasma et des films. En outre, les films déposés sont analysés par spectroscopie de photoélectrons X, microscopie électronique à balayage MEB et spectroscopie FTIR. Les indices de réfraction des films de SiC_xN_y : H sont mesurés par ellipsométrie.

Deux techniques différentes sont utilisées pour contrôler in Situ le dépôt, la réflectométrie interférentielle (RI) et la spectroscopie FTIR. Les premiers résultats obtenus nous ont permis d'estimer en temps réel la vitesse et l'épaisseur (RI) et de suivre l'évolution et la composition du film déposé (FTIR). Ces deux techniques nous permettent d'assurer une bonne reproductibilité des traitements et d'isoler les différents points de fonctionnement du réacteur afin d'optimiser le procédé.

[1] S. Bulou, L. Le Brizoual, P. Miska, L. de Poucques, J. Bougdira, M. Belmahi, *Surface & coatings technology* (2012) 208, 46.

[2] S. Bulou, L. Le Brizoual, P. Miska, L. de Poucques, R. Hugon, M. Belmahi, J. Bougdira, *Thin Solid Films* (2011), 520, 245.

[3] Belmahi, M. *Plasma Processes and Polymers*, (2014) DOI: 10.1002/ppap.201300166

Adresse: Université de Lorraine, Institut Jean Lamour CNRS UMR 7198, Département CP2S, Faculté des Sciences et Technologies, B.P. 70239, Bd des Aiguillettes, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France

CM-04-1384

Identification et diagnostic non destructif des substances organiques naturelles du patrimoine : traitement multivarié des signatures Raman et infrarouge

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-1384

L. Bellot-Gurlet ¹, C. Daher ², C. Paris ³.

¹Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6, MONARIS "de la Molécule aux Nano-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies", UMR 8233, UPMC-CNRS Paris, France, ludovic.bellot-gurlet@upmc.fr - Paris (France), ²Centre de Recherche sur la Conservation des Collections (CRCC) USR3224 CNRS-MCC-MNHN, Muséum National d'Histoire Naturelle, 36 rue Geoffroy Saint-Hilaire, CP 21, 75005 - Paris (France), ³Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6, MONARIS "de la Molécule aux Nano-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies", UMR 8233, UPMC-CNRS Paris, France - Paris (France).

Les substances organiques naturelles exploitées par l'homme constituent un précieux témoignage de leurs stratégies d'exploitation, de leurs réseaux d'échanges et des techniques les mettant en œuvre dans de nombreux objets anciens. L'étude de la chimie de ces matériaux peut apporter de nombreuses informations sur leur nature exacte et les éventuelles technologies employées pour les utiliser (transformations, mélanges), mais aussi identifier leurs mécanismes d'altération pour les conserver ou renseigner leur état original. Des alternatives ou préalables aux techniques séparatives classiquement utilisées peuvent être offerts par l'exploitation des potentialités des spectroscopies vibrationnelles.

Un corpus de substances diversifiées : colles animales (protéines), huiles (triglycérides), gommes (polysaccharides) et résines d'origines géographiques variées (terpènes) a été étudié. Les mesures par spectroscopie Raman sont effectuées avec une excitation à 1064 nm (FT-Raman), et les analyses en absorption infrarouge sont réalisées par contact sur l'échantillon en mode micro ATR (Attenuated Total Reflection) ou sans contact en mode réflectance spéculaire.

La discrimination de matériaux aux signatures vibrationnelles proches nécessite des procédures spécifiques. Une méthodologie basée sur la décomposition spectrale du massif d'élongation des liaisons CH et analyse des paramètres extraits par composantes principales

(ACP) est proposée. Cette approche souligne la possibilité de différencier les substances, parfois jusqu'à l'identification de l'origine géographique des résines.

Au-delà, l'utilisation de régressions linéaires multiples (MLR) a montré la possibilité d'évaluer de façon non-invasive les proportions des constituants d'une préparation, comme pour les huiles et résines des vernis.

References:

Daher C. et Bellot-Gurlet L. (2013) Non-destructive characterization of archaeological resins: seeking alteration criteria through vibrational signatures, *Analytical Methods*, **5**, 6583-6591.

Daher C., Bellot-Gurlet L., Le Hô A.-S., Paris C. et Regert M. (2013) Advanced discriminating criteria for natural organic substances of Cultural Heritage interest: Spectral decomposition and multivariate analyses of FT-Raman and FT-IR signatures, *Talanta*, **115**, 540-547.

Daher C., Pimenta V., Bellot-Gurlet L. (2014) Towards a non-invasive quantitative analysis of the organic components in museum objects varnishes by vibrational spectroscopies: methodological approach, *Talanta*, accepted.

CM-04-1391

Variabilité des couleurs de bétons contenant des pigments hybrides naturels Maya

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-1391

N. Volle ¹, J. Alaterre ², A. Burr ³, A.M. Chaze ⁴, E. Darque-Ceretti ³, F. Giulieri ¹, B. Monasse ³, M. Horgnies ⁵.

¹PIGM'Azur - Nice (France), ²Mines-ParisTech, CEMEF (UMR CNRS 7635) / Lafarge Centre de Recherche - Sophia Antipolis / St Quentin Fallavier (France), ³Mines-ParisTech, CEMEF (UMR CNRS 7635) - Sophia Antipolis (France), ⁴Université Nice-Sophia Antipolis, LPMC (UMR CNRS 7336) - Nice (France), ⁵Lafarge Centre de Recherche - St Quentin Fallavier (France).

Les nouvelles politiques de développement durable, liées aux préoccupations environnementales croissantes, impliquent la production de matériaux de plus en plus respectueux de l'environnement et si possible issus de la nature.

L'innovation éco-technologique est ainsi devenue un challenge important dans l'industrie des bétons. Utiliser des charges naturelles provenant de la biomasse ou de matériaux biocompatibles devient un enjeu majeur pour le futur. Cependant, des obstacles subsistent tels que la fabrication d'une palette variée de charges colorantes d'origine naturelle, compatibles chimiquement (et durablement) avec le milieu cimentaire des bétons.

Le béton est un matériau faiblement chromatique, dont la « couleur » perçue par l'œil varie sur une échelle de gris, allant du blanc au gris foncé selon le ciment utilisé. L'obtention d'un béton aux couleurs vives et variées, passe nécessairement par l'ajout de pigments [1], soit dans la masse soit sous forme de revêtement extérieur de type peinture. Ces solutions, fonctionnelles et couramment utilisées, présentent cependant des inconvénients d'ordre environnemental, qui pourraient être amoindris par l'utilisation d'une nouvelle gamme de pigments hybrides naturels de type « Maya ».

Ces pigments sont composés d'une argile, la sépiolite, et de molécules colorantes organiques. Ils possèdent les propriétés intrinsèques de chaque constituant plus les propriétés apportées par interactions entre ces constituants. Ces pigments sont sans éléments traces métalliques (ETM), antibactériens et ils renforcent l'adhérence sur de nombreux supports [2,3]. De plus, il y a un effet synergique entre l'argile et la molécule incorporée : la molécule devient plus résistante aux agressions externes et la structure de l'argile est plus stable en température [4].

Cette étude a pour vocation d'identifier et de caractériser les modifications de l'état de surface du béton et la durabilité de la couleur induite par ces pigments. Nous présenterons des bétons à base de ciment gris et blanc colorés avec ces pigments. L'analyse colorielle ainsi que la stabilité aux UV de ces bétons seront discutées.

[1] E. Gueit. Thèse de doctorat : Coloration superficielle du béton, Mines ParisTech (2012)

[2] N. Volle et al. Composites Science and Technology. 71 (2011) 1685 – 1691

[3] N. Volle et al. Materials Chemistry and Physics. 134 (2012) 417– 424

[4] S. Ovarlez et al. Microporous Mesoporous Materials. 142 (2011) 371 – 380

CM-04-1444

Nouveaux matériaux à base de silicones fonctionnels

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-1444

M. Feder.

Bluestar Silicones - St.fons (France).

Dans la famille des polymères et des matériaux de synthèse, les produits à base de silicones représentent une classe à part du fait de leurs propriétés caractéristiques alliant très basse Tg, faible tension superficielle, haute tenue thermique et résistance au feu, innocuité, adhérence et anti-adhérence.

Cette combinaison de performances en fait un matériau de choix pour de nombreuses applications et des marchés très variés, notamment celui de la construction (joints d'étanchéité), le secteur des transports, de l'aéronautique, de l'électroménager et des panneaux photovoltaïques (colles), le médical (par ex les cathéters), et la confection de supports anti-adhérents (papiers pour support d'étiquettes autocollantes, ou pour la cuisson alimentaire).

Notre communication se concentrera sur leurs applications dans le domaine des revêtements pour les textiles techniques, pour lequel de nouveaux matériaux ont été développés ces dernières années afin d'apporter de nouvelles fonctionnalités, en plus de celles plus classiques d'hydrofugation durable (Advantex®), d'antiglis (bas autoporteurs, et bas de contention), ou de protection thermique (airbags) :

- apport de possibilités de collage et d'étanchéité, pour l'assemblage,
- réduction du coefficient de friction, et propriétés d'antisalissure,
- propriétés d'amortissement (gels) et d'adhérence instantanée et modulable (tack).

Ces nouvelles technologies vont permettre d'élargir le champ d'application de ces matériaux notamment dans le domaine du médical, des produits pour la construction, ainsi que pour la confection de textiles de protection ou fonctionnels.

CM-04-1459

Propriétés mécaniques de films hybrides PMMA-nanotubes de carbone : les bénéfices de la modification de surface par la voie diazonium combinée à une polymérisation contrôlée

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-1459

F. Mammeri ¹, J. Teyssandier ¹, E. Le Bourhis ², M.M. Chehimi ¹.

¹ITODYS / Université Paris Diderot - Paris (France), ²Institut P' / Université de Poitiers - Poitiers (France).

Les nanotubes de carbone (NTC) présentent des propriétés mécaniques exceptionnelles et sont, de ce fait, extrêmement prometteurs pour des applications en science des matériaux et notamment comme renfort de polymères. Néanmoins, leur manipulation reste assez complexe car la nature graphitique et hydrophobe de leur surface les rend difficilement dispersables dans les solvants et monomères organiques courants ou dans des polymères. En revanche, la fonctionnalisation des NTC par modification chimique de leur surface par des groupements fonctionnels (réactifs ou pas) peut permettre de les intégrer dans des systèmes organiques, inorganiques ou biologiques.

Plusieurs nanocomposites constitués de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et de nanotubes de carbone ont été préparés ; leurs propriétés mécaniques ainsi que la dispersion des NTC au sein de la matrice polymère ont été étudiées. Pour cela, nous nous sommes concentrés sur l'influence de la chimie effectuée sur les parois latérales des NTC par une voie de chimie douce basée sur l'utilisation de sels d'aryldiazonium afin de générer des fonctions COOH réactives pour enfin introduire des groupements méthacrylate de taille variable.

Nous avons ainsi greffé soit de simples groupes méthacrylate par le greffage du méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS) soit des macromolécules, sous la forme de brosses de PMMA générées par polymérisation radicalaire par transfert d'atome directement initiée à partir de la surface des NTC (SI-ATRP). Les nanotubes de carbone, natifs et modifiés ont été caractérisés par spectroscopies XPS et Raman avant d'être introduits dans une matrice de PMMA préalablement synthétisé. Des films minces hybrides ont ensuite été préparés par spin-coating.

La dureté et le module élastique de tous les hybrides ont été mesurés par nanoindentation. Les propriétés mécaniques des hybrides préparés par la combinaison des procédés voie-diazonium / SI-ATRP sont plus élevées que pour les autres hybrides, suggérant une meilleure dispersion des nanocharges carbonées. En effet, les enchevêtrements des brosses de polymères greffées à la surface des NTC avec les macromolécules du PMMA préformé entraînent une diminution du volume libre et par conséquent de la mobilité des chaînes, favorisant ainsi une augmentation des propriétés mécaniques des hybrides.

CM-04-1469

Adsorption et réactivité de phosphates et de ribose sur des surfaces minérales – Chimie prébiotique des nucléotides

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-1469

T. Georgelin ¹, M. Akouche ¹, M. Jaber ¹, M.C. Maurel ², Y. Millot ³, J.F. Lambert ³.

¹Laboratoire de Réactivité de Surface - Ivry-sur-Seine (France), ²ISyEB - Paris (France),

³Laboratoire de Réactivité de Surface - Paris (France).

Les nucléotides et plus largement l'ADN et l'ARN, jouent un rôle fondamental dans le métabolisme anabolique et sont considérés comme des molécules de haute énergie libre. Dans l'hypothèse du monde d'ARN, leur synthèse pose un problème majeur de chimie en ce sens que leur formation est thermodynamiquement impossible en solution aqueuse. Même si le modèle du monde d'ARN permet d'expliquer les étapes ultérieures de l'évolution métabolique, il reste à résoudre le problème de l'apparition des nucléosides mais aussi de leur phosphorylation. Depuis les années 1950 et les travaux de Bernal, le rôle des surfaces minérales sur la synthèse prébiotique de biopolymères a été mis en évidence, principalement sur la condensation peptidique [1, 2] ou sur la synthèse de polyphosphates. Au-delà de cette preuve de concept, il reste encore beaucoup de questions à soulever, principalement sur les interactions molécules/surfaces et les mécanismes, à l'échelle moléculaire, de condensation.

Dans ce contexte, notre travail a pour objectif d'identifier l'influence de surfaces minérales (silice, argiles) sur la phosphorylation et la stabilisation de ribofuranose. Nos résultats ont montré que ces différentes surfaces étaient capables de promouvoir et de catalyser très nettement la formation de la liaison phosphate suite à une activation thermique, mimant un processus de déshydratation [3]. En parallèle, l'adsorption de D-ribose, molécule instable en solution, a été réalisée sur différentes surfaces. Nos résultats préliminaires en RMN du solide et en FTIR ont montré une forte stabilisation du ribose, principalement la silice. La réactivité thermique de la molécule adsorbée, la nature des polymorphes immobilisés et la phosphorylation de cette molécule ont été étudiées.

[1] J.-F. Lambert, *Orig. Life and Evol. Biosph.* 38(3), 211-242 (2008).

[2] M. Jaber, J. Spadavecchia, H. Bazzi, T. Georgelin, F. Costa-Torro, J.-F. Lambert, *Amino Acids*, 45(2), 403-406

[3] T. Georgelin, M. Jaber, T. Onfroy, A.A. Hargrove, F. Costa-Torro, J.-F. Lambert, *J. Phys. Chem. C*, 117(24), 12579-12590 (2013)

CM-04-1515

Modèle expérimental et théorique de la surface des composites polymères

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-1515

T. Duguet, C. Bessagnet, M. Aufray, J. Esvan, C. Charvillat, C. Lacaze-Dufaure.

CIRIMAT, CNRS-Univ. Toulouse - Toulouse (France).

Notre groupe a une activité partenariale importante dans le domaine du traitement de surface de pièces composites pour le spatial. Les traitements confèrent des propriétés fonctionnelles telles que la conductivité électrique, l'écrantage électromagnétique, ou des propriétés de réflectivité optique. La durabilité des pièces (cyclage thermique en orbite, vibrations lors du lancement) est subordonnée à l'adhérence film/substrat, ce qui implique aussi de développer des interfaces robustes.

Nos travaux ont été concrétisés par des brevets et la création d'un laboratoire commun avec une société partenaire. Cependant, notre méthode et les méthodes de traitement de surface disponibles dans la littérature sont issues d'études empiriques, et l'on trouve difficilement un traitement généralisable et/ou transférable. D'un point de vue général, nous devons augmenter notre connaissance de la réactivité chimique de la surface, des réactions chimiques hétérogènes lors du dépôt, de la germination-croissance, ou encore des mécanismes d'adhésion. Dans un premier temps, nous avons l'ambition de développer une méthodologie qui permettra de modéliser la surface des matériaux polymères, et notamment des polymères thermodurcissables de la famille des poly-époxydes.

Afin de lever le verrou posé par le désordre structural, nous présentons une étude expérimentale et théorique originale. La méthodologie consiste à synthétiser des surfaces propres, homogènes chimiquement, et sans défaut, à l'échelle nanométrique, et à comparer les résultats de caractérisation à ceux de calculs ab initio réalisés sur un réseau de macromolécules modèle. Le protocole de synthèse du poly-époxy modèle est validé par des caractérisations DSC, FTIR, AFM, et XPS, montrant que la rugosité ($R_a < 1 \text{ nm}$) et la densité de défauts ($0,21 \mu\text{m}^{-2}$) sont très faibles, et que la surface est homogène. Les résultats obtenus par calcul ab initio permettent de juger de l'adéquation entre surface modèle et structure déterminée expérimentalement. Cette connaissance approfondie des propriétés de surface du poly-époxyde modèle permettra à terme de générer une surface pour étudier l'adsorption d'espèces atomiques et moléculaires. Nous avons débuté la cartographie de l'énergie d'adsorption d'atomes métalliques, qui devra être comparée à la densité de germination lorsqu'un film mince de métal (< 1 monocouche) est formé.

CM-04-1590

Nanotubes de carbone biparois : évaluation quantitative de leur purification, compétition entre purification et dégradation, utilisation du remplissage pour évaluer leur ouverture.

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-1590

P. Lonchambon, T. Bortolamiol, P. Lukanov, A.M. Galibert, B. Soula, L. Datas, E. Flahaut.

Institut Carnot CIRIMAT, UMR CNRS 5085, Université de Toulouse 31062 - Toulouse (France).

Quelle que soit la méthode de synthèse des nanotubes de carbone (NTC), leur pureté initiale est souvent insuffisante et nécessite le plus souvent des traitements ultérieurs afin d'éliminer soit des résidus catalytiques (métaux, support oxyde), soit d'autres impuretés carbonées qui se forment simultanément (carbone désorganisé). Ces traitements sont le plus souvent réalisés en milieu liquide, grâce à des acides oxydants ou des combinaisons d'oxydants en milieu acide. Dans tous les cas, une compétition entre purification et dégradation par oxydation a lieu, conduisant à l'endommagement des extrémités des NTC puis des parois. Dans la plupart des cas, ces traitements génèrent aussi nombre de fragments carbonés carboxylés qui finissent par se redéposer sur les NTC (et qui peuvent être éliminés par un lavage par une solution basique). Cet endommagement conduit généralement à l'ouverture des NTC, surtout lorsque leur nombre de parois est faible. Dans ces travaux, nous présentons une comparaison quantitative de différentes méthodes de purification des NTC, ainsi que leurs effets respectifs sur les résidus catalytiques et / ou les impuretés carbonées. L'effet d'ouverture des NTC est mis en évidence par microscopie électronique à transmission haute résolution mais aussi de manière indirecte par leur remplissage en solution par du nitrate d'uranyle.

Référence : T. Bortolamiol, P. Lukanov, A.-M. Galibert, B. Soula, L. Datas, P. Lonchambon, E. Flahaut, Carbon, soumis

Figure : Observation en MET-HR de NTC biparois remplis en solution par du nitrate d'uranyle.

AF-04-1602

Influence de la structure de groupements carboxy greffés à la surface d'électrodes de carbone sérigraphiées sur la détection du plomb

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-1602

S. Bouden ¹, A. Chausse ¹, N. Bellakhal ², C. Vautrin-UI ².

¹LAMBE - Evry (France), ²LCAE - Tunis (Tunisie).

Le greffage par réduction de sels de diazonium est une méthode puissante et simple permettant de fonctionnaliser de très nombreuses surfaces conductrices ou semi-conductrices par greffage de nanocouches porteuses d'une grande variété de fonctions organiques [1].

Le choix de sels de diazonium, porteurs de fonctions carboxyliques et présentant ainsi des propriétés complexantes vis-à-vis des cations métalliques permet d'élaborer des électrodes fonctionnalisées qui peuvent être utilisées pour la détection de polluants métalliques à l'état de trace dans l'environnement [2-3].

Afin de permettre l'analyse des cations métalliques toxiques, le choix des électrodes de travail porte sur des électrodes de carbone sérigraphiées permettant ainsi l'obtention d'un grand nombre d'électrodes à faible coût avec une bonne répétabilité et une bonne reproductibilité.

L'objectif de l'étude présentée est de déterminer l'influence de la structure du sel de diazonium précurseur de l'électro-greffage des électrodes de carbone sérigraphiées, sur leurs performances analytiques.

Les groupements carboxyliques, portés par les sels de diazonium, diffèrent par leur nombre, leur caractère aromatique, aliphatique ou oléfinique ou par leur position sur le noyau aromatique.

Lors des travaux présentés, une comparaison de la sensibilité et de la sélectivité des différentes électrodes fonctionnalisées, vis-à-vis de la détection électrochimique de Pb(II), sera effectuée et corrélée à la structure des sels concernés.

- [1] A. Chaussé, M.Chehimi, N. Karsi, J.Pinson, F. Podvorica and C. Vautrin-UI, The electrochemical reduction of diazonium salts on iron electrodes: The formation of covalently bonded organic layers and their effect on corrosion. *chem. Mater.* 14 (2002) 392-400.
- [2] S. Betelu, C. Vautrin-UI, and A. Chaussé, Novel 4-carboxyphenyl-graphted screen-printed electrode for trace Cu (II) determination. *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 383-386.
- [3] S. Bouden, A. Chaussé, S. Dorbes, O. El Tall, N. Bellakhal, M. Dachraoui and C. Vautrin-UI, Trace lead analysis based on carbon-screen-printed-electrodes modified via 4-carboxy-phenyl diazonium salt electroreduction. *Talanta*, 106 (2013) 414-421.

AF-04-1605

PMMA/PMMA-G-CLOISITE: INTEREST OF MASTERBATCH TECHNIQUE TO ENHANCE THE THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLY(METHYL METHACRYLATE)

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-1605

D. Lerari ¹, A. Benaboura ².

¹CRAPC - Alger (Algérie), ²USTHB - Alger (Algérie).

Exfoliated nanocomposites are prepared by dispersion of poly(methyl methacrylate) (PMMA) grafted montmorillonite nano-hybrids used as masterbatches in PMMA matrix.

The PMMA-grafted clay nano-hybrids with high inorganic content are synthesized by atom transfer radical polymerization of MMA between silicate layers organomodified by alkylammonium bearing a halide function.

These highly filled PMMA nano-hybrides (~30wt% in inorganics) are dispersed as masterbatches in commercial PMMA by melt blending (1-3). PMMA nanocomposites-based masterbatch containing 3wt% of inorganics are accordingly prepared. For sake of comparison the direct blend PMMA/organomodified clay is also prepared. The clay dispersion is examined by Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) and transmission electron microscopy (TEM). The thermal properties are studied by TGA and discussed both as a function of the clay dispersion and of the matrix /clay interaction (4, 5).

AF-04-1639

The electrical and capacitive characterisation of heterojunction of n-ZnO/p-Si deposited by spray pyrolysis and DC reactive sputtering

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-1639

N. Zebbar ¹, M.S. Aida ², A. Boughelout ³, M. Kechouane ¹.

¹Enseignant, chercheur - Alger (Algérie), ²Enseignant, chercheur - Constantine (Algérie),
³Etudiant - Alger (Algérie).

The aim of this work is to study the behavior of heterojunction based on n-ZnO/p-Si deposited by chemical and physical techniques of deposition.

The first technique is the spray pyrolysis, we used the non aqueous spray solution of zinc acetate ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$); the molarity and temperature of deposition were fixed at 0.1 M and 350°C respectively. The other heterojunction were elaborated by DC reactive sputtering with the ambient gas ($Ar+O_2$) held at a constant total pressure of 0.7 mbar at 100 °C, this samples have undergone the thermal annealing at 300°C for 1 hour under vacuum ($2 \cdot 10^{-5}$ mbar).

The current-voltage (J-V-T) characteristics of all heterojunction exhibit non linear and rectifying characteristics with relatively small current leakage in the reverse direction. These characteristics revealed that the forward current was limited by a trap assisted multi-step tunneling (MTCE) in lower bias region ($0.3 < V < 0.5$) [1, 2].

The activation energy determined from the saturation current and the junction built-in potential determined from C-V characteristics were respectively 0.22 eV and 1.87 V for samples deposited by spray pyrolysis and they are respectively 0.14 eV and 2.6 V for samples deposited by DC reactive sputtering. This approach results that other teams have found [3, 4].

In the reverse bias and at the lower frequencies, the apparitions of pick of capacitance indicate that the samples elaborated by CVD technique, presented a height density of states at the interface between ZnO and Si substrate.

KN-04-1648

Modifications de surfaces de transducteurs électrochimiques à base de carbone nanostructuré : nanotubes et nanowalls

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#KN-04-1648

C. Thobie ¹, P.Y. Tessier ², C. Delacôte ¹, A. Djouadi ², M. Boujtita ¹.

¹CEISAM - Nantes (France), ²IMN - Nantes (France).

L'intégration de matériaux à base de carbone nanostructuré est importante pour le développement de nouvelles générations de biocapteurs basés sur des réactions de transfert direct d'électrons (TDE) plus performantes en termes de sensibilité et sélectivité. Dans ce contexte, nous avons exploré la possibilité de combiner des procédés de synthèse par plasmas froids et des procédés de fonctionnalisation de surface par des systèmes de biorecognition. Les objectifs immédiats et intermédiaires sont (i) d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes de réaction de TDE entre les nanostructures et les molécules biologiques (ii) d'étendre les résultats à d'autres applications telles que les immunocapteurs et les capteurs d'ADN.

Nous avons montré qu'il est possible de synthétiser des nanotubes de carbone directement sur une couche mince de carbone amorphe par des procédés plasmas froids [1,2]. Le procédé de synthèse développé est compatible avec les techniques de fabrication des composants utilisées en microélectronique et microtechnologie sur substrat silicium ce qui permet d'envisager l'intégration de telles électrodes dans des puces de silicium pour des applications biocapteurs. Le recours à ce procédé d'intégration des nanotubes limite les contaminations parasites possibles lors d'un greffage classique des nanotubes par voie chimique, de plus il est possible d'y contrôler leur densité. La caractérisation électrochimique a montré un bon contact ohmique entre les nanotubes et le film de carbone amorphe, et une bonne réactivité électrochimique. Les résultats obtenus après fonctionnalisation de la surface de l'électrode par une couche de biorecognition, ont montré un établissement d'un mécanisme de transfert direct d'électron avec une augmentation significative de la sensibilité des mesures [3].

1- Luais, E., Boujtita, M., Gohier, A., Tailleur, A., Casimirius, S., Djouadi, M.A., Granier, A., Tessier, P.Y.(2009) Applied Physics Letters, 95 (1), art. no. 014104,

2- Luais, E., Boujtita, M., Gohier, A., Tailleur, A., Casimirius, S., Djouadi, M.A., Granier, A., Tessier, P.Y.(2008) Nanotechnology, 19 (43), art. no. 435502,

3- Luais, E., Thobie-Gautier, C., Tailleur, A., Djouadi, M.-A., Granier, A., Tessier, P.Y.,

Debarnot, D., Poncin-Epaillard, F., Boujtita, M. (2010) *Electrochimica Acta*, 55 (27), pp. 7916-7922.

CM-04-1664

Importance de la réactivité de surface d'oxydes métalliques en photocatalyse

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-1664

C. Chaneac.

UPMC-CNRS - Paris (France).

F. Dufour, T. Saison, M.A. Lavergne, O. Durupthy, S. Cassaignon, C. Chanéac*

Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, CNRS, Collège de France, UMR 7574, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, F-75005, Paris, France

Par absorption de la lumière solaire ou artificielle, un photocatalyseur peut dégrader des molécules organiques pouvant aller jusqu'à leur minéralisation en dioxyde de carbone et en eau. Ce procédé de dégradation qui s'inscrit dans une démarche de développement durable, a fait naître de nombreuses applications dans les domaines de la dépollution de l'eau et de l'air et également pour l'élaboration de matériaux autonettoyants. Le dioxyde de titane est le photocatalyseur le plus industrialisé de nos jours grâce à son fort pouvoir oxydant sous irradiation, sa stabilité chimique et thermique, sa non toxicité et son faible coût. Cependant TiO_2 n'absorbe que dans le domaine de l'ultraviolet, ainsi seulement une faible partie du spectre solaire (4%) est exploitée et son utilisation pour des applications en intérieur n'est pas possible. Parmi les photocatalyseurs actifs dans le domaine du visible, les oxydes mixtes de bismuth occupent une place importante et semblent prometteurs. Toutefois, qu'il s'agisse des oxydes de titane ou de bismuth, la disparité des résultats publiés montre que les mécanismes mis en jeu sont plus complexes qu'ils n'y paraissent. L'efficacité du matériau ne se limite pas à sa structure cristalline et il est nécessaire d'explorer plus finement les propriétés physico-chimiques de surface en lien avec la morphologie du matériau.

Les travaux que nous avons menés se sont focalisés sur la relation entre l'acidité de surface des matériaux et leurs propriétés photocatalytiques. Les propriétés de surface, discutées en termes d'acidité de Lewis et de Bronsted, de BiVO_4 et Bi_2WO_6 ont été comparées à celles de particules de TiO_2 de morphologie très différentes. Nous avons également comparé l'efficacité de ces photocatalyseurs et leur aptitude à générer des radicaux hydroxyles et superoxydes.

L'ensemble de ce travail a permis de déterminer les potentialités et les limitations de ces photocatalyseurs et de montrer la part très importante du processus de photosensibilisation lors de la dégradation de certains polluants.

Saison T., Gras P., Chemin N., Chanéac C., et al. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 22656-22666

M. Ali Ahmad, B. Prelot, F. Dufour, O. Durupthy, et al., *J. Phys. Chem. C*, 117 2013 pp 4459–4469

CM-04-1669

Reactivity to hydrogen of silicon in silicene sheets

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#CM-04-1669

D. Beato-Medina, E. Salomon, G. Le Lay, T. Angot.

Aix-Marseille Université, CNRS, PIIM UMR 7345 - Marseille (France).

For practical applications, it is important to investigate the reactivity of silicene towards gases, and more specifically hydrogen. Indeed, hydrogenation may lead to Si-H bonds formation and thus modify the properties of silicene. There are actually several theoretical papers dealing with hydrogen interaction but no experimental study [1-4]. Depending on the degree of hydrogenation of silicene, it was calculated that the gap could be modified and controlled. In addition, hydrogenating silicene offers the possibility of synthesizing silicane, the silicon analog of graphane, a new material that might overcome some limitations of silicon for optoelectronic applications [2,5]. Within this context, we have examined the interaction between silicene and atomic hydrogen by high-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS), low-energy electron diffraction (LEED) and scanning tunneling microscopy (STM). In this way, we have studied in detail the hydrogen chemisorption and conformation on silicene at room temperature, from the very first steps of adsorption up to hydrogen saturation. From these observations, we will discuss on the possible mechanisms that would lead to a silicene to silicane transformation.

[1]: L. C. Lew Yan Voon et al., Appl. Phys. Lett. 97,163114 (2010)

[2]: M. Houssa et al., Appl. Phys. Lett. 98, 223107 (2011)

[3]: J. C. Garcia et al., J. Phys. Chem. C 115, 13242 (2011)

[4]: Y. Ding et al., Appl. Phys. Lett. 100, 083102 (2012)

[5]: L. B. Drissi et al., J. Phys. : Condens. Matter 24, 485502 (2012)

AF-04-1676

EFFECT OF TEMPERATURE ON TERPENIC COMPOUNDS RETENTION IN CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-1676

A. Touabet, S. Bouzouane.

USTHB-Fac. Chimie - Alger (Algérie).

The use of capillary gas chromatography as a powerful separation technique in the analysis of complex mixtures such as natural products, both from a qualitative and quantitative standpoint, has proved to be unvaluable. However, in spite of the high resolution capability of fused silica capillary columns, the analysis of essential oils often shows coelution of some terpenic compounds which share certain similarities, regardless of their structural diversity.

This work describes the retention behaviour on two fused silica capillary columns of two series of common monoterpenic components, the first one including fourteen aliphatic and cyclic hydrocarbons and the second fifteen oxygenated terpenoids. Retention indices of the studied solutes were calculated using a numerical interpolation method in isothermal conditions in the range 60°-120°C for the first series and 90°-160°C for the second one. Most solutes show regular slightly increasing curves with different slopes, which means that the elution order depends on the experimental temperature programme. On the other hand, retention indices greatly depend on the molecular structure as they increase in the order tricyclic, bicyclic, monocyclic and aliphatic skeleton, but also on the position of unsaturated bonds.

In the case of oxygenated compounds, a similar correlation is observed between retention index increments and molecular structure, the influence of functional groups being less important. For all the studied solutes, retention indices are higher on the polar column which allowed a better separation. Nevertheless, for some interesting couples, a higher resolution is obtained on the non-polar column over all the studied temperature range. The elution order of the studied terpenic components was compared to that observed for some essential oils separated in programmed temperature conditions.

KN-04-1745

Variété d'applications des films de type a-SiC(NO):H élaborés par PACVD d'organosiliciés

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#KN-04-1745

L. Thomas.

PROMES/CNRS-UPVD - Perpignan (France).

Les films minces de la famille a-SiC(NO):H déposés par PACVD à partir d'organosiliciés sont depuis quelques années utilisés par la communauté pour de très nombreuses applications. Elaborés par couplage entre des excitations plasma allant des basses (qq kHz) aux très hautes fréquences (microondes), et des organosiliciés à liaisons fonctionnelles variées (TMS, TEOS, HMDSO, HMDSN... dilués ou non dans des gaz réactifs), leur compositions peut varier de structures oxydes (SiO(C):H), à carbures (SiC:H), à nitrures (SiN:H-like), à carbonitrures (a-SiCN:H).

Selon les conditions d'élaboration, on peut leur conférer : i) des faibles ou de hauts indices optiques, ii) des propriétés d'isolation électriques pour la microélectronique, iii) une excellente tenue thermomécanique sous fortes charges, iv) des propriétés tribologiques pour l'économie d'énergie dans l'automobile ou l'aéronautique, v) des propriétés antireflet et de passivation pour le photovoltaïque à base de silicium cristallin, vi) ou plus récemment des caractéristiques de sélectivité spectrale pour la conversion thermodynamique de l'énergie solaire lorsque utilisés comme matrice dans des systèmes céramiques/métaux.

Nous illustrerons, aux travers de quelques exemples marquant, justifiés à partir de corrélations entre plasma/composition des films/propriétés fonctionnelles, le potentiel de cette famille de matériaux en couches minces dont la croissance, contrôlée par les paramètres plasma (mode d'excitation du plasma, chimie des espèces neutres créés dans la décharge, effet du bombardement ionique [structuration, sélectivité de pulvérisation], température de surface), donne lieu à une grande adaptabilité des fonctions.

KN-04-1746

Caractérisation structurale et microstructurale de matériaux mal cristallisés par analyse de la fonction de distribution de paires.

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#KN-04-1746

C. Taviot-Guého.

UMR 6296 - Aubière (France).

L'étude de la structure locale des matériaux est importante pour la compréhension de leurs propriétés physico-chimiques car celles-ci sont très souvent directement liées à des interactions à courte ou moyenne distance. Des mesures en diffraction et diffusion des rayons X haute résolution, enregistrées à grand Q, permettent d'aborder de manière précise la description structurale et la microstructure de matériaux mal cristallisés notamment via l'analyse de la fonction de distribution de paires (PDF).

Historiquement, l'analyse de la fonction de distribution de paires a été utilisée pour caractériser l'ordre local dans les composés amorphes à partir de données de diffraction aux grands angles. Dans les années 1990, des applications ont commencé à apparaître pour les solides cristallisés pour lesquels une structure locale différente de la structure moyenne joue un rôle important pour la compréhension des propriétés physiques. Plus récemment, l'analyse PDF a connu de nouveau développement grâce à l'intérêt qu'elle présente pour l'étude des nano-composés, également parce qu'il est possible de mener ces mesures en laboratoire sur des diffractomètre équipés de détecteurs qui concilient haute énergie et haute résolution.

La fonction de distribution de paires représente en quelque sorte un histogramme des distances interatomiques dans un composé, indépendamment de son état cristallin ou amorphe et ceci dans une grande gamme d'échelles allant de l'ordre local (quelques Å) à la structure à moyenne portée (quelques dizaines de nm).

Dans cet exposé, seront passés en revue des résultats obtenus récemment sur la caractérisation structurale et microstructurale de matériaux mal cristallisés par analyse de la fonction de distribution de paires.

KN-04-1748

Contribution de l'analyse ToF-SIMS à l'étude à haute sensibilité du transfert contenant vers contenu pour des emballages plastiques dans le domaine pharmaceutique

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#KN-04-1748

C. Pouech, C. Bordes, P. Lantéri, C. Cren, D. Léonard.

UMR 5280 ISA - Villeurbanne (France).

Un intérêt croissant pour les matières plastiques a été constaté au cours de ces dernières années. Cet engouement peut notamment s'expliquer par le fait que les matériaux polymères sont considérés comme étant solides, légers, malléables, recyclables et transformables. Ces remarquables propriétés sont en particulier dues à la présence d'additifs dans la matrice polymérique. Aussi, les matières plastiques sont employées dans de nombreux domaines d'applications dont le domaine du conditionnement.

Toutefois, l'inertie d'un emballage est rarement totale. Le phénomène de migration des additifs du contenant vers le contenu doit notamment être appréhendé car la qualité, l'efficacité et la sûreté du contenu peuvent être remises en cause. Les réglementations imposent alors le nombre, la nature, et les quantités maximales des additifs à incorporer dans le matériau polymère utilisé. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés aux additifs autorisés par la Pharmacopée Européenne dans la formulation des contenants en matériaux polymères, à quelques additifs couramment employés dans d'autres domaines d'applications, et à certains produits de dégradation des additifs les plus couramment utilisés.

La technique de spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) a alors été mise en œuvre afin d'identifier, parmi les 25 molécules étudiées, les additifs présents en extrême surface des matériaux polymères. La démarche d'identification des additifs à la surface des polymères a alors consisté à attribuer à chaque molécule de l'étude, grâce à l'utilisation d'outils statistiques et d'outil d'aide à la décision, une empreinte moléculaire qui lui est caractéristique. Cette démarche d'identification a alors été appliquée à 6 contenants en matériaux polymères, et a permis d'identifier différents additifs à la surface de chaque matériau. Aussi, afin de répondre au challenge analytique d'identification des transferts entre contenant et contenu de manière optimale, nous avons également comparé les additifs identifiés à la surface des 6 matériaux polymères par la technique ToF-SIMS avec ceux qui ont

été détectés dans les solutions aqueuses ayant été mises en contact dans différentes conditions avec les matériaux polymères (solutions analysées par SPE-UHPLC-MS/MS). Finalement, nous avons été en mesure de mettre en évidence, pour chaque matériau polymère étudié, le phénomène de migration des additifs depuis la surface des matériaux polymères vers les solutions aqueuses.

AF-04-1783

STUDY OF THE FORMATION AND STABILITY OF A MODEL CATALYST ON MgO

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#AF-04-1783

F. Baara, A. Chemam.

Département de physique - Annaba (Algérie).

STUDY OF THE FORMATION AND STABILITY OF A MODEL CATALYST ON MgO

F.Baara¹ , A.Chemam^{2*}

¹ Badji Mokhtar Annaba University, Faculty of Sciences, LESIMS, BP 12-23000-Annaba-Algeria.

² Preparatory School for Science and technology ,BP 218 -23000-Annaba-Algeria

* corresponding author: a.chemam@epst-annaba.dz

Abstract: We performed the calculations and recounts the various parameters related to the first quantitative study on the nucleation and growth of a model catalyst dispersed Pd / MgO (100).

The formation of small particles of palladium by vacuum deposition of epitaxial layers of MgO, prepared in situ, has been studied by transmission electron microscopy and electron diffraction at high energy.

The experimental results are interpreted according to the theory of random nucleation.

From this theory, the experimenters get the energy of adsorption and diffusion of palladium on MgO (100). In this study, we were able to vary the average size D of particles 8-35 Å , density n of 0.6 to 3.1012 cm⁻² and the covered area A of the substrate surface of 0.4 to 15 percent.

Keywords: Model Catalyst, Palladium, MgO, Random Nucleation.

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

5

Interfaces et revêtements

05 - Interfaces et revêtements

AF-05-24

évaluation de la microstructure des couches de borures réalisée sur un acier inox 316L

05 - Interfaces et revêtements

#AF-05-24

N. Messaoudi, O. Allaoui.

laboratoire de science des matériaux université de laghouat - Laghouat (Algérie).

L'acier 316L est largement utilisé dans l'industrie, à cause de leur bonne résistance à la corrosion, dans cette étude, la boruration de l'acier 316L a été appliquée en but d'augmenter la résistance à la corrosion et la résistance à l'usure, et d'étudier la cinétique de croissance des couches borurées, le milieu de boruration contient : 5% de NaBF_4 , 5% B_4C , 90% SiC ; la boruration a été effectuée dans des températures 800,850,900,950,1000°C, et des temps de 0,5;1;2;4;6;8h; ce traitement a donné une couche de borure de morphologie compact, lisse et uniforme, pour mesurer l'épaisseur de la couche une méthode mathématique basée sur le gain de masse enregistré sur les échantillons a été appliquée, les borures (Fe_2B , FeB , Cr_2B , CrB , Ni_2B , Ni_3B , NiB) formés sont identifiés par la méthode des rayons X, pour évaluer la microstructure la microscopie optique, et la microscopie électronique sont utilisées, basant sur la loi de Fick et la loi d'Arrhénius les valeurs de Q et D_0 tirées d'après les courbes sont respectivement : $213,752\text{KJ.mol}^{-1}$ et $3.207 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$.

pour les échantillons qui ont subi un traitement de longue durée et/ou haute température ils présentent un écaillage de couche superficielle, ça c'est due à la composition chimique de l'acier traité et la différence des coefficients de dilatation linéique de quelque borures et principalement due aux contraintes internes à l'interface $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$ ce qui est confirmé par la diffraction des rayons X.

NB: je peut pas vous envoyer les photos car les dimensions sont très minime.

CM-05-62

ARS based apparatus to measure roughness on steel surface subjected to tribological tests

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-62

Z. Silvestri ¹, S. Azouigui ¹, S. Bouhtiyya ¹, C. Zerrouki ², D. Spaltmann ³, A. Kovalev ³, M. Woydt ³, P. Pinot ¹.

¹LNE-CNAM - La Plaine Saint-Denis (France), ²EC3B-CNAM - Paris (France), ³BAM - Berlin (Allemagne).

There are many scientific reports available in the literature that deal with elastic light scattering measurements. The reason for this is that the investigation of the angle-resolved light scattering (ARS) distribution can provide information about the various surface structure characteristics. ARS is widely used for the measurement of important parameters in surface growth and processing, such as the root mean square relief roughness and the autocorrelation length. All scattering measurements for small roughness surfaces rely on a theory to relate the Power Spectral Density (PSD) of scattered light from the surface to a roughness value. The scattering is assumed to come from "correlated roughness" in which all the surface nano-irregularities act together compared to scattering from isolated particles.

This talk deals with development of an automatic measurement system of scattering to perform high-speed, accurate, non-contact measurements of surface roughness. This method is nondestructive, noncontact, relatively fast and low cost. Thus, roughness measurements were performed on engineered surfaces disk made of steel 100Cr6H used in gear wheels in the automotive industry, after having undergone specific tribological wear tests for achieving minimal wear. We provide a suitable technique to detect wear on this type of surface and to extract precisely the surface roughness in a fast, robust and easy way. Figure 2 (inset) shows clearly the worn surface by using the ARS device. Furthermore, quite surprisingly it appeared a very weak anisotropy in the spatial range of this setup. Figure 2 shows the PSD for sites in the worn and unworn areas. From these PSD, a significant difference of 10-12 nm was found between both areas. The PSD revealed also that the damaging process can be characterized by a critical frequency of $0.36 \mu\text{m}^{-1}$, which explains the contrast inversion in scattering maps.

CM-05-82

Réalisation de jonctions titane-aluminium par brasage laser. Caractérisation des interfaces par le procédé LASAT

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-82

P. Peyre ¹, L. Berthe ², M. Dal ², I. Tomashchuk ³, P. Sallamand ³.

¹PIMM - UMR 8006 CNRS - ARTS ET METIERSRS - Univ. de Bourgogne - Paris (France),

²PIMM - UMR 8006 CNRS - ARTS ET METIERS - Paris (France), ³ICB - UMR 6303 CNRS - Univ. de Bourgogne - Le Creusot (France).

La réalisation de transitions hétérogènes entre matériaux présentant des faibles domaines de solubilité est généralement réalisée grâce à des procédés d'assemblage en phase solide ou semi-solide afin d'éviter la formation intensive d'intermétalliques aux interfaces. Dans des conditions maîtrisées, la fusion laser du composé à plus bas point de fusion, et le mouillage réactif qui en résulte peuvent cependant entraîner la formation d'interfaces résistantes. En considérant le cas d'une transition titane – aluminium (T40 – A5756) réalisée par fusion laser Yb:YAG de l'aluminium, nous avons ainsi réalisé une étude paramétrique (Puissance laser, vitesse de scanning) permettant d'optimiser la distribution et l'épaisseur d'intermétallique $TiAl_3$ formé lors de l'interaction Ti solide / Al liquide, à travers une modification des cycles thermiques $T=f(t)$ d'interface. Une simulation numérique thermo-hydrodynamique a également été réalisée afin de valider l'approche expérimentale, suivie par un calcul diffusionnel simplifié. Dans un second temps, la caractérisation mécanique des interfaces a été réalisée sous forme d'essais de traction quasi-statiques, mais également en caractérisant expérimentalement et numériquement les contraintes seuils d'adhérence par l'utilisation d'ondes de choc-laser (procédé LASAT). Les contraintes à rupture obtenues par l'essai LASAT se sont avérées largement supérieures à celles identifiées en traction, essentiellement en raison des différences de vitesse de déformation imposées aux interfaces ($10^{-2} s^{-1}$ en traction contre $10^6 s^{-1}$ en choc-laser).

Figure 1 : variation d'épaisseur de l'intermétallique $TiAl_3$ formé entre T40 et A5756

CM-05-101

Etude du dépôt d'une couche barrière de silicium sur poudre très dense de tungstène par CVD en lit fluidisé

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-101

F. Vanni ¹, B. Caussat ², C. Ablitzer ¹, M. Brothier ¹.

¹LCU CEA Cadarache, DEN/CAD/DEC/SPUA - 13108 Saint-Paul-Lez-Durance (France),

²Université de Toulouse, LGC, ENSIACET / INP Toulouse – UMR CNRS 5503 - 31432 Toulouse Cedex 4 (France).

Dans le cadre de la mise au point de combustibles nucléaires innovants pour les réacteurs de recherche, des études portent sur la réalisation d'un dépôt à la surface de particules d'U(Mo). L'objectif est de réaliser une barrière entre les particules et la matrice dans laquelle elles seront insérées. Le silicium a été identifié comme un matériau potentiel pour cette barrière.

Dans le cadre de notre étude, une couche de silicium est déposée par le procédé de CVD (Chemical Vapor Deposition) en lit fluidisé à partir de silane SiH_4 . Le dépôt est effectué sur une poudre de tungstène ayant des caractéristiques proches de celles du combustible particulaire : un diamètre médian de 75 micromètres et une masse volumique exceptionnellement élevée de $19\,300\text{ kg/m}^3$. L'objectif de l'étude est d'optimiser les conditions opératoires du procédé de CVD en lit fluidisé, en vue de maîtriser la morphologie, l'uniformité et l'épaisseur des dépôts.

Lors d'études antérieures, notre équipe a réalisé des dépôts de silicium sur 1500 g de poudre de tungstène dans un réacteur de 3,8 cm de diamètre interne, à des températures inférieures ou égale à 610°C . Les exigences liées à la gestion de la matière nucléaire peuvent conduire à réduire cette masse de poudre, tout en conservant des conditions de fluidisation optimales. Dans ce but, un réacteur de 3 cm de diamètre a été mis au point et une masse de poudre de 740 g a été utilisée, permettant d'obtenir un lit fluidisé aussi isotherme que possible.

La communication présentera l'influence de la température moyenne du lit fluidisé, entre 610 et 645°C , et celle de la concentration d'entrée en silane, entre 0,5 et 5,2% vol. dans l'argon, sur les caractéristiques des dépôts formés pour les réacteurs de 3 cm et 3,8 cm de diamètre. Les résultats obtenus permettront d'analyser aussi l'influence du diamètre du réacteur sur le comportement du procédé.

Il apparaît que pour des conditions de fluidisation optimisées, des dépôts uniformes de silicium peuvent être obtenus sur l'ensemble de la poudre pour les deux diamètres de réacteur testés,

sans aucun phénomène de prise en masse. Des analyses par DRX, MEB et EDX montrent que la couche de silicium est pure, non poreuse, de morphologie nodulaire, majoritairement cristallisée et d'épaisseur comprise entre 120 et 1100 nm, ce qui est conforme à la cible visée.

CM-05-123

Les oxynitrures de silicium à gradient de composition: de l'alaboration par le procédé de gaz réactif pulsé à la simulation des propriétés optiques

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-123

A. Farhaoui ¹, T. Eric ¹, J. Cellier ¹, A. Bousquet ¹, M. Antoine ², S. Rafik ², C. Emmanuel ².

¹Institut de Chimie de Clermont-Ferrand - Clermont-Ferrand (France), ²Institut Pascal - Clermont-Ferrand (France).

La technologie photovoltaïque a connu un progrès remarquable ces dernières années, toutefois elle reste limitée par un rendement de photo-conversion faible et le coût de production élevé. Les propriétés optiques et électroniques des cellules doivent ainsi être optimisées afin d'améliorer leur rendement. Cette optimisation devient d'autant plus importante pour les cellules de seconde génération basées sur des couches minces.

Dans ce contexte, nous utilisons la pulvérisation radiofréquence magnétron, un procédé de dépôt par plasma peu coûteux et facilement industrialisable. Notre objectif est de former, à partir d'une seule cible, des systèmes antireflets à gradient d'indice de réfraction en se basant sur les oxynitrures de silicium ($n = 1,46$ pour l'oxyde SiO_2 et $= 2,03$ pour le nitrure Si_3N_4). Afin de contrôler ces indices, il est indispensable de maîtriser la composition de ces oxynitrures. Une des voies envisagée est la pulvérisation d'une cible de silicium pure en atmosphère $\text{Ar/O}_2/\text{N}_2$ en pulsant le débit d' O_2 . Nous avons montré que, selon les paramètres de pulse choisis, il est possible d'obtenir des SiO_xN_y de composition variant sur une large gamme et que l'on peut ainsi piloter l'indice de réfraction des dépôts. Puis, en changeant les caractéristiques des pulses du débit d' O_2 durant le dépôt, nous pouvons obtenir un gradient de composition et donc un gradient contrôlé d'indice de réfraction.

Les films déposés sont caractérisés par la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford afin de déterminer leurs compositions élémentaire et par la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier pour leurs propriétés structurales. Les propriétés optiques sont étudiées par

ellipsométrie spectroscopique et spectroscopie UV-visible. Les analyses du plasma sont effectuées par Spectroscopie d'Emission Optique résolue en temps afin d'identifier les espèces générées dans le plasma, suivre leur évolution durant le dépôt, et ainsi comprendre la cinétique réactionnelle entre le plasma et les surfaces conduisant à nos dépôts.

De plus, pour une meilleure compréhension de l'étendue physique de nos matériaux, des modèles électromagnétiques ont été développés afin non seulement de les optimiser mais aussi d'orienter l'avancement de la partie expérimentale. Les calculs ont par exemple montré que les systèmes à gradient linéaire sont les meilleurs pour minimiser les réflexions.

CM-05-220

Influence du mécanisme d'incorporation de différents types de composés carbonés au sein d'un revêtement alumine, corrélations avec le comportement tribologique.

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-220

A. Marsal ¹, F. Ansart ², V. Turq ², J.P. Bonino ², J.M. Sobrino ³, Y.M. Chen ³, J. Garcia ³.

¹Cetimat - Senlis / Toulouse (France), ²CIRIMAT - Toulouse (France), ³Cetim - Senlis (France).

L'usure des matériaux représente une des principales causes de la perte de rentabilité de l'industrie mécanique. Une des voies pour limiter l'usure consiste à appliquer un revêtement sur les pièces utilisées. Le procédé sol-gel constitue une solution alternative aux méthodes de dépôt sous vide classiquement utilisées. Dans le cadre de cette étude, il s'agit de protéger des aciers inoxydables de nuance 304L et 316L. Des premiers travaux ont permis de développer un revêtement à base d'alumine permettant de limiter l'usure [1]. L'objectif de ce travail est d'incorporer un lubrifiant carboné au sein du revêtement à matrice oxyde afin d'en réduire le coefficient de frottement. Il a déjà été démontré [2] que par décomposition thermique d'une chaîne organique il est possible d'obtenir du carbone amorphe. Plusieurs techniques d'incorporation sont développées :

- L'utilisation d'alcoxyde de silicium dans le sol où la composante organique est liée au réseau inorganique par des liaisons fortes (liaisons covalentes).

- L'utilisation d'une chaîne polymérique ajoutée au sol conduisant au piégeage de la composante organique dans le réseau inorganique et seules des liaisons faibles (hydrogène, de Van der Waals ou encore ioniques) apportent la cohésion de la structure entière.

- Enfin, par utilisation d'un sol chargé par différents types de particules solides de carbone.

Les propriétés mécaniques mesurées par nanoindentation et nanosclérométrie ainsi que les performances tribologiques sont évaluées. Ces comportements sont systématiquement corrélés avec des analyses élémentaires des xerogels et des revêtements (RMN, IR, analyses élémentaires). Elles nous permettent de déterminer le taux de conversion entre chaîne

organique et carbone amorphe pour les deux premiers systèmes et également de quantifier le pourcentage de carbone présent après traitement thermique. Ces résultats seront couplés avec des analyses élémentaires du revêtement (SDL, SIMS). De premiers résultats prometteurs montrent une réelle influence du type de carbone utilisé. Pour un revêtement issu d'un sol chargé en particules de graphite, il est mesuré une réduction du coefficient de frottement d'un facteur 4 (de 0,8 à 0,2), sans altérer le comportement anti-usure du revêtement.

[1] A. Marsal, F. Ansart, V. Turq, J.P. Bonino, J.M. Sobrino, Y.M. Chen, J. Garcia, Surf. Coat. Technol. 237 (2013) 234

[2] S. Rahoui, V. Turq, J.P. Bonino, Surf. Coat. Technol. 235 (2013) 15

CM-05-233

Amélioration de l'adhérence de revêtements métalliques sur les matériaux composites carbone-époxy par traitement plasma atmosphérique

05 - Interfaces et revêtements



#CM-05-233

N. Tournerie, H. Maillard, J.F. Coulon.

ECAM Rennes - Louis de Broglie - Bruz (France).

La réduction de consommation énergétique passe par l'allègement des structures. Dans ce but, l'utilisation de matériaux composites s'est fortement développée. Ces nouveaux usages induisent des besoins en termes de procédés, pour lesquels les propriétés d'adhésion du matériau composite sont fondamentales. Ces matériaux, d'énergie de surface modérée, présentent une tenue limitée en adhérence ; un traitement de surface est donc nécessaire pour répondre aux contraintes de mise en œuvre.

Cette étude porte sur l'effet d'un traitement par plasma atmosphérique sur les propriétés d'adhérence de films métalliques déposés sur substrat composite, mais également sur l'influence de la rugosité du substrat sur l'ancrage du dépôt et sur les effets thermiques induits par le traitement. Les matériaux étudiés sont des composites carbone-époxy de rugosité Ra

de 15 nm à 5  revêtus d'un film de 1  d'aluminium déposé par PVD.

Le traitement entraîne la formation de groupements hydrophiles C-O et C=O^[1], mis en évidence par XPS^[2]. Ils accroissent l'énergie de surface (méthode d'Owens-Wendt) jusqu'à 70 mJ.m⁻² et favorisent la formation de liaisons polymère-O-Al^[3] propices à une interaction forte entre substrat et revêtement. L'adhérence des films, mesurée par la méthode du plot collé, est significativement améliorée quelle que soit la rugosité du substrat.

L'observation des faciès de rupture montre une évolution du mode d'arrachement des plots collés. La rupture, adhésive dans le cas de composites non traités, se produit dans la résine dans le cas de composites traités. La contrainte de rupture, inférieure à celle du composite seul, indique un effet du traitement sur les propriétés de la couche interfaciale qui sera discuté.

[1] Shenton M.J. et al., J. Phys. D: App. Phys. 34 (2001) 2754

[2] Coulon, J.F. et al, App. Surf. Sci. 283 (2013) 843

[3] Bichler, C.H. et al., J. . Adh. Sci. Tech. 11 (1997) 233

CM-05-255

Etude microstructurale de revêtements WC-Co contenant différentes teneurs en Co et déposés sur acier par cladding laser

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-255

R. Rachidi ¹, B. Elkihel ¹, F. Delaunois ², V. Vitry ².

¹Equipe de Génie Industrielle, Maintenance et Production Mécanique, ENSA - Oujda (Maroc), ²Service de Métallurgie, Faculté Polytechnique, UMONS - Mons (Belgique).

Les revêtements de carbure de tungstène, déposés seul ou sous forme alliée, et qui permettent d'améliorer fortement la durée de vie des pièces sollicitées en usure et en corrosion, présentent actuellement un grand intérêt. Le procédé est caractérisé par un phénomène d'adhérence du revêtement au substrat, qui est une propriété déterminante pour la qualité du produit final. Dans cette étude, nous avons employé la technique de cladding laser pour élaborer des revêtements WC-Co sur des substrats en acier en utilisant différentes épaisseurs et teneurs en cobalt. Le but de cette étude est d'analyser l'effet de l'épaisseur de dépôt et de la teneur en Co sur la microstructure (pores, fissures, etc.), la microdureté et l'adhérence. Des sections des revêtements ainsi préparés ont été examinées pour révéler la morphologie, les phases et la microstructure en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse par diffraction des rayons X (DRX). L'étude de la région de l'interface revêtement/substrat a été réalisée par analyse dispersive en énergie (EDS). De plus, d'autres caractéristiques des revêtements telles que la microdureté ont été évaluées. Finalement, la qualité des différents revêtements est discutée et les observations microstructurales sont présentées.

CM-05-275

Caractérisation expérimentale et modélisation multi-physique du comportement mécanique de l'adhésion moléculaire du verre : Application à l'optique spatiale embarquée

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-275

N. Cocheteau ¹, M. Voisin ¹, A. Maurel-Pantel ¹, F. Lebon ¹, I. Rosu ¹, F. Mazerolle ¹, S. Ait Zaid ², I. Savin De Larclause ², Y. Salaun ³.

¹LMA - Marseille (France), ²CNES - Toulouse (France), ³Winlight - Pertuis (France).

Le collage par adhérence moléculaire est un collage basé sur la mise en contact de deux surfaces sans l'utilisation de colle ou de matériaux additionnels. Ce procédé de collage est utilisé dans de nombreuses applications, notamment dans les domaines de l'optique terrestre et spatiale. Bien qu'un prototype ait déjà passé avec succès l'environnement spatial – où les contraintes d'utilisations sont différentes de celles rencontrées sur Terre – la spatialisation de cette technologie nécessite une caractérisation plus fine du procédé ainsi qu'une amélioration de la tenue mécanique des interfaces adhérees afin de valider les normes de l'Agence spatiale Européenne. Pour répondre à cette problématique de spatialisation de la technologie, des essais mécaniques (essais de double cisaillement, de clivage et de clivage au coin) ainsi que des analyses chimiques (essais de mouillabilité et spectroscopie XPS) ont été réalisés dans le but d'étudier l'influence de certains paramètres du procédé (rugosité, humidité de l'air lors de l'adhésion, température et durée de recuit) sur la tenue mécanique et l'énergie de collage. Ces essais ont également été réalisés afin de comparer les deux matériaux étudiés : le verre de silice et le Zérodur vis-à-vis de l'adhésion. A l'issue de ces essais, les paramètres optimaux du procédé permettant de doubler la tenue mécanique des interfaces adhérees ont été déterminés. Parallèlement, une loi phénoménologique reliant l'énergie de collage aux paramètres du procédé a été développée ainsi qu'un modèle macroscopique visant à décrire l'intensité d'adhésion. Ces deux modèles une fois couplés permettent de modéliser le comportement normal de l'interface en fonction des paramètres du procédé. Enfin, ces deux lois sont implémentées dans un code éléments finis afin de simuler la propagation de la fissure lors de l'essai de clivage au coin.

AF-05-304

COMPORTEMENT A LA CORROSION ET A L'USURE DE DEPOTS EN COUCHES MINCES CrN ET CrXN (X=Mo, Zr,V) ELABORES PAR PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON RF.

05 - Interfaces et revêtements

#AF-05-304

K. Bouzid ¹, C. Nouveau ², N.E. Beliardouh ³.

¹etudiant - Annaba (Algérie), ²HDR - Cluny (France), ³HDR - Annaba (Algérie).

Les performances de dépôts de couches minces (2µm) de CrN, CrMoN, CrZrN et CrVN contre l'usure et la corrosion ont été étudiés. Les couches ont été synthétisées sur des substrats en acier 90CrMoV8 par co-pulvérisation cathodique magnétron radio fréquence. Des tests de corrosion stationnaires et non stationnaires dans un milieu agressif (solution aqueuse à 0,3% NaCl) et des tests d'usure (configuration bille/disque) ont été réalisés. Après chaque test, la surface des échantillons revêtus a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB) microanalyse X, (EDS) et par profilométrie optique. Les meilleures performances tribologiques ont été observées pour le dépôt binaire de CrN. En revanche, les couches ternaires, et plus particulièrement le dépôt de CrVN, présentent une meilleure résistance à la corrosion.

CM-05-312

Nouvelles architectures de zones interfaciales destinées à la réalisation de revêtements diamantés pour applications aéronautiques et spatiales

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-312

M. Cheviot, L. Teule-Gay, J.P. Manaud, M. Goune, A. Poulon.

ICMCB-CNRS - Pessac (France).

L'allègement des structures pour le transport pose, entre autres, la problématique de l'usinage des composites. Le challenge réside dans la conception d'outils capables de résister aux conditions spécifiques d'usinage de ces matériaux et à leur extrême abrasivité.

Une solution est de faire appel aux performances du diamant comme revêtement résistant à l'usure. Cependant, les outils usuels, en carbure de tungstène lié par du cobalt, ne peuvent être revêtus directement ; le cobalt favorisant la formation de graphite au dépend de celle du diamant. Pour y remédier, nous proposons d'isoler le revêtement diamanté du substrat en utilisant une couche intermédiaire. Le rôle de cette couche ne doit pas se limiter au seul blocage de la diffusion du cobalt vers la surface ; elle doit aussi permettre de contrôler les phénomènes de diffusion du carbone afin de favoriser la germination du diamant.

Il a été montré que le nitrure de tantale hexagonal constituait une barrière de diffusion du cobalt efficace, mais son impact sur la germination du diamant reste insuffisant. Or, le nitrure de tantale existe également sous une forme métastable, de structure cristalline cubique faces centrées, souvent difficile à stabiliser. La portée de cette phase métastable sur les mécanismes de diffusion mis en jeu reste à déterminer. Dans cette étude, nous proposons d'évaluer et de quantifier le potentiel du TaN cfc comme barrière de diffusion du cobalt et comme couche de germination du diamant.

Des paramètres de dépôt méticuleusement optimisés ont permis de stabiliser cette phase métastable. Son efficacité comme barrière de diffusion du cobalt a été validée. Les résultats en termes de concentration surfacique et de diffusion volumique du carbone ouvrent des perspectives intéressantes pour la germination du diamant.

CM-05-316

Caractérisation des propriétés d'adhérence d'une liaison revêtement céramique/substrat céramique

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-316

E. Pons ¹, G. Huchet ¹, J.L. Longuet ¹, R. Estevez ².

¹CEA, DAM, Le Ripault - Monts (France), ²SIMaP, Université de Grenoble, UMR CNRS 5266, Grenoble-INP, UJF - St Martin D'hères (France).

La rupture adhésive est un mécanisme de défaillance fréquemment observé sur les structures multicouches d'usage courant dans les technologies actuelles (microélectronique, aérospatial,...). Selon l'application visée, des propriétés d'adhérence minimales sont attendues.

Dans le cadre des besoins du CEA Le Ripault, le Laboratoire Microstructure et Comportement étudie la tenue mécanique de différentes liaisons, dont une composée d'un revêtement céramique projeté plasma sur un substrat céramique fritté. Outre la faible épaisseur du dépôt, la spécificité de cet assemblage réside dans le comportement fragile de ses constituants. Cela a pour conséquence de limiter le choix en essais d'adhérence normalisés.

Tout d'abord, les matériaux constitutifs de la liaison ont été caractérisés indépendamment afin d'identifier leur loi de comportement. Le choix des essais d'adhérence a été réalisé en tenant compte des contraintes dimensionnelles et matérielles imposées par la liaison. Par ailleurs, afin d'en caractériser intégralement l'adhérence, il est nécessaire de balayer différents modes de sollicitation à travers des essais conduisant à des mixités modales différentes. C'est pourquoi, en complément des traditionnelles mesures de résistance d'adhérence à la traction (mode I), de nouveaux critères d'adhérence ont été identifiés : une résistance au cisaillement par le biais d'essais de compression (mode II) et une énergie d'adhérence par essai de flexion 4 points entaillé (mode mixte).

Parallèlement, une modélisation des essais est réalisée afin de prédire l'amorçage et la propagation de fissures à l'interface concernée. Un modèle de zone cohésive, décrit par une loi traction-séparation bilinéaire, est adopté pour modéliser le délaminage. Une démarche d'identification des paramètres de la loi d'interface, basée sur la comparaison des résultats numériques et expérimentaux, est proposée.

AF-05-355

Electrodepositing nickel by pulse current from conventional watt's baths

05 - Interfaces et revêtements

#AF-05-355

A. Boukhouiete.

université d'annaba - Annaba (Algérie).

Metallic coatings are used for protection against corrosion of metal structures. The protection provided depends on the physico-chemical coatings. Three factors are crucial to have good resistance to corrosion morphology, crystallographic orientation and composition of layers. These can be modified in view of improving the corrosion resistance [1] by using appropriate organic additives. A promising alternative is also possible by the dedicated implementation of the electrodeposition technique in pulsed mode [2]. This technique allows an improvement of the characteristics of metals and alloys deposited compared to coatings obtained by conventional routes. This work is part of that objective. Thus we propose to optimize the parameters of development, pulsed coatings of nickel. We thus specifically linking the morphological characteristics and structural behavior of coatings to immersion of coated parts morphology of coatings was characterized by observations in scanning electron microscopy (SEM-FEG). The X-ray diffraction in symmetric mode was used to evaluate the structure and the main crystallographic orientations of the deposits. The results obtained, we conclude that the development in pulsed induced a marked improvement in the morphology and grain refinement.

CM-05-358

Influence du contre-cation sur la synthèse de nouvelles barrières thermiques

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-358

W. Duarte, S. Rossignol, M. Vardelle.

SPCTS - Limoges (France).

Le dépôt de zircone yttrée (YSZ) par projection plasma conventionnelle est actuellement utilisé dans la protection thermique du moteur Vulcain 2. La volonté des industriels d'augmenter la température de fonctionnement du moteur au-delà de 1200°C pour améliorer le rendement conduit à l'étude de nouveaux matériaux céramiques, tels que le zirconate de lanthane ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) de structure pyrochlore. En effet, cette phase cristalline présente une stabilité structurale au-delà de 1200°C ainsi qu'une conductivité thermique plus faible que YSZ.

La projection plasma de suspension (SPS) et la projection plasma de solution (SPPS) sont deux techniques en cours de développement permettant d'obtenir des dépôts nanostructurés. Ces deux techniques nécessitent l'utilisation de solution de sels métalliques afin de synthétiser soit des poudres utilisées en SPS soit des mélanges utilisés directement en SPPS.

L'objectif de ce travail est d'obtenir des dépôts de structure pyrochlore par projection plasma d'intrants liquides.

Les poudres sont synthétisées à partir de différents précurseurs en milieu aqueux et alcoolique suivant différentes voies de synthèse : la voie citrate, la coprécipitation et la voie sol-gel.

Les premiers résultats ont révélé que la nature du contre-cation du précurseur de zirconium avait une influence sur les caractéristiques des poudres synthétisées aussi bien du point de vue des propriétés structurales que physico-chimiques.

CM-05-360

Comportement de l'interface dans les composites Hi-Nicalon S/SiC

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-360

C. Chanson, S. Jacques, E. Martin.

LCTS - Pessac (France).

Les composites à matrice céramique (CMC) SiC/SiC sont des matériaux thermostructuraux adaptés à l'industrie aéronautique et spatiale du fait de leurs propriétés intrinsèques : réfractarité, rigidité, dureté élevée et bonne inertie chimique avec une masse volumique assez faible pour la matrice et une bonne ténacité apportée par les renforts fibreux. La performance d'un CMC est tributaire d'un troisième constituant, l'interphase, qui garantit une bonne résistance à l'oxydation, ainsi qu'une équi-répartition des contraintes thermiques et mécaniques entre matrice et renfort. L'interphase la plus utilisée est le pyrocarbone (PyC) car sa microstructure lamellaire permet une bonne déviation des fissures matricielles. Les fibres à base de SiC utilisées actuellement sont sensibles à l'oxydation et instables à haute température. Aujourd'hui, le développement de fibres SiC plus performantes et quasi-stœchiométriques, les Hi-Nicalon type-S (Nippon Carbon, Japon), permet d'envisager une amélioration des performances générales des CMC. L'utilisation de ces nouvelles fibres impliquent de maîtriser leur couplage avec l'interphase PyC. L'objectif de ces travaux est d'optimiser ce couplage. L'influence de l'interface entre cette nouvelle fibre et l'interphase sur le comportement mécanique du CMC a été étudiée à l'aide de composites modèles 1D, des minicomposites élaborés par CVI (Chemical Vapor Infiltration) dont le principe est présenté figure 1. Ce travail repose sur des caractérisations physico-chimiques (spectrométries Auger et photoélectronique X) pour identifier la surface des fibres, mécaniques (tractions avec émission acoustique) et morphologiques (microscopie électronique en transmission) pour apprécier la propagation et la déviation des fissures à l'interface des minicomposites ainsi que l'intensité de la liaison interfaciale.

KN-05-362

Développement de barrières thermiques nanostructurées par projection plasma de suspension

05 - Interfaces et revêtements

#KN-05-362

B. Bernard ¹, L. Bianchi ¹, A. Malié ², V. Schick ³, A. Degiovanni ³, B. Remy ³.

¹CEA DAM Le Ripault - Monts (France), ²SAFRAN SNECMA - Châtellerauld (France),

³LEMETA-ENSEM - Vandoeuvre-Lès-Nancy (France).

L'industrie aéronautique développe depuis de nombreuses années des systèmes barrières thermiques afin de protéger les superalliages métalliques des turbines à gaz. Ces systèmes consistent en un revêtement multicouche permettant de prévenir la dégradation thermique du substrat (via une couche céramique) ainsi que son oxydation (via une couche de liaison métallique).

A l'heure actuelle, la technique de dépôt de la couche céramique qui est privilégiée dans l'industrie est l'évaporation sous faisceau d'électrons (EB-PVD). Celle-ci permet l'obtention d'une couche céramique colonnaire de forte tenue en cyclage thermique mais de conductivité thermique relativement élevée ($k \sim 2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). De plus, les structures EB-PVD sont sensibles aux agressions environnementales de type CMAS (CaO, MgO, Al₂O₃ et SiO₂).

Dans cette étude, le procédé de projection plasma de suspension (SPS) a été utilisé pour démontrer sa capacité à mettre en œuvre des barrières thermiques d'intérêts. Les résultats montrent en effet que le procédé SPS permet :

- l'obtention de microstructures colonnaires ;
- l'obtention de couches de faible conductivité thermique ($k \sim 0,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

CM-05-363

Etude de l'adhérence de dépôts Ni/Al sur Al produits par projection thermique grâce à la technique LASAT avec deux impulsions Laser.

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-363

D. Courapied ¹, L. Berthe ¹, P. Peyre ¹, R. Kromer ², S. Costil ², J. Cormier ³, X. Milhet ³, M. Boustie ³.

¹Laboratoire PIMM, CNRS-ENSAM Paristech - 75013 Paris (France), ²Laboratoire IRTES-LERMP5, UTBM, site de Sévenans - 90010 Belfort Cedex (France), ³Institut PPRIME, CNRS-ENSMA-Université de Poitiers - 86961 Futuroscope Cedex (France).

Cet article concerne l'étude du test d'adhérence par choc laser LASAT⁽¹⁾ de dépôts de Ni/Al sur substrat Al obtenu par projection thermique en utilisant pour la première fois le couplage de deux impulsions laser plus ou moins décalées temporellement, en régime de confinement par eau. Cette nouvelle configuration consiste à focaliser deux faisceaux lasers impulsionnels sur une cible recouverte d'eau. Ils traversent ce milieu transparent pour être absorbés par la cible. Celle-ci est transformée en un plasma de haute pression. En réaction à la détente du plasma, deux ondes de choc se propagent dans la cible. Ces ondes de choc permettent de solliciter en traction les interfaces en jouant sur le décalage temporel entre les deux impulsions (voir figure).

Les expériences mettent ainsi en évidence l'intérêt de la technique pour localiser précisément l'endommagement au niveau des interfaces sollicitées, en adaptant la durée entre impulsions aux épaisseurs de matière considérées. La trace de ces derniers est détectée sur les profils de vitesses de surface libre mesurés par VISAR (Velocimetry Interferometer system for Any Reflector⁽²⁾) et l'observation directe des interfaces par des coupes métallographiques le long de l'impact laser. Les seuils de rupture ont été évalués via des simulations numériques permettant d'envisager une approche quantitative de la technique.

⁽¹⁾ - L. Berthe, M. Arrigoni, M. Boustie, J. P. Cuq-Lelandais, C. Broussillou, G. Fabre, M. Jeandin, V. Guipont, M. Nivard (2011), State-of-the-art laser adhesion test (LASAT), Nondestructive Testing and Evaluation.

⁽²⁾ - L. M. Barker and R. E. Hollenbach, J. Appl. Phys.43, 4669 (1972).

CM-05-366

Etude de la propagation de fissure initiée par un défaut contrôlé à l'interface des revêtements céramiques projetés plasma

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-366

H. Sapardanis, F. Borit, J.D. Bartout, A. Köster, V. Guipont, V. Maurel.

Centre des Matériaux - Evry (France).

Les revêtements de céramique obtenus par projection plasma sont utilisés comme barrière thermique, isolant électrique ou encore pour améliorer la résistance mécanique ou la tenue à la corrosion des substrats. La durée de vie de la pièce revêtue est directement liée à la tenue à la fissuration de l'interface céramique/métal. L'objectif de ce travail est double. Il s'agit dans un premier temps d'étudier l'influence de la morphologie de surface avant dépôt sur l'adhérence du revêtement. Celle-ci est caractérisée, dans un deuxième temps, par choc laser et à l'aide de sollicitations mécaniques multiaxiales.

Le substrat utilisé est un superalliage polycristallin base cobalt qui est revêtu par projection plasma d'une couche de céramique (ZrO_2 8% Y_2O_3 ou Al_2O_3). La morphologie des surfaces est obtenue par des procédés de préparation de surface (sablage, microbillage), d'usinage (électroérosion) ou par apport de matière (projection plasma ou laser beam melting – LBM). L'influence d'une fine couche d'oxyde est également envisagée dans le cas de la préparation par sablage. La caractérisation dimensionnelle et morphologique des surfaces avant dépôt est établie par profilométrie optique 3D et par microscopie optique ou à balayage. On peut alors discriminer les revêtements en utilisant une mesure de délaminage de l'interface induit par choc dans le matériau grâce à un laser de puissance. Sans contact, elle permet la rupture dynamique de manière cohésive, adhésive ou mixte de l'interface.

Par ailleurs, on utilise cette technique de choc laser pour obtenir une fissure localisée de taille contrôlée à l'interface céramique/métal fonction des morphologies de surface. On peut alors caractériser la propagation d'une fissure ayant pour origine cette zone délaminée. En particulier, afin de comprendre l'influence d'un chargement multiaxial sur la propagation de fissure, des essais mécaniques sont réalisés à l'aide d'une machine de fatigue biaxiale coplanaire. On sollicite ainsi les éprouvettes préalablement fissurées par choc laser en jouant sur la mixité des modes, principalement pour les modes II et III de fissuration.

CM-05-376

Caractérisation de l'effet d'un traitement de nanocristallisation superficielle (SMAT) sur un alliage CoCrMo

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-376

D. Tchana ¹, D. Retrait ¹, H. Benhayoune ², A. Levesque ², C. Demangel ³.

¹Université de TEchnologie de Troyes - Troyes (France), ²Université de Reims Champagne Ardenne - Reims (France), ³CRITT-MDTS - Charleville-Mézières (France).

Les alliages à base de cobalt sont largement utilisés pour la fabrication d'implants orthopédiques (prothèses de hanche et de genou). Ces alliages sont des matériaux qui combinent avec succès biocompatibilité, résistance à l'usure et corrosion pour des applications biomédicales. Cependant, dans les implants de remplacement articulaire, les conditions de frottement au niveau des surfaces d'appui sont d'une importance capitale pour la performance à long terme du dispositif. De nombreuses études ont soulevé des préoccupations liées aux taux d'usures élevés produits au cours du temps qui peuvent causer des allergies et des maladies chez l'homme. L'usure et la corrosion des surfaces d'appui restent la principale cause de défaillance précoce des implants. C'est dans ce contexte et afin de résoudre ces problèmes dans le cas d'un alliage CoCrMo qu'une technique de traitement de surface, développée au sein du LASMIS, le SMAT (Surface Mechanics Attrition Treatment), a été utilisée. Il s'agit d'un procédé de nanocristallisation superficielle qui permet un raffinement de la taille des grains en superficie du matériau jusqu'à l'échelle nanométrique suite à des déformations mécaniques multidirectionnelles générées par des impacts de billes.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du SMAT sur les propriétés mécaniques d'un alliage CoCrMo. Afin de caractériser les effets de ce traitement sur cet alliage, plusieurs techniques ont été utilisées telles que la diffraction des rayons (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB/FEG), la nano-indentation.

CM-05-390

Etude de l'initiation et de la formation de dépôts chimiques de nickel-bore sur divers substrats ferreux

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-390

V. Vitry, F. Delaunois.

Université de Mons - Mons (Belgique).

Une des propriétés intéressantes des dépôts de nickel chimique est leur possibilité d'être déposés sur des substrats même non conducteurs. Néanmoins, le processus de dépôt est influencé, au moins dans ces premiers instants, par la nature du substrat, et cette influence sur le démarrage de la réaction de dépôt et sur la morphologie des dépôts formés et leurs propriétés reste méconnue.

Afin de déterminer l'effet de la structure et de la composition des substrats ferreux sur les processus d'initiation et de croissance des dépôts de nickel chimique, divers substrats ont été immergés dans un bain de nickel-bore chimique utilisant le borohydrure de sodium comme réducteur pendant des temps variant de 5 secondes à 60 minutes, et l'évolution de la morphologie des revêtements formés a été étudiée par microscopie électronique à balayage. Les substrats utilisés ont été choisis afin de mettre en évidence l'effet de divers éléments d'addition sur l'initiation. Il s'agit d'un acier doux de type St 37, d'un acier dur à 0.7% de carbone et d'un acier à 9% de nickel.

La durée du temps de latence avant qu'un dépôt soit détectable est très faible sur l'ensemble des substrats étudiés, mais des différences ont pu être observées, selon la composition chimique de l'acier utilisé.

Une étude approfondie de l'évolution des épaisseurs et masses déposées a également permis de mettre évidence sur tous les substrats étudiés une période de ralentissement de la croissance du dépôt, quelques minutes après le début du processus.

CM-05-446

Couches MMC anti-usure déposées par cladding laser : Influence de la granulométrie et de la morphologie des particules de renforts céramiques

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-446

D. Deschuyteneer ¹, F. Petit ¹, M. Gonon ², F. Cambier ¹.

¹BCRC - Membre de EMRA - Mons (Belgique), ²Université de Mons - Mons (Belgique).

Afin d'augmenter la durée de vie de pièces mécaniques soumises à de fortes sollicitations abrasives, une des solutions de plus en plus mise en œuvre consiste à réaliser un traitement de surface par laser, appelé cladding. Cette méthode permet de déposer un matériau présentant des propriétés accrues en termes de résistance à l'usure et/ou de la résistance à la corrosion. La flexibilité du cladding laser permet, en outre, de réaliser des composites à matrice métallique (MMC) qui vont combiner les bonnes propriétés de résilience des phases métalliques avec la dureté et la résistance à l'usure des céramiques dures.

Le cladding consiste à fondre totalement ou partiellement la poudre injectée dans le faisceau du laser pour assurer son soudage à la surface d'un substrat généralement métallique. Dans le cas de composites à matrice métallique, la fusion ne concerne habituellement que la seule poudre métallique, les particules céramiques plus réfractaires demeurant solides lors de la mise en œuvre. Dans le cadre de ce travail, deux sources lasers différentes ont été utilisées: une source laser Nd :YAG de 1 kW et une source industrielle Diode Haute Puissance (HPDL) de 3,8 kW.

Les MMC étudiés sont composés d'un alliage à base Ni (NiCrBSi), présentant de bonnes propriétés anti-usure et une excellente résistance à la corrosion, renforcé par des particules de carbure de tungstène. Ces composites sont déposés sur un acier bas carbone de type S235JR. La réalisation des dépôts a nécessité un préchauffage des substrats afin de prévenir l'apparition de fissures, principal défaut inhérent à la technique de cladding et résultant des cinétiques de refroidissement élevées provoquant de nombreux chocs thermiques. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'influence de la granulométrie et de la morphologie des particules de renforts sur la résistance à l'usure des revêtements. Une étude paramétrique a permis de montrer l'intérêt d'une phase de renfort sphérique, plus facile à incorporer dans la matrice que des particules facettées qui sont une source de contraintes et de défauts. Par ailleurs, l'utilisation d'une phase de renfort d'une granulométrie « non-conventionnelle » (pour le

cladding, i.e. supérieure à 200 μm) a permis d'améliorer significativement la résistance à l'usure des couches pour des niveaux de sollicitation en abrasion et en érosion élevés.

Avec le soutien du Fonds Social Européen "L'UE et les Autorités publiques investissent dans votre avenir".

AF-05-497

STUDY OF THE EARLY STAGES OF Zn-Fe ALLOY FROM CHLORIDE ACIDIC BATH

05 - Interfaces et revêtements

#AF-05-497

S. Amirat ¹, R. Rehamnia ¹, J. Creus ².

¹université d'Annaba - Annaba (Algérie), ²université de LA ROCHELLE - La Rochelle (France).

Nucleation and growth are important in the process of electrodeposition of metals. The competition between nucleation and growth determines the size of the deposited metal.

In this study the transitional $I(t)$ obtained on a carbon electrode are normalized to have I^2 / I_m^2 versus t / t_m and then compared with those predicted by the well-known theory Sharifker and Hills. The plotted curve shows clearly that Zn-Fe electrocrystallisation follows a theoretical response to an instantaneous nucleation, beyond, this the nucleation changes to a progressive nucleation with multiple 3D growth controlled by diffusion.

The kinetics of Zn-Fe codeposition was investigated in chloride bath using cyclic voltammetry.

The morphology and structure of the coatings is discussed using characterization techniques, single-phases coatings with dense and uniform morphology are obtained

CM-05-526

Dépôts électrophorétiques de boehmite à partir de sols colloïdaux aqueux au sein de films anodiques poreux supportés sur alliage d'aluminium en vue de leur colmatage

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-526

F. Caubert ¹, P.L. Taberna ¹, L. Arurault ¹, J.P. Bonino ¹, B. Fori ².

¹CIRIMAT - Toulouse (France), ²Mecaprotec Industries - Muret (France).

Les contraintes de masse dans le secteur de l'aéronautique impliquent l'utilisation massive d'alliages légers d'aluminium. Toutefois, ces alliages sont très sensibles à la corrosion et nécessitent donc un traitement de protection. Actuellement, cela consiste en une anodisation suivie d'un colmatage, tous deux mettant en œuvre habituellement du chrome hexavalent. La mise en place de la réglementation REACH, visant à interdire les composés classés cancérigène, mutagène et reprotoxique (CMR) à l'exemple du Cr(VI), implique donc le développement de procédés innovants respectant ces nouvelles normes environnementales. Une des solutions envisagées [1] est basée sur la préparation d'une solution colloïdale aqueuse de boehmite, puis d'un dépôt électrophorétique de particules au sein d'un film anodique poreux supporté sur alliage d'aluminium, afin d'en colmater les pores et ainsi promouvoir une protection contre la corrosion.

Dans le cadre de ces travaux, un sol de boehmite a été élaboré par la méthode Yoldas [2], basée sur l'hydrolyse de l'aluminium-tri-sec-butoxide. Des analyses MET et DLS ont mis en évidence des particules de 40nm mais aussi des agrégats plus grands, ne pouvant pénétrer au sein des pores ($\varnothing = 140 \pm 20\text{nm}$) du film anodique. La première partie de l'étude a permis d'éliminer ces agrégats et d'obtenir au final une monodispersion des plus petites particules. Toutefois, pour de faibles potentiels imposés lors de l'électrophorèse, les dépôts obtenus sont surfaciques, tandis que la densité de courant demeure très faible. Pour de plus hauts potentiels, la couche compacte du film anodique devient passante permettant l'imprégnation électrophorétique, mais qui est toutefois rapidement perturbée par l'électrolyse de l'eau. L'étude des paramètres opératoires d'une électrophorèse pulsée a finalement permis à la fois de limiter le dégagement gazeux [3] et de permettre le dépôt, attesté par MEB-FEG, des particules au sein des pores.

[1] B. Fori, P.-L. Taberna, L. Arurault, J.-P. Bonino, C. Gazeau, P. Bares, *Colloids and Surfaces A*, 415, (2012), 187.

[2] B.E. Yoldas, *J. Mater.Sci.*, 10, (1975), 1856.

[3] L. Besra, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 2008, 3154

CM-05-539

Depth Profile characterisation of embedded interfaces by Pulsed RF Glow Discharge Techniques

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-539

P. Chapon, A. Tempez, S. Legendre, C. Olivero.

Horiba Jobin Yvon - Longjumeau (France).

Embedded interfaces are of crucial importance for materials behaviour. Surface sensitive techniques such as XPS rely on the complementary erosion of the material with an ion gun to obtain depth profiles.

When layers are thick (a few microns in thin films PV but up to several tens of microns for car bodies or electrodes of Li batteries) the total analysis time become prohibitive.

On the other hand, Glow Discharge (GD) Spectrometries (with OES or TOFMS detection) rely on the very fast sputtering (2-10nm/s) of a representative area of the material of interest by a high density ($10^{14}/\text{cm}^3$) and low energy GD plasma that also assures the excitation/ionisation of the sputtered species detected in real time by the spectrometer. Sub nanometre depth resolution with GD has been reported [1].

With the TOFMS the temporal ion response from the plasma is directly observed providing valuable information on the material/plasma interactions [2].

Results of coupling GD with SEM [3] and studies of XPS and Raman measurements performed within the GD craters will show the benefits of a multi instrumental approach for characterisation.

Finally a recent development will be presented that allows Ultra Fast Erosion of some polymeric layers (or negative electrodes of Li batteries) offering nanometre depth resolution even below thick layers – crucial for proper study of many hybrid materials.

References

[1] Ber B., Bábor P., Brunkov P. N., Chapon P., Drozdov M.N., Duda R., Kazantsev D. Polkovnikov V.N., Yunin P., Tolstogouzov A., Thin Solid Films 540 (2013) 96–105

[2] Mass Spectrometry Handbook, Chapter 41, Analysis of Thin and Thick Films, Wiley, M.S Lee editor, 2012

[3] Shimizu K., Mitani T. New Horizons of Applied Scanning Electron Microscopy, Springer 2010

AF-05-569

Caractérisation physico-chimique et mécanique d'un revêtement de zinc obtenu par galvanisation industrielle à chaud en continu

05 - Interfaces et revêtements

#AF-05-569

A. Taleb ¹, M. Labaïz ², M. Fellah ², A. Graïria ², A. Iost ³.

¹laboratoire de Métallurgie et Génie des Matériaux Université BADJI Mokhtar - Annaba (Algérie), ²Laboratoire de Métallurgie et Génie des Matériaux Université BADJI Mokhtar - Annaba (Algérie), ³MSMP Arts et Métiers ParisTech - Lille (France).

Dans ce travail nous avons utilisé un acier faiblement allié revêtu de zinc en continu à chaud dans les conditions d'Arcelor Mittal Annaba (Algérie).

La première partie concerne les analyses de surface de l'acier galvanisé comme la rugosité (à contact 2D, optique 3D), l'épaisseur de revêtement. La deuxième partie présente des essais de corrosion (les impédances, OCP, RP et Tafel) pour l'acier galvanisé et non galvanisé pour comparer la vitesse de corrosion et voir le comportement du revêtement. En tenant compte des paramètres mesurés, à savoir la vitesse de corrosion, le courant de corrosion et la résistance de polarisation il apparaît clairement que l'acier galvanisé assure une certaine protection contre la corrosion.

La troisième partie concerne l'aspect mécanique : les essais de dureté sont effectués à l'aide du Nano Indenteur XP™ (MTS Nano Instruments) équipé d'un diamant Berkovich et du mode continuous stiffness measurement (CSM) qui correspond à ajouter au signal un déplacement harmonique de 2 nm à une fréquence de 45 Hz. L'échantillon étudié est fixé à chaud sur un support métallique à l'aide de crystal bond 509. Le déplacement maximum est fixé à 2µm, la charge appliquée est d'environ 70 mN, et la vitesse de déformation est de 0,05 s⁻¹. Le mode CSM permet de calculer le module d'élasticité et la dureté de façon continue pendant les cycles de chargement suivant la méthode d'Oliver et Pharr[1-2].

Les courbes force-déplacement et dureté en fonction de la profondeur de pénétration mettent en évidence des « pop-in » qui correspondent à la formation de fissures dans le revêtement galvanisé. Ces pop-in permettent de calculer la ténacité des couches correspondantes à l'aide de méthodes décrites dans [3].

[1] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 1992, 7(6), p.1564-1580.

[2] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *Journal of Materials Research*, 2004, 19(1), p. 3-20.

[3] A. Iost, Fracture toughness evaluation of brittle or ductile materials by indentation testing *Revue de Métallurgie-Cahiers d'Informations Techniques*, 2013, 110 (3) p. 215-233

CM-05-608

Propriétés en fatigue mécanique et thermique d'alliages Fe/Si et de revêtements Fe/Si obtenus par PVD

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-608

K. Biotteau-Deheuvelds ¹, A. Mège-Revil ¹, B. Rieu ², J. Caro ³, R. Bonet ³, A. Pardo ³, D. Balloy ⁴.

¹Laboratoire de Mécanique de Lille - Lille (France), ²STS Eco planète industrie - Monsoult (France), ³CTM - Manresa (Espagne), ⁴UMET - Lille (France).

Aujourd'hui l'acier est particulièrement utilisé pour sa disponibilité, sa facilité d'usinage et son coût très compétitif, néanmoins les propriétés en fatigue de cet alliage limitent fortement ses applications. De nombreux revêtements et traitements de surface ont été mis en place afin d'augmenter sa durabilité, cependant de telles applications restent coûteuses, peu durables, et la résistance à la fatigue, qu'elle soit thermique et/ou mécanique demeure une problématique de premier plan.

Or, il apparaît que les alliages Fe-Si sont fortement utilisés en industrie pour leur faible coût et leurs propriétés mécaniques améliorées de par la présence de silicium. L'augmentation de la teneur en silicium permet d'atteindre de bonnes propriétés anticorrosion, et des propriétés en fatigue satisfaisantes. Cependant, au-delà de 7at.% de Si ces alliages présentent une diminution forte de leur ductilité et de leur déformabilité, ce qui entraîne leur limitation en termes d'usinage et de mise en forme.

Ainsi, seule l'utilisation de techniques de revêtements par couches minces, telle que la PVD permet aujourd'hui d'obtenir des revêtements ferritiques dont la teneur en Si peut atteindre jusqu'à 50 at.%.

Cette étude est donc dédiée au comportement en fatigue d'alliages Fe-Si présentant des taux de silicium compris entre 25 et 40 wt.%. Des massifs de ces alliages ont été caractérisés en fatigue mécanique et thermique. Puis la tenue en fatigue et l'adhésion de revêtements Fe-Si réalisés par PVD ont été étudiées.

CM-05-654

Structure et propriétés de couches minces de TiO₂-SiO₂ obtenues par torche plasma micro-ondes à la pression atmosphérique

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-654

Y. Gazal, A. Antoine, C. Dublanche-Tixier, C. Chazelas, P. Tristant.

SPCTS - Limoges (France).

Depuis les années 1970, le dioxyde de titane suscite un grand intérêt auprès de la communauté scientifique. En effet, il possède des propriétés remarquables, en particulier celle de photocatalyseur hydrophile sous un rayonnement UV. Dès lors, les applications en couches minces dans ce domaine sont nombreuses : dépollution de milieux aériens ou aqueux, surfaces autonettoyantes et/ou bactéricides... En outre, il a été démontré que ces propriétés particulières sont exacerbées par l'ajout de silice dans la couche de TiO₂ [1,2].

Dans ce contexte, une torche plasma micro-onde de type TIA (Torche à Injection Axiale) fonctionnant à l'air et à pression atmosphérique a été développée et adaptée pour le co-dépôt de films de TiO₂-SiO₂. Un tel système permet un gain de temps de dépôt par rapport aux autres procédés de synthèse comme le sol-gel ou même la PECVD traditionnelle, cette dernière nécessitant de coûteux systèmes de pompage à vide ; les vitesses de dépôt sont aussi relativement élevées (entre 200 et 500 nm/min).

L'argon est utilisé comme gaz plasmagène et les précurseurs du titane et du silicium choisis sont respectivement le tétraisopropoxyde de titane (TTIP) et l'hexamethyldisiloxane (HMDSO).

Les paramètres de dépôt, à savoir la distance torche-substrat, le débit d'argon plasmagène, la puissance micro-onde et les débits des précurseurs TTIP et HMDSO – ont été ajustés sur la base des études précédentes relatives aux dépôts de dioxyde de titane d'une part et de silice d'autre part [3], afin de limiter la formation de poudres en phase plasma. Dans cette étude sont étudiées et discutées l'influence du rapport des débits molaires de TTIP et HMDSO ainsi que celle de la distance torche-substrat.

Le rapport quantitatif des éléments Ti/Si dans les couches a été déterminé par analyse XPS. En fonction de ce rapport, les caractérisations menées par spectroscopies vibrationnelles (FTIR et Raman) puis par microscopie électronique à balayage (MEB-FEG) révèlent d'importants changements, aussi bien en termes de structure que de microstructure. Enfin, les modifications

des propriétés des couches synthétisées ont également pu être mises en évidence par l'étude de la mouillabilité de surface.

Références :

[1] M.M. Mohamed et al., Colloids and Surfaces, vol. 207, 2002, p. 25

[2] X. Fu et al., Env. Sci. Technol., vol. 30, 1996, p. 647

[3] X. Landreau et al., Comput. Mater. Sci., vol. 60, 2012, p. 32

CM-05-666

Influence des paramètres du procédé APS sur la morphologie de revêtements abrasables YSZ-Polyester

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-666

D. Aussavy ¹, R. Bolot ¹, G. Montavon ¹, J. Gurt-Santanach ².

¹IRTES-LERMPS - Sevenans (France), ²TURBOMECA - Bordes (France).

La mise en conformité vis-à-vis des réglementations environnementales est l'un des principaux vecteurs d'innovation dans tous les secteurs technologiques. Dans l'industrie européenne de l'aéronautique, des objectifs technologiques ont été fixés pour 2020 par l'« Advisory Council for Aviation Research and innovation in Europe » (ACARE). Ils concernent principalement la diminution de la consommation spécifique de carburant, des émissions de CO₂ de 50% et de NO_x de 80% [1].

En 1990 plusieurs entreprises européennes ont créé le groupe EIMG, afin de générer des projets communs pour atteindre ces objectifs. Cette étude s'inscrit dans le cadre d'un de ces projets, E-BREAK, qui regroupe 42 entreprises et laboratoires de recherches européens [2].

Plusieurs solutions sont envisagées, celle étudiée ici concerne les joints abrasables. Ils sont couramment utilisés dans les turbines pour limiter le jeu entre les pales tournantes du rotor (aubes) et le stator (carter), afin de contrôler les fuites d'air dans le compresseur et des produits de combustion dans la turbine, ce qui augmente le rendement du moteur d'environ 2% [3]. Pour plus d'efficacité, les sommets des aubes doivent être le plus proche possible du revêtement abrasable. Dû aux températures élevées atteintes dans la turbine en cours de fonctionnement, les aubes peuvent se dilater et toucher le revêtement. Dans ce cas, l'aube doit user la matière du joint sans être endommagée. En parallèle, les propriétés mécaniques du revêtement doivent lui permettre d'être résistant aux températures élevées, l'oxydation à haute pression et l'usure par érosion, existant dans les turbines [4].

Le matériau étudié ici est un composite de YSZ. Ce revêtement est élaboré par projection plasma atmosphérique. Les microstructures obtenues par ce procédé présentent des faciès composés de microfissures, porosités, etc., bénéfiques pour les propriétés d'abrasabilité. Le but est d'étudier l'influence de plusieurs paramètres opératoires du procédé APS sur la morphologie finale du revêtement. La morphologie des dépôts est décrite à l'aide de protocoles stéréologiques et techniques d'analyse d'images.

[1]ACARE Flightpath2050.pdf

[2]www.e-break.eu

[3]T. N. Rhys-Jones "The use of thermally sprayed coatings for compressor and turbine applications in aero engines" Surf. Coat. Tech., vol. 42, 1990

[4]M.R. Dorfman et al. "Thermal Spray Technology Growth in Gas Turbine Applications" ASM Handbook Volume 5A: Thermal Spray Technology, 280 - 286 (7)

AF-05-715

Amélioration des propriétés d'un verre sablé par déposition de couches acryliques

05 - Interfaces et revêtements

#AF-05-715

M. Kolli ¹, N. Bouaouadja ².

¹Unité de Recherche Matériaux Emergents (URMES), Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie. - Setif (Algérie), ²Laboratoire des Matériaux Non Métalliques, IOMP, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie. - Setif (Algérie).

Les propriétés mécaniques et optiques du verre sont fortement influencées par la qualité de sa surface [1]. Dans leurs différentes utilisations dans les régions sahariennes, les verres ordinaires (vitrages, pare-brise des voitures, feuilles de protection des panneaux solaires ...) sont exposés à l'effet inévitable du sablage causée par les tempêtes de sable. Les défauts de surface induits par les particules de sable conduisent à une dégradation de la résistance mécanique du verre et de la transmission optique [2,3]. Dans un travail antérieur [4], il a été montré que le traitement par HF du verre sodocalcique sablé peut améliorer notablement la résistance mécanique sans restitution significative de la transmission optique.

Dans le présent travail, nous présentons l'effet de revêtements acryliques déposés par pulvérisation sur un verre sodocalcique sablé. Les résultats obtenus montrent que:

- Le sablage de verre entraîne une baisse significative de la résistance mécanique et de transmission optique. Elles diminuent de leurs valeurs initiales ($\sigma = 76$ MPa et $T = 91,5$ %) à des valeurs nettement très faibles (23,6 MPa et $T = 14,5$ %).

- Après le dépôt de la première couche acrylique sur le verre sablé, on améliore considérablement la transmission optique (87%). Cette augmentation très importante de la transmission optique a autorisé une visibilité nette à travers les verres revêtus. Le dépôt d'une seconde couche ne peut augmenter de manière significative la transmission (~ 2%).

- La résistance mécanique a été améliorée par le dépôt de revêtements acryliques à environ 37 MPa par la première couche, et atteint 41 MPa par la seconde.

Références:

1- Mellott, N. P., Brantley, S. L., Hamilton, J. P. and Pantano, C. G., Evaluation of surface preparation methods for glass. Surface and Interface Analysis, 2001, 31, 362–368.

2- Bousbaa, C., Madjoubi, A., Hamidouche, M. and Bouaouadja, N., Effect of annealing and chemical strengthening on soda lime glass erosion wear by sand blasting. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23, 331–343.

3- Bouaouadja, N., Bouzid, S., Hamidouche, M., Bousbaa, C. and Madjoubi, M., Effect of sandblasting on the efficiencies of solar panels. *Applied Energy*, 2000, 65, 99–105.

4- Kolli M., Hamidouche M., Bouaouadja N., Fantozzi G., HF etching effect on sandblasted soda-lime glass properties, *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29, 2697–2704.

CM-05-749

Etude de revêtements sol-gels hybrides comportant des nanocharges pour la protection de l'acier doux

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-749

P. Aubry ¹, C. Delmotte ¹, M. Wenkin ², D. Lahem ³, M. Poelman ³, M.G. Olivier ⁴, V. Lardot ¹, F. Cambier ¹.

¹Belgian Ceramic Research Centre, member of EMRA, 4 Av. Gouv. Cornez - 7000 - Mons (Belgique), ²Coatings Research Institute, 21 av. P. Holoffe - 1342 - Limelette (Belgique), ³Materia Nova, member of EMRA, 56 Rue de l'Epargne - 7000 - Mons (Belgique), ⁴Université de Mons, Service Sciences des Matériaux, 56 rue de l'Epargne - 7000 - Mons (Belgique).

La galvanisation à chaud et d'autres traitements de surface, comme celui à base de chrome hexavalent, ont été développés pour lutter contre la corrosion de l'acier de manière efficace, durable et en toutes conditions de stockage. Mais la prise de conscience depuis les années 90 des contraintes environnementales et de santé a conduit à la mise en place de réglementations plus contraignantes. Ainsi, l'utilisation de Cr (VI) a été prohibée à cause de sa toxicité. Le relargage de Zn dans la nature par lixiviation pose aussi problème. A cela s'ajoutent les difficultés rencontrées pour le recyclage de l'acier galvanisé et une demande mondiale en zinc et un prix moyen en hausse. Tous ces éléments ont mené à la recherche de voies alternatives de protection de l'acier contre la corrosion, parmi lesquelles la voie sol-gel est l'une des plus prometteuses. Outre les avantages liés au procédé sol-gel, les revêtements sol-gels présentent un double rôle : barrière contre la corrosion mais aussi accroche facilitant l'adhésion de la peinture organique, revêtement final de l'acier, renforçant ainsi le caractère protecteur de celle-ci.

Plusieurs partenaires wallons dont le BCRC ont associé leurs efforts pour s'impliquer dans cette voie de recherche dans le but d'améliorer la qualité du revêtement final en apportant une propriété supplémentaire d'autocicatrisation.

Différentes formulations sol-gel ont été envisagées d'abord, en faisant varier la nature des silanes précurseurs et du catalyseur acide ainsi que les rapports molaires des réactifs introduits. Une composition a été retenue pour son comportement rhéologique stable dans le temps, permettant le revêtement par dip-coating et spray-coating sur des substrats en acier doux. Les dépôts ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage.

Ensuite, l'introduction de particules au sein de la couche sol-gel, en tant que futurs réservoirs à inhibiteurs de corrosion, a été étudiée en faisant varier la nature des nanocharges et leur concentration ainsi que la nature des inhibiteurs insérés.

Les revêtements obtenus, avec et sans réservoirs à inhibiteurs, sont comparés. Ils ont été caractérisés au niveau de leurs propriétés barrière vis-à-vis de la corrosion (mesure EIS) mais aussi au niveau de leurs propriétés mécaniques telles que l'adhérence sur le substrat métallique ou vis-à-vis du revêtement organique final.

Etude issue du projet CLEARZINC soutenu et financé par le FEDER (UE) et le programme Convergence (Région Wallonne)

CM-05-774

Relations entre état métallurgique et propriétés dans des revêtements électrodéposés de nickel-tungstène

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-774

N. Shakibi Nia, J. Creus, X. Feugas, C. Savall.

Université de La Rochelle LaSIE UMR 7356 CNRS - La Rochelle (France).

Relations entre état métallurgique et propriétés dans des revêtements électrodéposés de nickel-tungstène

N. Shakibi Nia, J. Creus, X. Feugas, C. Savall

LaSIE UMR 7356 CNRS, Université de La Rochelle, Bâtiment Marie Curie, Avenue Michel Crépeau, 17042 La Rochelle Cedex 01, France

Les revêtements électrodéposés nanocristallisés font l'objet de nombreuses études en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques et anti-corrosion. Cependant, l'effet de la taille de grains sur les propriétés physico-chimiques n'est pas encore clairement établi [1, 2]. L'objectif de notre étude est de mieux comprendre l'influence de l'état métallurgique, en particulier la taille de grain à l'échelle nanométrique, sur les propriétés des revêtements électrodéposés de nickel tungstène. Ces revêtements sont obtenus par électrodéposition en régime continu ou pulsé, à partir d'un bain citrate d'ammonium sans ajout d'additifs. Une approche multi-échelle associant différentes techniques (MEB, DRX, EBSD, MET, et AFM) permet la caractérisation fine de la morphologie et de la microstructure. La composition des revêtements est analysée par plusieurs techniques (EDS, SDL, SIMS, et μ Fluo-X) afin de caractériser les teneurs en éléments d'alliage. La teneur en éléments légers (O, H, N) est évaluée par la spectrométrie de désorption thermique (TDS).

D'après nos résultats, l'affinement de la taille de grains est lié à une augmentation de la teneur en impuretés et / ou en élément d'alliage (O, H, N, C et W). Une contamination maximale en H, O et N aux alentours de 10% at. de tungstène a été évaluée par la désorption thermique (figure1) [3]. Nous avons aussi observé que la micro-dureté augmente systématiquement lorsque la taille de grains diminue, mais celle-ci est toujours corrélable soit à une augmentation de la teneur en tungstène, soit à une augmentation de la contamination par les éléments légers. D'après le comportement électrochimique des revêtements en milieu acide, la densité de courant passif évolue avec une diminution de la taille de grains de 100 à 5

nm. Afin d'évaluer les effets de la taille de grains sans tenir compte de la variation des autres paramètres métallurgiques et chimiques, des traitements thermiques sous vide secondaires sur des alliages Ni-W sont en cours.

1. Ralston, K.D., N. Birbilis, and C.H.J. Davies, Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals. *Scripta Materialia*, 2010. 63(12): p. 1201-1204.
2. Savall, C., et al., Influence of deposition parameters on microstructure and contamination of electrodeposited nickel coatings from additive-free sulphamate bath. *Surface and Coatings Technology*, 2012. 206(21): p. 4394-4402.
3. Shakibi Nia et al., The effect of tungsten addition on metallurgical state and solute content in nanocrystalline electrodeposited nickel. *Journal of Alloys and Compounds*, Submitted 2014.

CM-05-797

Revêtements hybrides organique-inorganiques nanostructurés ultra-performants

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-797

C. De Lame, J.M. Claeys.

CoRI - Limelette (Belgique).

~~Depuis de nombreuses années, l'intérêt pour l'utilisation des nanotechnologies dans l'industrie des peintures et vernis est grandissant. Plusieurs recherches réalisées au CoRI ont démontré que par l'incorporation de nanoparticules telles que silice colloïdale, dioxyde de titane et oxyde cérique nanométriques, les propriétés mécaniques et protectrices de systèmes base eau (époxy 2 composants, acryliques, UV aqueux) sont fortement améliorées. De plus, il existe actuellement des demandes de plus en plus insistantes pour des revêtements multifonctionnels tels que des revêtements à usage décoratif et protecteur avec des propriétés d'auto-cicatrisation et/ou faciles à nettoyer.

Dans cet exposé nous allons présenter les résultats de plusieurs recherches menées au CoRI qui ont permis de comprendre les mécanismes d'action de la phase inorganique nanométrique insérée dans différentes matrices organiques. La compréhension de l'ensemble de ces mécanismes a permis à terme de proposer des lignes de conduite aux industriels de notre secteur afin de les guider dans leurs développements de revêtements ultra performants en termes de propriétés protectrices et mécaniques.

AF-05-803

Silices colloïdales modifiées et renforcement de la résistance à l'encrassement des peintures décoratives.

05 - Interfaces et revêtements

#AF-05-803

C. De Lame ¹, J.M. Claeys ¹, P. Greenwood ², H. Lagnemo ².

¹CoRI - Limelette (Belgique), ²Akzo Nobel PPC - Bohus (Suède).

~~Depuis de nombreuses années, l'intérêt pour l'utilisation des nanotechnologies dans l'industrie des peintures et vernis est grandissant. Plusieurs recherches réalisées au CoRI ont démontré que par l'incorporation de nanoparticules telles que silice colloïdale, dioxyde de titane et oxyde cérique nanométriques, les propriétés mécaniques et protectrices de systèmes base eau (époxy 2 composants, acryliques, UV aqueux) sont fortement améliorées. De plus, il existe actuellement des demandes de plus en plus insistantes pour des revêtements multi-fonctionnels tels que des revêtements à usage décoratif et protecteur avec des propriétés d'auto-cicatrisation et/ou faciles à nettoyer.

Dans cette étude, l'effet de l'addition de silices colloïdales modifiées en surface dans des peintures déco blanche a été évalué en termes de leur résistance à l'encrassement, de leur pouvoir couvrant et de leurs duretés et temps ouverts.

Il a été démontré que l'utilisation de silices colloïdales pour améliorer la résistance à l'encrassement ou la facilité de nettoyage des revêtements est un succès. L'effet est fonction des quantités incorporées ainsi que de la CVP de la peinture. Cet effet est à mettre en relation avec une accumulation de silice en surface du film de peinture. Ceci a été mis en évidence par des analyses infra-rouge couplées à des observations microscopiques. De plus, les pouvoirs couvrants de ces peintures sont augmentés en présence de silice colloïdale. En effet, des études ont démontré que ces silices modifient le degré de dispersion des particules solides et sont bénéfiques pour l'opacité de ces peintures.

CM-05-807

Stabilité thermique du système Pt/Ti-W/SiO₂ lors de traitements thermiques sous air et sous vide

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-807

J. Nazon ¹, P. Simon ¹, C. Dupont ¹, S. Bourgeois ¹, Z. Li ², B. Domenichini ¹.

¹Institut Carnot de bourgogne - Dijon (France), ²University of Aarhus - Aarhus (Danemark).

La demande industrielle pour les procédés de métallisation de dispositifs microélectroniques et électrochimiques capables de fonctionner à des températures supérieures à 400°C sans perte de propriétés dans le temps ne cessent d'augmenter. Le platine est souvent choisi pour des applications comme matériau d'électrodes en raison de son inertie chimique sous atmosphères oxydantes même à haute température. Plusieurs études ont ainsi été consacrées à la croissance de films de Pt sur SiO₂ et à l'influence de traitements thermiques. Pour pallier à la faible adhérence de Pt sur SiO₂ et aux phénomènes d'interdiffusion, une couche d'accroche, souvent constituée de titane et de tungstène, est introduite jouant le rôle de barrière de diffusion et de promoteur d'adhésion.

Le but de cette étude est de comprendre le comportement en température d'assemblages Pt/Ti-W/SiO₂, élaborés par pulvérisation cathodique et recuits sous air et sous vide. En particulier, l'évolution de la chimie en extrême surface du matériau a été analysée par photoémission initiée par le rayonnement synchrotron tandis que celle de la nanostructure a été étudiée par les techniques de microscopies électroniques.

Lors du recuit sous air, même à température modérée (500°C), l'oxydation totale de la couche d'accroche TiW est observée ainsi que la diffusion de l'oxyde de tungstène au travers de la couche de platine via les joints de grains conduisant à la formation d'une couche ultra fine de WO₃ en surface du matériau. C'est, l'oxyde de tungstène formé par oxydation de la couche d'accroche et non le tungstène métallique qui migre au travers de la couche de Pt et s'accumule à la surface du matériau. Pour des temps de recuit longs, une part importante de l'oxyde de tungstène de surface se sublime entraînant une modification de la morphologie du film.

Lors de traitements thermiques sous vide, la réduction de WO₃ est observée inhibant le phénomène de sublimation. La réduction de WO₃ est intimement liée à la température ainsi

qu'à la quantité de platine déposée, la réaction étant plus marquée lorsque la température et/ou la quantité de Pt augmente.

Au travers de cette étude, les réactions mises en jeu dans le système Pt/Ti-W/SiO₂ lors de sollicitations thermiques ont été clairement identifiées. L'évolution de la microstructure ainsi que la chimie en extrême surface du matériau ont été reliées à des mécanismes de diffusion.

CM-05-861

Développement de revêtements pour composants de RNR-Na par pack-cémentation

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-861

Y. Bouizi ¹, N. Chaia ¹, I. Proriot-Serre ², S. Mathieu ¹, F. Rouillard ³, J.B. Vogt ², M. Vilasi ¹.

¹Université de Lorraine - Institut Jean Lamour – UMR 7198 - Vandoeuvre-Lès-Nancy (France), ²Université de Lille 1 - Unité Matériaux et Transformations (UMET) – UMR 8207 - Villeneuve D'ascq (France), ³CEA/DANS/DPC/SCCME/LECNA - Gif Sur Yvette (France).

Afin d'améliorer les propriétés de surface de matériaux constitutifs des composants de réacteur RNR-Na, le revêtement peut s'avérer être une solution séduisante. Il l'est notamment pour deux fonctions majeures: les propriétés en frottement et la protection contre la corrosion. Le besoin de revêtement à fonction principalement « tribologique » s'exprime au niveau des chandelles de sommier destinées à recevoir les assemblages de combustible. Dans ce travail le remplacement des alliages Stellite à base de cobalt est envisagé. En effet, le relâchement de ce dernier dans l'environnement puis son activation dans le cœur contribue à une part importante de la contamination des circuits. Il a été souligné par le passé, sur la base de quelques essais en laboratoire, que l'aluminisation de la surface des aciers serait une solution prometteuse pouvant apporter les propriétés tribologiques nécessaires tout en étant compatible dans le milieu sodium liquide.

Ainsi, cette solution est revisitée et étendue à la fois aux aciers austénitiques et martensitiques. Pour ce faire, il est nécessaire : i) d'adapter le traitement d'aluminisation (paramètres T, t, activité) à deux nuances d'acier; ii) d'évaluer la tenue des dépôts en sodium liquide, iii) d'étudier leurs propriétés mécaniques (essais de « Small Punch Test » (SPT)) et tribologiques en sodium liquide.

Deux types de traitement d'aluminisation ont été mis en œuvre (haute et basse activité). A haute activité (Al pur; 650°C), la cinétique de croissance des revêtements a été déterminée pour deux substrats (T91 et 316LN) de façon à obtenir les épaisseurs d'aluminures voulues (50 à 100 µm). La diffusion de l'aluminium apparaît nettement plus élevée dans l'alliage martensitique que dans l'acier austénitique puisqu'un traitement d'une heure suffit pour obtenir 50 µm de revêtement dans le cas de l'acier martensitique T91 alors qu'il faut 9h dans les mêmes conditions pour l'acier austénitique 316LN. Les deux substrats conduisent à la formation de couches composées de FeAl₃, Fe₂Al₅ et FeAl₂. A basse activité (Ni₂Al₃; 950°C), la

phase superficielle correspond à FeAl dans le cas de l'alliage martensitique et à FeAl+zone d'interdiffusion pour l'austénitique. La tenue des aciers revêtus (épaisseur de revêtement : 50 μm) a été évaluée par des essais Small Punch Test en sodium liquide effectués dans une cellule permettant de travailler sous atmosphère contrôlée (moins de 80 ppm d'oxygène et moins de 100 ppm de vapeur d'eau).

CM-05-896

Revêtements nano-architecturés pour la protection contre le biofouling de capteurs optiques immergés dans les eaux continentales

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-896

A.M. Lazar ¹, D. Samelor ², O. Debieu ², E. Leclerc ³, C. Tendero ², C. Vahlas ².

¹FCS RTRA-STAE - Toulouse (France), ²CIRIMAT - Toulouse (France), ³ANDRA - Châtenay-Malabry (France).

Les capteurs optiques immergés dans les eaux continentales sont soumis aux agressions du milieu environnant, la plus dommageable étant le biofouling. Ainsi, le développement de biofilms à la surface des parties actives du capteur en altère le fonctionnement.

C'est dans ce cadre que s'inscrit cette présentation dont l'objectif est de protéger des substrats de silice fondue contre le biofouling. Elle se focalise sur l'élaboration de revêtements nano-architecturés par un procédé MOCVD impliquant le transport de précurseurs tant par bullage que par injection liquide. Les films sont constitués de nanoparticules d'argent dispersées dans une matrice d'alumine amorphe. Les nanoparticules métalliques assurent le caractère biocide tandis que la matrice d'alumine stabilise ces particules et garantit une transparence acceptable aux longueurs d'onde de fonctionnement du capteur.

Le challenge est d'élaborer ce revêtement composite par co-dépôt à partir de deux précurseurs : l'isopropoxide d'aluminium pour l'alumine et le pivalate d'argent pour les nanoparticules. Il est montré que des effets synergétiques entre ces deux précurseurs impactent tant la vitesse de croissance des couches que leur composition. Des conditions opératoires sont déterminées (température de dépôt, composition de la phase réactive) pour obtenir l'architecture de dépôt ciblée. Celle-ci est caractérisée par microscopies électroniques et éllispométrie. La perte de transmittance du support est déterminée par spectroscopie UV-Vis en transmission. Elle est de l'ordre de 65% entre 450 nm et 700 nm.

La propriété antifouling est déterminée par immersion dans la Saule pendant une semaine. Les résultats sont probants. Des mesures de potentiel zeta en relation avec la morphologie de surface des revêtements permettent de tirer des premières conclusions afin de mieux appréhender l'interface « bactéries / matériau immergé ».

CM-05-897

Identification des propriétés mécaniques des surfaces tribologiquement transformées par essais nano-mécaniques

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-897

D. Tumbajoy-Spinel ¹, G. Kermouche ¹, S. Descartes ², J.M. Bergheau ³.

¹Ecole des Mines de Saint-Etienne, SMS Division, LGF - Saint-Etienne (France), ²INSA-Lyon, LAMCOS - Villeurbanne (France), ³ENISE, LTDS - Saint-Etienne (France).

La résistance à l'usure des surfaces métalliques représente un enjeu important à la fois du point de vue scientifique mais aussi et surtout du point de vue économique. Une façon d'augmenter cette résistance pour des coûts relativement peu élevés, est de conférer aux surfaces des propriétés spécifiques, permettant d'alléger les structures et d'améliorer les conditions de service des pièces mécaniques en générale.

Ils existent plusieurs techniques dans l'industrie qui permettent d'améliorer les propriétés de surface, et dans le cadre de ce projet on s'intéresse plus particulièrement aux traitements mécaniques de surface, tels que «Surface Mechanical Attrition Treatment, NanoPeening (grenailage), ou Friction Stir Processing »

Ces types des procédés soumettent le matériau à une charge mécanique répétitive, ce qui entraîne une forte déformation plastique en surface et ainsi une transformation de la structure en peau des matériaux (dénommées Transformations Tribologiques Superficielles - TTS). Cette transformation locale du matériau se manifeste dans un raffinement progressif de la microstructure dans une couche de quelques dizaines de micromètres à partir de la surface affectée.

Actuellement, il est bien connu que ces procédés génèrent une évolution des propriétés mécaniques, cependant un simple essai de micro-dureté n'est pas suffisant pour décrire et quantifier le gradient des propriétés mécaniques induites par l'hétérogénéité des zones affectées

L'objet de ce projet est le développement d'une méthodologie de mesure du comportement élastoplastique de ces zones hyper-déformées par l'utilisation d'essais d'indentation instrumentée (Fig.1 - Essais d'indentation instrumentée sur une zone TTS du fer pur) et de compression de micro-piliers sur plusieurs types des matériaux métalliques (Fer pur, Cuivre, Acier Inox austénitique).

CM-05-935

Développement et évaluation de nouveaux revêtements thermo-optiques noirs pour applications spatiales

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-935

L. Arurault ¹, C. Casademont ¹, J. Eck ², D. Lavielle ².

¹CIRIMAT - Institut Carnot, UPS/CNRS/INPT - Toulouse (France), ²TRAD - Labège (France).

Dans le domaine spatial, la température interne des satellites est régulée grâce notamment à des revêtements aux propriétés thermo-optiques (absorptivité solaire (α_s) et émissivité (ϵ)) contrôlées. Une des applications actuelles consiste ainsi en des revêtements anodiques noirs (ECSS-Q-ST-70-03), ayant de hautes propriétés thermo-optiques ($\geq 0,9$) et un rapport α_s/ϵ proche de 1. Toutefois, ces revêtements ont fait l'objet d'une alerte ESA [1-3], ce qui a motivé l'étude de nouveaux revêtements alternatifs, dans le cadre du projet DOSIMAT soutenu financièrement par la DIRECCTE Midi-Pyrénées (www.midi-pyrenees.direccte.gouv.fr). Dans ce contexte, des films anodiques ont été élaborés, dans diverses conditions opératoires, sur substrats d'aluminium (AA1050 ou 7175), puis fonctionnalisés par coloration électrochimique et/ou chimique. La microstructure et la composition chimique de ces revêtements ont été ensuite étudiées par MEB-FEG et EDX, tandis que leurs propriétés thermo-optiques ont été mesurées avant et après des tests simulant l'environnement spatial. Les revêtements ont ainsi été déjà soumis à des cyclages thermiques sous vide (10 cycles entre -80°C et $+80^\circ\text{C}$) afin d'évaluer la stabilité et l'adhérence des revêtements, et aussi à des irradiations sous Ultra-Violets jusqu'à 1000 ESH (heures équivalent soleil). Prochainement, les revêtements seront également testés sous flux de particules (électrons) afin d'évaluer leur aptitude à résister à l'environnement radiatif spatial.

[1] Y. Goueffon, L. Arurault, C. Mabru, C. Tonon, P. Guigue, Black anodic coatings for space applications: study of the process parameters, characteristics and mechanical properties, *Journal of Materials Processing Technology*, 209, (2009), 5151.

[2] Y. Goueffon, L. Arurault, S. Fontorbes, C. Tonon, C. Mabru, P. Guigue, Chemical characteristics, mechanical and thermo-optical properties of black anodic films prepared on 7175 aluminium alloy for space applications, *Materials Chemistry and Physics*, 120, (2010), 636.

[3] Y. Goueffon, G. Aldebert, C. Mabru, L. Arurault, C. Tonon, P. Guigue, Flaking of black anodic films in space environment: ageing and numerical simulation, *Mechanics of Materials*, 45, (2012), 72.

CM-05-941

Etude des mécanismes de colmatage de films anodiques sur alliages d'aluminium aéronautiques

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-941

K. Giffard ¹, L. Arurault ², C. Blanc ³, G. Odemer ³, V. Turq ², D. Dicaprio ⁴, B. Fori ¹, M.L. Debonfils-Lahovary ¹, B. Priet ³.

¹MECAPROTEC Industries - Muret (France), ²CIRIMAT - Institut Carnot, UPS/CNRS/INPT - Toulouse (France), ³Institut Carnot CIRIMAT, INPT/CNRS/UPS, ENSIACET - Toulouse (France), ⁴LECIME, ENSCP - Paris (France).

Les alliages d'aluminium sont largement utilisés dans le domaine aéronautique en raison de leur bon rapport densité/propriétés mécaniques, mais présentent en revanche une piètre tenue à la corrosion. Actuellement, la protection de ces pièces est généralement assurée par un film anodique poreux, qui est ensuite colmaté et éventuellement peint. Toutefois ces revêtements (et les procédés associés) sont remis en cause car ils contiennent des composés CMR, en particulier du chrome (VI), à proscrire dans le cadre de la directive REACH. A ce jour, des procédés alternatifs, performants et respectueux de l'environnement émergent, hormis au niveau du colmatage, qui reste l'objet de forts enjeux économiques et problématiques scientifiques. Par exemple, les études antérieures ont montré, sans toutefois en expliquer les mécanismes, que le colmatage s'opère généralement essentiellement en surface du film anodique, ce qui peut en limiter la tenue à la corrosion.

Le présent travail concerne le colmatage de films anodiques poreux élaborés en solution d'acide sulfurique sur deux substrats d'aluminium, l'alliage 1050 considéré comme une référence, et l'alliage 2024T3. Les surfaces et interfaces seront étudiées aux différentes étapes d'élaboration (en particulier avant et après colmatage, et après corrosion) par des techniques usuelles de caractérisations (MEB-FEG, SIMS, GDOES, SIE, BS). L'originalité de notre étude consistera à mettre en œuvre, en complément, des approches et techniques innovantes permettant d'enrichir les connaissances actuelles concernant les interactions entre film anodique poreux / solvant et sels de colmatage / agents de corrosion.

Ainsi, des analyses BET et des tests de mouillabilité permettront d'une part d'obtenir des valeurs de porosité et pour la première fois de la tortuosité des films anodiques, et d'autre part

d'en évaluer la mouillabilité et donc l'aptitude du solvant de colmatage à pénétrer au sein des pores à grand facteur de forme (250 à 2400).

Puis la mesure de potentiel zêta renseignera sur la nature des charges de surface aux différentes étapes d'élaboration du film anodique, fournissant des informations cruciales concernant les interactions entre film anodique et la solution de colmatage (nature des ions et contre-ions, pH), mais aussi au regard des mécanismes ultérieurs de corrosion.

CM-05-974

Dépôt chimique en phase vapeur : un procédé pour la fabrication de surfaces multifonctionnelles - vers des applications biomédicales

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-974

F. Bally ¹, A. Ross ², J. Lahann ³.

¹Université de Haute-Alsace, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) - Mulhouse (France), ²Food and Drug Administration - Silver Spring (États-unis), ³Karlsruhe Institute of Technology - Karlsruhe (Allemagne).

Surface functionality is of major interest in the development of biomaterials since it influences biomolecular interactions with synthetic materials. Chemical vapor deposition (CVD) polymerization is a robust, solvent-free process that can be used for surface modification [1]. This substrate independent technique enables the production of ultra-thin coatings on numerous substrates. The starting materials used to generate the coatings are substituted [2.2]paracyclophanes. Coatings may be spatio-selectively patterned on a single substrate and then further surface modified. In this work, we focused on the use of CVD polymerization to fabricate patterned bioactive surfaces for a broad range of biomedical applications [2,3].

Polymer coatings were prepared using a custom-designed CVD system. Depending on the application, different functionalized [2.2] paracyclophanes including aldehyde, ester, alkyne and ATRP starter (or combinations of these) were used as the starting material. Initially, the substrate was coated homogenously with the CVD film of interest. Then it was masked such that a second CVD film may be spatio-selectively patterned. Alternatively, surface modification is accomplished on the initial coating via spatio-selective click chemistry reaction(s) using microcontact printing. The spatio-selectivity of the reaction(s) is assessed via proteins or sugars immobilization and/or subsequent cell culture on 2D and 3D substrates.

Spatio-selective surface modification may be achieved using various patterning techniques including sequential CVD polymerization and microcontact printing. Subsequent click chemistry reactions and surface-initiated polymerization lead to the fabrication of smart multifunctional surfaces for biomedical applications. Various proteins and sugars could be selectively immobilized or combined on a single substrate. In addition, CVD-functionalized thermoformed

microchannels displayed spatio-selective protein immobilization which resulted in a spatially-controlled cellular distribution in subsequent fibroblast culture.

Patterning of multiple reactive CVD coatings enables the exploitation of distinct surface chemistries on a single surface which could be further modified to create designable biointerfaces and to develop biosensors.

[1] Chen et al., *Langmuir* **2011**, 27 (1), 34–48.

[2] Bally et al., *ACS Appl Mater Inter.* **2013**, 5 (19), 9262-9268.

[3] Waterkotte et al., *Adv Funct Mater.* **2013**, 24 (4), 442-450.

CM-05-982

Mise en oeuvre de la méthode de dépôt par aérosol pour la réalisation de revêtements aux propriétés originales.

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-982

O. Durand-Panteix ¹, M.A. Piechowiak ², J. Hénon ², P. Marchet ², G. Etchegoyen ¹, F. Rossignol ².

¹Centre de Transfert de Technologies Céramiques - 7 rue Soyouz - 87068 Limoges Cedex - Limoges (France), ²Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface - UMR 7315 CNRS - Centre Européen de la Céramique - 12 rue Atlantis - 87068 Limoges Cedex - Limoges (France).

La fabrication de matériaux céramiques en couches nécessite typiquement une première étape de mise en forme du film puis une seconde étape de traitement thermique afin de lui conférer les propriétés souhaitées. L'application d'un frittage interdit un certain nombre d'applications de matériaux céramiques dont la température de frittage est incompatible avec celles de matériaux de nature différente (métaux, plastiques, verres).

En outre, parmi les nombreux procédés de dépôts céramiques, très peu permettent d'obtenir des objets aux détails très fins, en des temps courts et avec des coûts de fabrication suffisamment bas.

Depuis quelques années le procédé de dépôt par aérosol froid [1] suscite un intérêt croissant en raison des nombreux avantages qu'il procure. En revanche ce procédé performant pour les métaux est encore peu adapté aux céramiques.

Ainsi, le procédé ADM[2] trouve toute sa place dans l'éventail des procédés de dépôts céramique et s'est fortement développé depuis une dizaine d'années. Le principe est de générer un aérosol sec d'une poudre micronique puis de l'accélérer à travers une buse de projection pour fragmenter les particules solides sur un substrat. Lors de la fragmentation, l'énergie cinétique est transformée en énergie de cohésion, permettant la densification du matériau sans qu'aucun frittage ne soit requis. De plus, les couches obtenues sont nanostructurées.

Le CTTC conduit un projet de développement d'une machine à pilotage numérique, capable de réaliser des objets sans intervention d'un opérateur, à l'aide d'un fichier CAO desdits objets (brevet n°FR1160790). Ce projet, nommé INPACT, pour Inorganic Nanostructured Parts by

Aerosol Cold Technology, est réalisé en collaboration avec le laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (Limoges) et l'entreprise CERADROP, fabricant de machine d'impression jet d'encre (Limoges).

L'intervention vise à présenter cette nouvelle technologie de dépôts sans frittage, au travers de quelques exemples de réalisations de couches céramiques aux propriétés originales.

[1] J. Villafuerte, "Current and Future Applications of Cold Spray Technology" Metal Finishing, 108 [1] 37-39 (2010).

[2] J. Akedo, "Room Temperature Impact Consolidation (RTIC) of Fine Ceramic Powder by Aerosol Deposition Method and Applications to Microdevices" Journal of Thermal Spray Technology 17 [2] 181-198 (2008).

AF-05-990

Élaboration, propriétés mécaniques et électriques de couches Ti₃SiC₂ réalisées par la méthode de dépôt d'aérosol.

05 - Interfaces et revêtements

#AF-05-990

J. Henon¹, M.A. Piechowiak¹, O. Durand-Panteix², G. Etchegoyen², F. Rossignol¹, P. Marchet¹, V. Coudert¹, O. Masson¹, C. Dublanche-Tixier¹, B. Lucas³.

¹SPCTS UMR 7315, Centre Européen de la Céramique, 12 Rue Atlantis - 87068 Limoges Cedex (France), ²CTTC, Centre de Transfert de Technologies Céramiques - Parc d'ESTER - Rue Soyouz -BP36823 - 87068 Limoges Cedex (France), ³XLIM UMR 7252 Université de Limoges, 123 avenue Albert Thomas - 87060 Limoges Cedex (France).

Les matériaux de la famille des phases MAX tel Ti₃SiC₂ (le plus étudié) attirent beaucoup l'attention en raison de leur unique combinaison de caractéristiques typiques aux métaux ainsi qu'aux céramiques. Les propriétés de Ti₃SiC₂, comme par exemple une densité et un coefficient de frottement faibles, une bonne conductivité thermique et électrique, ainsi qu'une bonne résistance aux chocs thermiques, ouvrent des possibilités d'applications industrielles très vastes. Actuellement, l'élaboration de couches de Ti₃SiC₂ est habituellement réalisée par les techniques CVD ou PVD bien connues, mises en œuvre à haute température.

Pour la première fois, nous avons proposé l'application d'une technologie innovante de dépôt par aérosol (Aerosol Deposition Method (ADM)) qui vise à déposer une couche par projection d'une poudre sèche de Ti₃SiC₂. Le potentiel considérable de l'ADM est la possibilité de déposer des poudres céramiques à température ambiante et sans nécessiter de traitement thermique ultérieur.

Durant le procédé, la poudre commerciale Ti₃SiC₂ est impactée et fragmentée sur un substrat en verre. L'influence des paramètres du procédé sur le taux de dépôt et sur la morphologie de la surface est étudiée par MEB et AFM. Une nano-organisation originale des particules fragmentées est analysée par MET. Les nano grains observés s'organisent de façon sinusoïdale dans le plan du substrat et forment une couche dense et adhésive. L'analyse par DRX montre une évolution de la taille des cristallites dans l'épaisseur de la couche.

Les propriétés électriques sont fortement influencées par la microstructure anisotrope de la couche. La conductivité électrique des couches est de deux ordres de grandeur plus basse que pour un massif Ti₃SiC₂. De plus, l'influence des joints de grains est examinée par le biais d'une

cartographie de la résistance électrique enregistrée par AFM (montage Resiscope). La présence des liaisons métalliques se traduit par un coefficient de Seebeck négatif, observé aux basses températures.

Enfin, les essais de nano-indentation indiquent une faible dureté et un module d'élasticité modéré, en raison de la nanostructuration du dépôt.

CM-05-998

REVETEMENTS SANS CHROME VI POUR LE TRAITEMENT DE SURFACE D'ALLIAGES DE MAGNESIUM

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-998

J. Frayret ¹, S. Pommiers-Belin ¹, S. Zoccali ², A. Castetbon ¹, M. Potin-Gautier ¹.

¹UPPA - Pau (France), ²Spi Aero - Mauleon (France).

Le magnésium et ses alliages sont couramment utilisés dans les domaines automobile, aéronautique et aérospatial du fait d'une faible densité et d'un rapport force/poids optimal. Cependant, leurs faibles résistances à la corrosion et à l'usure constituent un frein à leur utilisation. Pour palier à ce problème, un revêtement protecteur est déposé sur la surface des pièces suite à une immersion dans un bain de chrome VI (procédé de mordantage). L'utilisation du bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) élément essentiel du mordantage est limitée depuis le 18 décembre 2006 et sera complètement interdite en 2017 par la réglementation REACH du fait de sa toxicité.

La détermination des mécanismes chimiques du mordantage et des propriétés du revêtement final a permis de mettre à jour des solutions alternatives sans utilisation de chrome VI. Ces solutions ont été classées selon trois catégories : A (l'oxydant utilisé participe à la protection de la pièce), B (un agent protecteur est ajouté à un oxydant qui ne participe pas au dépôt), AB (le revêtement est formé par la réduction de l'oxydant utilisé et par la précipitation d'un agent protecteur supplémentaire). Les revêtements obtenus avec ces solutions présentent des propriétés de protection contre la corrosion très intéressantes voire meilleures que celles obtenues avec un traitement par mordantage. Ces revêtements présentent aussi des propriétés d'adhérence pour l'application de peintures ou de vernis nécessaires à leur utilisation. Les compositions chimiques de ces revêtements seront aussi présentées et seront reliées aux propriétés des dépôts.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un projet FUI « CARAIBE » (CARters Aéronautiques Innovant à Bénéfice Environnemental)

CM-05-1016

Optimisation des paramètres de réticulation d'un revêtement EB : influence de la dose sur le développement des contraintes et sur les propriétés d'une finition EB.

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-1016

M. Wenkin, F. Aquilano, A. Pirmez.

CoRI - Limelette (Belgique).

Les peintures réticulables sous UV ou sous un faisceau d'électrons (EB) représentent une alternative intéressante aux peintures à base de solvants puisqu'elles présentent l'avantage d'être liquides, sans solvants et très réactives.

Un système de protection de l'acier contre la corrosion, composé d'un primaire UV et d'une finition EB, a été développé. L'influence de la dose sur les propriétés de la finition réticulée par Electron Beam a été étudiée. Outre son influence sur des propriétés telles que l'adhérence, la dureté, la flexibilité, la résistance chimique, la résistance aux vieillissements accélérés, l'effet de la dose sur le développement des contraintes a également été évalué. Celles-ci se développent dans la plupart des revêtements organiques à une température inférieure à la température de transition vitreuse du revêtement. Elles peuvent avoir trois origines : la formation du film, une variation de l'humidité relative et/ou une variation de la température. Elles agissent directement contre l'adhésion et la cohésion et peuvent être à l'origine de problèmes de délamination et/ou de fissuration. Il est donc essentiel de réduire ces contraintes au minimum tout en maintenant les autres propriétés à leur optimum.

AF-05-1032

Etude du comportement de l'usure et corrosion des plaquettes en carbure revêtus par TiN

05 - Interfaces et revêtements

#AF-05-1032

N. Belhamra.

université de biskra - Biskra (Algérie).

Depuis plus de dix ans, l'utilisation d'outils coupants non-revêtus en usinage tend à disparaître au profit d'outils revêtus. Cette tendance, d'abord instaurée en tournage, est peu à peu généralisée pour tous les outils coupants (fraisage, taillage et perçage). Les revêtements d'outils sont donc principalement conçus pour les protéger contre nombreux agressions extérieures tels que l'usure et la corrosion qu'ils subissent lors d'une opération d'usinage.

Les revêtements de nitrure de titane TiN obtenus par CVD sont les plus utilisées pour protéger les outils carbure lors de l'usinage des métaux. L'objectif de notre travail est l'analyse de l'usure et de la corrosion de revêtement TiN. De ce fait, les tests d'usure ont été effectués en tournage d'acier 42CD4 avec la plaquette Sandvik GC4035 aux différentes vitesses de coupe et aux différents temps d'usinage. La résistance à la corrosion a été mesurée, dans une solution aqueuse 0.5M NaCl naturellement aérée, avec le test de polarisation potentiodynamique. Nos observations à l'aide de microscope électronique à balayage (MEB) et des analyses obtenus par microanalyse X (EDX) montrent que le revêtement TiN est le mieux revêtement approprié pour les plaquettes en carbure.

CM-05-1050

Germination et croissance latérale de siliciures de Ni à des interfaces incohérente ou cohérente

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-1050

K. Hoummada ¹, M. El Kousseifi ¹, T. Epicier ², F. Panciera ¹, D. Mangelinck ¹.

¹Aix-Marseille Université, CNRS, IM2NP, Case 142, 13397 Marseille Cedex 20, France - Marseille (France), ²Université de Lyon, MATEIS, umr 5510, Bât. B. Pascal, INSA de Lyon, F-69621, Villeurbanne - Lyon (France).

La diffusion réactive entre un film et un substrat peut être utilisée pour la fabrication de films minces possédant des propriétés physiques, chimiques ou structurales remarquables. Ces films minces jouent un rôle essentiel dans de nombreuses applications, aussi bien dans le domaine de la microélectronique que dans le domaine du soudage ou de la corrosion. Les siliciures sont les couches minces couramment utilisées pour faire des contacts dans la microélectronique et sont obtenus par diffusion réactive entre un film de métal et le substrat de Si [1]. La formation des siliciures produit des contraintes considérables dans la couche nt qui sont dues au changement de volume local lors de la réaction interfaciale à l'état solide [2]. Pour les épaisseurs les plus faibles, le rôle de la germination, de la croissance latérale, de la contrainte et de la mobilité d'interface devient prépondérants mais ces mécanismes sont moins bien caractérisés et compris.

Dans ce travail, nous présenterons dans un premier temps des mesures in situ et en temps réel de diffusion réactive par diffraction de rayons X. Ces mesures ont permis de déterminer les cinétiques de formation des siliciures de Ni allié en Pt [3] et notamment des régimes de réaction aux interfaces et de croissance latérale. Des analyses ex situ par microscopie électronique en transmission et sonde atomique tomographique ont mis en évidence les étapes de croissance latérale à l'interface ainsi que l'espèce qui diffuse majoritairement. Ces résultats donnent aussi une indication sur le mécanisme de relaxation des contraintes dans les siliciures.

[1] F. M. d'Heurle, P. Gas, J. Mater. Res. 1 (1986) 205.

[2] O. Thomas, PlastOx 2007 (2009) 277–286 (DOI: 10.1051/ptox/2009020).

[3] K. Hoummada, C. Perrin, D. Mangelinck, J. Appl. Phys., Vol 6, p. 063511, 2009.

CM-05-1057

Revêtements d'alumine amorphe appliqués par MOCVD dans des flacons en verre : procédé, structure et résistance hydrolytique

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-1057

P.L. Etchepare ¹, H. Vergnes ², D. Samélor ¹, C. Brasme ³, B. Caussat ², C. Vahlas ¹.

¹Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) - Toulouse (France), ²Laboratoire de Génie Chimique (LGC) - Toulouse (France), ³SGD - Mers-Les-Bains (France).

Les matériaux utilisés pour le packaging sont régulièrement revêtus d'une couche barrière afin de réduire les interactions entre le contenant et son contenu [1]. Sur les flacons en verre, le dépôt de ces couches permet de limiter la dégradation de leur surface interne et d'améliorer la stabilité des propriétés du produit au contact.

Dans ce contexte, un procédé de dépôt chimique à partir d'une phase vapeur (CVD) de tri-isopropoxyde d'aluminium (TIA) par injection liquide directe a été mis en œuvre pour appliquer un revêtement d'alumine amorphe sur les parois internes d'un flacon en verre. Des films submicroniques sont déposés à différentes pressions comprises entre 666 Pa et proches de l'atmosphérique, pour un profil prédéterminé de températures des parois du flacon entre 753 K et 973 K. Les films obtenus sont amorphes et présentent une microstructure dense et lisse [2]. Leurs caractéristiques structurales et composition chimique sont étudiées en fonction des conditions opératoires, notamment avec l'augmentation de la pression. La résistance hydrolytique, qui correspond à la résistance du verre à la cession de substances minérales solubles au contact de l'eau, et le relargage de l'aluminium sont également évalués pour des revêtements obtenus pour différents jeux de paramètres du procédé. La compréhension des relations entre paramètres opératoires et caractéristiques des dépôts devrait permettre l'optimisation du procédé en vis-à-vis des propriétés barrières recherchées.

[1] Struller, C.F.; Kelly, P.J.; Copeland, N.J. *Surf. Coat. Tech.* **2014**, 241, 130-137

[2] Sovar M.-M., Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (2006), *Du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus.*

CM-05-1066

Cloquage de films minces: influence de la pression atmosphérique et de la plasticité du film

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-1066

S. Hamade ¹, J. Durinck ¹, G. Parry ², J. Colin ¹, C. Coupeau ¹, J. Grilhé ¹.

¹Institut P' - Chasseneuil-Futuroscope (France), ²SIMAP - Grenoble (France).

Le dépôt de films minces sur substrats est très utilisé dans beaucoup d'applications technologiques telles que les composants microélectroniques, les revêtements offrant une protection à la corrosion ou ayant des propriétés mécaniques particulières. Un des principaux défis est d'avoir une meilleure compréhension du phénomène de délamination du dépôt à l'origine de la perte des propriétés intéressantes que l'on souhaitait conférer au matériau. Une des sources principales du phénomène est la présence de fortes contraintes résiduelles provenant du processus de dépôt lui-même ou de la différence des coefficients de dilatation thermique entre le dépôt et le substrat. Si les contraintes sont de compression, les zones délaminées peuvent flamber conduisant à des défauts néfastes communément appelés « cloques ».

Depuis plus d'une dizaine d'années, le cloquage de films minces a été largement étudié au laboratoire à partir d'observations expérimentales par microscopie à force atomique [1], de simulations atomistiques [2] et de modèles analytiques développés dans le cadre de la théorie des plaques minces de Föppl-von Kármán [3,4]. Entre autres résultats, il a pu être montré qu'un environnement de basse pression existait entre les cloques et le substrat et que le film pouvait se déformer plastiquement au cours du cloquage. Plus récemment, des expériences conduites sur des dépôts d'or en couches minces ont mis en évidence des morphologies de cloques particulières en forme de " donut ".

La méthode des éléments finis a été utilisée pour expliquer le processus de formation de telles morphologies. Il s'avère que leur apparition n'est possible que lorsque les cloques sont considérées sous-pressurisées par rapport à la pression atmosphérique et que le film s'est déformé plastiquement à la base des cloques circulaires, se manifestant par des pliures. Un scénario de la formation de ce type de cloque est proposé depuis le processus de dépôt sous vide jusqu'à la mise sous atmosphère ambiante de l'échantillon.

- [1] Coupeau C., Grilhé J., Dion E., de Morais L., Colin J., Thin Solid Films (2010), 518, 5233
- [2] Durinck J., Coupeau C., Colin J., Grilhé J., Applied Physics Letters (2008), 93, 221904
- [3] Colin J., Coupeau C., Durinck J., Grilhé J., EPL (2009), 86, 54002
- [4] Colin J., Coupeau C., Durinck J., Cimetière A., Grilhé J., PRE (2014), 89, 032410

CM-05-1072

Durabilité d'alliages Fe-Si massifs et en revêtements PVD en conditions oxydantes et tribologiques

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-1072

A. Mège-Revil ¹, K. Biotteau ¹, J. Caro ², A. Pardo ², R. Bonet-Montserrat ², B. Rieu ³, D. Balloy ⁴.

¹Laboratoire de Mécanique de Lille - Villeneuve D'ascq (France), ²Centro de Tecnologia de Manresa - Manresa (Espagne), ³STS - Montsoul (France), ⁴Unité Matériaux Et Transformations - Villeneuve D'ascq (France).

Les alliages de fer et de silicium ont été largement étudiés depuis le début du vingtième siècle. Cependant, bien que les applications des aciers et fontes au silicium soient très développées, les alliages à forte teneur en silicium ont été délaissés pour des raisons pratiques évidentes : trop durs, ils sont inusinables. En effet, la forte solubilité du silicium dans la ferrite permet de durcir considérablement l'alliage ferreux, et la présence de l'intermétallique FeSi à partir de 25% at. va dans le même sens.

Plutôt que d'utiliser un alliage massif, il devient alors intéressant de profiter des propriétés mécaniques et chimiques des Fe-Si pour permettre à un matériau métallique de mieux endurer des sollicitations sévères en frottement ou en atmosphère oxydante.

Dans cette étude, des revêtements ont été déposés sur acier par PVD afin d'étudier leur durabilité en frottement, en corrosion aqueuse et sèche. Des essais tribologiques ont également été menés sur des alliages massifs réalisés par fonderie dans le but de s'affranchir des limitations causées par l'adhérence des revêtements. Des pistes d'amélioration de l'adhérence du dépôt seront également explorées au regard des possibilités techniques limitées par les technologies de traitements de surface.

AF-05-115

Corrélation entre dégradations tribologiques et dissipation thermique dans une couple carbure de silicium et carbone-graphite

05 - Interfaces et revêtements

#AF-05-115

K. Delbé ¹, S. Lafon-Placette ¹, H. Wellemane ¹, J. Denape ¹, M. Ferrato ².

¹École Nationale d'Ingénieurs de Tarbes - Tarbes (France), ²BOOSTEC - Tarbes (France).

Lors des essais tribologiques une majorité de l'énergie mécanique est convertie en énergie thermique dans l'interface entre les pièces mises en contact. Les conditions thermodynamiques évoluent durant les premiers instants rapidement pour atteindre un régime stationnaire. Dans ce contexte, nous avons étudié un couple de bague de frottement l'une en carbure de silicium (SiC) et l'autre en carbone-graphite (CG) pour identifier les effets thermiques qui ont lieu lors du contact dynamique.

Nous avons choisis des bagues en CG imprégné avec de la résine phénolique, du PTFE ou de l'antimoine dans le but de modifier de façon contrôlée leurs propriétés de diffusion thermique et les modes d'accommodation. Les mécanismes de dégradations tribologiques qui surviennent à l'interface entre le couple SiC/CG sont étudiés avec un tribomètre rotatif réalisant un contact conforme anneau/anneau, à température ambiante, avec une vitesse de glissement de 0,5 m/s et une pression de contact de 1 MPa. Les évolutions thermiques sont mesurées expérimentalement à la fois avec une caméra thermique et des thermocouples plongés dans les bagues en CG.

La température de contact est calculée grâce à un modèle analytique, et la diffusivité thermique des bagues en CG imprégné est vérifiée par méthode inverse. Ainsi, les bagues contenant de la résine phénolique ont une diffusivité thermique comparable aux bagues en CG non imprégné. Lorsqu'il s'agit d'une imprégnation au PTFE, la diffusivité est réduite tandis que l'ajout d'antimoine l'augmente.

Une discussion de ces travaux est proposée en accord avec le concept du triplet et du circuit tribologique. Un mécanisme de dégradations des bagues mettant en jeu à la fois les débits de matière et les débits d'énergie dans le contact est proposé. Les résultats expérimentaux montrent que les bagues en SiC sont généralement préservées de l'usure, de plus la chaleur s'y écoule rapidement. Les bagues en CG produisent beaucoup plus de matière et apportent dans l'interface les constituants du tribofilm. Les bagues en CG imprégnée avec de l'antimoine, et donc avec une diffusivité thermique élevée, permettent d'évacuer une importante quantité

d'énergie sous forme thermique dans la structure du tribomètre. Toutefois, si cette énergie est maintenue dans le contact, elle est emmagasinée par le tribofilm et peut entraîner sa destruction. Ce phénomène est mis en évidence dans le cas de bagues ayant été imprégnées avec du PTFE.

CM-05-1116

Evolution des propriétés mécaniques de surface suivie par spectrométrie Raman sur des couples en carbure de silicium et en carbones imprégnés

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-1116

K. Delbé ¹, S. Lafon-Placette ¹, J. Denape ¹, M. Ferrato ².

¹École Nationale d'Ingénieurs de Tarbes - Tarbes (France), ²BOOSTEC - Tarbes (France).

Les garnitures mécaniques en carbure de silicium (SiC) sont généralement utilisées en milieu lubrifié. Toutefois afin d'accéder à de nouvelles applications technologiques, il peut être nécessaire de les employer en contact sec. Cependant, l'emploi du couple SiC/SiC dans les conditions de frottement sec conduit à une usure sévère des garnitures, voire à leur rupture.

Afin de développer cette application une des bagues est remplacée par un matériau en carbone-graphite (CG) dont les propriétés mécaniques et tribologiques sont renforcées par le procédé d'imprégnation qui consiste à introduire dans les porosités du CG un polymère ou un métal ductile à basse température. Dans cette étude, nous avons choisi l'imprégnation soit par une résine phénolique, du PTFE, ou de l'antimoine. Ces ajouts ont pour effet respectif de renforcer la structure de la bague en CG, de diminuer son énergie de surface et de permettre l'accommodation par déformation du film interfacial.

Nous proposons d'étudier les mécanismes de dégradations tribologiques qui surviennent à l'interface entre le couple SiC/CG au moyen d'un tribomètre rotatif réalisant un contact conforme anneau/anneau, à température ambiante, avec une vitesse de glissement de 0,5 m/s et une pression de contact de 0,1 MPa. Les faciès d'usure et les tribofilms sont examinés par microscopie électronique à balayage et par spectroscopie de dispersion des rayons X. La spectrométrie Raman vient compléter l'identification chimique des films tribologiques. Cette technique permet la mesure et la cartographie de la taille des cristallites de graphite et la répartition des contraintes résiduelles à la surface des bagues en SiC ou en CG.

La description des mécanismes de dégradation des matériaux s'appuie sur le concept du circuit tribologique qui exprime un bilan des débits de matière dans le contact. Dans le cas des couples SiC/CG, les débits sources proviennent principalement des bagues en CG. Les bagues en SiC sont préservées de l'usure. Pour tous les couples de frottement, le troisième corps contient du carbone amorphe et des cristallites de grandes dimensions dont le maintien dans le

contact est favorisé par la dynamique du tribomètre. L'atmosphère continue à jouer un rôle dans l'interface car, bien que le contact soit conforme, l'oxydation de l'antimoine est détectée à la surface des bagues qui en sont imprégnées. Les tribofilms les plus stables réduisent le débit d'usure et cette stabilité est fonction de l'imprégnant employé.

CM-05-1154

Revêtements hybrides architecturés à propriétés anticorrosion et érosion obtenus par voie sol-gel pour l'acier DC04

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-1154

C. Lavoilee ¹, M.J. Menu ², M. Gressier ², J. Garcia ¹, J.M. Sobrino ¹, J. Reby ³.

¹CETIM, Pôle « Matériaux Métalliques et Surfaces », 52, Avenue Félix Louat CS 80067 - 60304 Senlis Cedex (France), ²Université de Toulouse, Université Paul Sabatier, Institut Carnot CIRIMAT, 118 Route de Narbonne - 31062 Toulouse Cedex 09 (France), ³CETIM, Pôle « Matériaux Métalliques et Surfaces », 74, route de la Jonelière - CS 50814 - 44308 Nantes Cedex 3 (France).

L'augmentation du prix des métaux tels que le nickel ou le chrome fait que le remplacement de l'acier inoxydable est un problème économique majeur qu'il serait possible de résoudre par l'élaboration d'un revêtement sur un acier à faible coût tel que l'acier à bas carbone DC04. La fonction attendue du revêtement est de protéger efficacement les équipements contre la corrosion et l'érosion. Dans la bibliographie seules quelques études traitent de revêtements obtenus par voie sol-gel sur acier bas carbone. Il est rapporté que les revêtements sont peu performants contre la corrosion mais que l'introduction d'inhibiteurs de corrosion tels que des sels de cérium(III) améliore la tenue¹. La densification des revêtements à base silice-époxy permet d'améliorer la dureté du revêtement², mais les performances contre la corrosion ne sont pas suffisantes³. Les propriétés mécaniques sont aussi renforcées par l'introduction de nanoparticules d'oxydes inorganiques tels que la silice⁴, l'alumine⁵, la zircone⁶ ou la cériine⁶. En tenant compte de la spécificité de l'acier DC04, nous avons élaboré des revêtements architecturés densifiés en surface dans le but de conférer à cet acier des propriétés anticorrosion et anti-érosion. La morphologie et microstructure des revêtements ont été caractérisées par microscopie optique 3D, microscopie électronique à balayage et interférométrie. Une analyse par RMN ¹³C et ²⁹Si du solide a permis d'évaluer le niveau de polymérisation des réseaux organique et inorganique. La validation des travaux est établie par la mise en œuvre de tests d'immersion dans des solutions corrosives et par des caractérisations en spectroscopie d'impédance électrochimique, nanoscratch et nanoindentation. Les premiers résultats obtenus montrent que cette voie est prometteuse.

Ce travail a été effectué le cadre du laboratoire commun CETIMAT, où CIRIMAT et CETIM collaborent pour plusieurs aspects de leur recherche.

1 M. Aparicio et al., J. Sol-Gel Sci. Technol. 52 (2009) 31-40.

2 M. Grundwürmer et al., *Wear* 263 (2007) 318-329.

3 I.B. Singh et al., *Corrosion Science* 50 (2008) 639–649.

4 J.-M. Yeh et al., *J. Applied Polym. Sci.* 112 (2009) 1933-1942.

5 S. Turri et al., *J. Applied Polym. Sci.* 118 (2010) 1720-1727.

6 G. Tsaneva et al., *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* 43 (2) (2008) 231-238.

CM-05-1156

Etude de l'effet réservoir de nanoparticules de silice et de boehmite à hautes surfaces spécifiques : application aux revêtements anticorrosion

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-1156

R. Noiville ¹, M. Gressier ¹, M. Menu ¹, J.P. Bonino ¹, S. Duluard ¹, B. Fori ², C. Gazeau ², P. Bares ².

¹CIRIMAT-UMR CNRS 5085, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 - Toulouse (France), ²Mécaprotec Industries, 34 Boulevard Joffrey, 31605 - Muret (France).

Les alliages d'aluminium occupent une place importante dans l'aéronautique en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques couplées à leur faible densité. Cependant, la présence de cuivre dans les séries 2XXX, crée une microstructure hétérogène, rendant l'alliage sensible à la corrosion. Actuellement les traitements de surface à base de chrome(VI) sont très efficaces. Cependant ce dernier est CMR (Cancérigène, Mutagène et Reprotoxique) et la réglementation REACH programme son interdiction totale. Ces dernières années, des revêtements sol-gel hybrides ont été développés comme barrière de protection contre la diffusion des agents corrosifs à l'interface revêtement/métal.^[1,2,3] Cependant, lorsque le revêtement est endommagé, une protection anticorrosion active peut être ajoutée avec l'incorporation de nanoréservoirs chargés d'inhibiteurs de corrosion. Le revêtement nanocomposite révèle à long terme une meilleure protection contre la corrosion en comparaison avec un revêtement sans réservoirs mais n'égalise pas encore les traitements au Cr(VI).^[1,4]

L'objectif de ce travail est d'augmenter la quantité de cérium(III) physisorbé, utilisé comme inhibiteur de corrosion, afin d'améliorer les performances anticorrosion. Pour cela nous avons élaboré de nouveaux revêtements hybrides sol-gel contenant différents nanoréservoirs de cérium(III). La première étape a été la synthèse de nanoparticules de silice et de boehmite présentant une grande surface spécifique. La seconde étape a consisté à évaluer, par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la libération de l'inhibiteur afin de mettre en évidence l'effet nanoréservoir, attendu dans la protection active à long terme. Les sols hybrides chargés de nanoréservoirs ont été ensuite déposés par la méthode trempage-retrait sur un alliage d'aluminium 2024-T3. Enfin les performances anticorrosion des revêtements nanocomposites ont été estimées par spectroscopie d'impédance électrochimique en milieu

corrosif ainsi qu'au brouillard salin neutre (BSN). A des fins comparatives deux suspensions commerciales de silice et de boehmite ont été étudiées.

- [1] Jaubert et al. patents UN 643-BF 14311–cas 33 EP/CA 10/2011; UN 643-BF 14630–cas 37 EP/CA 10/2011
- [2] M.L.Zheludkevich, I.M.Salvado. J.Mater.Chem, 2005, 15, 5099-5111
- [3] N.N.Voevodin, J. W. Kurdziel, Surface and Coatings Technology, 2006, 201, 1080-1084.
- [4] D.G.Shchukin, M.L.Zheludkevich, H.Möhwald, J.Mater.Chem, 2006, 16, 4561-456

CM-05-1226

Nouveaux réservoirs anti-corrosion pour les revêtements protecteurs

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-1226

I. Gergianakis, M. Fils, P. Bacchin, Y. Hallez, M. Meireles.

Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique - Toulouse (France).

L'utilisation de Chrome hexavalent, comme inhibiteur de corrosion dans les revêtements protecteurs de pièces métalliques, sera bientôt interdite car cet élément est considéré comme cancérigène et mutagène. Dans la stratégie de développement de produits alternatifs, le Cerium présente des propriétés d'inhibition de corrosion comparables à celle du Chrome tout en ayant un impact environnemental et sanitaire moins critique [1]. Des études ont toutefois montré qu'il existe une concentration limite en Cérium au-delà de laquelle une détérioration de la barrière de protection se produit bien avant l'attaque par la corrosion [2]. Une stratégie consiste alors à confiner le Cérium dans des réservoirs du sein desquels il ne sera libéré qu'en cas de détérioration du revêtement.

La voie étudiée ici est celle de l'adsorption de Cerium sur des nano-particules d'oxyde inorganiques en dispersion aqueuse. Elle est justifiée par l'importante surface spécifique obtenue avec de tels systèmes mais peut être limitée si la stabilité de la dispersion vis à vis de l'agrégation n'est pas assurée. Les principaux résultats discutés concernent les conditions physico-chimiques favorables à une adsorption maximale du Cerium à la surface des nanoparticules permettant de maintenir la stabilité de la dispersion de nanoparticules. La désorption a également été étudiée dans des conditions (pH, salinité) qui correspondent à celles du micro-environnement autour d'une zone endommagée sur un substrat métallique, en raison des phénomènes de corrosion.

[1] M. Dabalà et al. Corrosion resistance of cerium-based chemical conversion coatings on AA5083 aluminium alloy. *Materials and Corrosion*, 55(5):381–386, 2004.

[2] C. F. Malfatti et al. The influence of cerium ion concentrations on the characteristics of hybrid films obtained on AA2024-T3 aluminum alloy. *Materials and Corrosion*, 63(9):819–827, 2012.

CM-05-1229

Simulation numérique du séchage d'un film colloïdal

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-1229

I. Gergianakis, M. Meireles, P. Bacchin, Y. Hallez.

Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique - Toulouse (France).

L'utilisation de transitions "sol-gel" est une approche relativement nouvelle de développement de revêtements fonctionnalisés sur des substrats métalliques. Parmi ces avantages, on trouve une bonne adhérence sur les substrats, des modes de préparation variés et le fait que les propriétés du produit final puissent être contrôlées grâce aux paramètres opératoires. Un problème récurrent des systèmes contenant des particules en écoulement, est l'apparition d'inhomogénéités provoquées par les phénomènes de transport. Dans le cas d'un film colloïdal en cours de séchage, un déplacement des particules vers les frontières peut être observé. Ce flux crée des gradients de concentration en particules dans la dispersion et peut aller jusqu'à engendrer la formation d'une phase solide. Ce flux, crée initialement des zones consolidés sur les bords et des variations sur la concentration de particules. Lorsque le film est complètement solidifié, ces variations auront un impact sur le profil du film et son homogénéité.

Dans ce travail, nous simulons le séchage d'un film colloïdal grâce à une approche Eulérienne et la méthode des volumes finis. L'écoulement de la phase liquide et le transport des particules solides sont obtenus par la résolution des équations de Navier-Stokes et d'une équation de convection-diffusion respectivement. Les interactions non-hydrodynamiques (e.g. électrostatiques) entre particules sont modélisées en utilisant un coefficient de diffusion collectif qui dérive de mesures expérimentales des variations de pression osmotique de la dispersion en fonction de la concentration en colloïdes. Le coefficient de diffusion dépend de la concentration de manière non-linéaire. Les résultats discutés concernent la morphologie du film pendant le séchage, ainsi qu'une comparaison des fronts de séchage avec des résultats expérimentaux issus d'une visualisation.

CM-05-1241

Élaboration de carbure de silicium par CVD à partir du système $\text{SiHCl}_3/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-1241

G. Laduye ¹, G. Chollon ¹, C. Descamps ², A. Delcamp ³, G. Vignoles ⁴.

¹LCTS-CNRS - Pessac (France), ²Herakles-LCTS - Le Haillan (France), ³Herakles - Le Haillan (France), ⁴LCTS-U. Bordeaux I - Pessac (France).

Le carbure de silicium (SiC) est un matériau de choix pour les applications structurales à hautes températures et en particulier en tant que matrice de matériaux Composites à Matrice Céramique (CMC). Les CMC à matrice SiC sont utilisés par exemple pour les volets secondaires de la tuyère de l'avion de combat Rafale.

Bien que SiC puisse être élaboré par voie gazeuse à partir de différents précurseurs chlorosiliciés et carbonés ($\text{SiCl}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$, $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2\dots$), le système $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ a été privilégié pour l'élaboration des matrices des CMC.

L'utilisation d'un précurseur de SiC mono-source tel que CH_3SiCl_3 peut parfois rendre le contrôle de la composition et de la structure du dépôt délicat. En outre, la CVD se caractérise par un rendement faible, la plupart de CH_3SiCl_3 étant transformée en sous-produits gazeux et non en SiC. Ce travail vise à une meilleure maîtrise du dépôt de SiC par CVD en terme de gestion des précurseurs et des produits, tout en préservant les propriétés physico-chimiques des matrices de SiC. Une des voies envisagées consiste à exploiter le système chimique $\text{SiHCl}_3/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$, composé d'un hydrocarbure réactif et d'un précurseur de silicium relativement stable comparé à CH_3SiCl_3 .

Nous nous proposons d'étudier l'influence de la composition initiale de la phase gazeuse, de la pression totale et de la température sur la nature et la vitesse de dépôt dans un réacteur CVD à parois chaudes fonctionnant sous pression réduite. Les résultats seront corrélés à une analyse quantitative de la phase gazeuse par spectroscopie infrarouge et à une modélisation thermochimique et cinétique afin d'identifier les mécanismes du dépôt.

La figure ci-dessous montre des dépôts successifs de différente nature élaborés à partir du système $\text{SiHCl}_3/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$.

AF-05-1424

Utilisation d'un procédé hybride DCMS/HiPIMS pour la synthèse de couches minces de carbone amorphe.

05 - Interfaces et revêtements

#AF-05-1424

J. Courtier ¹, P. Briois ¹, E. Monsifrot ², F. Schuster ³, A. Billard ¹.

¹UTBM, IRTES LERMPS, Site Montbéliard, F-90010 Belfort, France - Belfort (France),

²DEPHIS SARL, 75, avenue Oehmichen - Bâtiment Q 25460 Etupes, France - Etupes

(France), ³CEA, Cross Cutting Program Adv Mat Saclay, F-91191 Gif Sur Yvette, France - Gif Sur Yvette (France).

Depuis les années 1980, l'intérêt porté aux couches minces de carbone amorphe (Diamond Like Carbon) n'a cessé de croître grâce à leurs propriétés exceptionnelles. Actuellement, les domaines d'application de ces dépôts sont nombreux, allant du secteur biomédical à la fabrication d'éléments moteur. De nombreuses techniques ont d'ores et déjà été utilisées pour élaborer des couches de carbone amorphe. Néanmoins, l'emploi de décharge fortement ionisée (HiPIMS : High Power Impulse Magnetron Sputtering) ouvre de nouvelles perspectives dans la synthèse de ce matériau. En effet, cette technologie doit permettre une amélioration significative de la qualité et de la polyvalence des revêtements de carbone amorphe.

Dans cette étude, nous proposons d'explorer la synthèse de couches minces de carbone amorphe contenant de l'hydrogène (a-C:H) ou non (a-C) à l'aide d'un procédé hybride de pulvérisation cathodique magnétron en décharge continue/impulsionnelle (DCMS/HiPIMS) puis de comparer ces couches à des dépôts standards obtenus par DCMS. Les films ont été synthétisés sur des pions d'acier M2 trempés et revenus dans un bâti industriel CemeCon CC800/9 Custom. Les films de a-C ont été obtenus à partir d'une cible de graphite. Pour les films de a-C :H la cible de graphite a été pulvérisée en présence d'acétylène. L'adhérence des couches a été vérifiée à l'aide d'un essai d'indentation Rockwell C sous forte charge. L'influence des paramètres de dépôt sur la morphologie des couches a été étudiée par l'observation au MEB du faciès de rupture. Les propriétés tribologiques des revêtements ont été réalisées par essai pion-plan afin de déterminer l'évolution du coefficient de frottement en fonction des conditions d'élaboration. Enfin, la dureté des couches a été déterminée par nano indentation instrumentée (NHT) à l'aide d'un nano indenteur CSM.

CM-05-1481

Élaboration de couches minces de cuivre par dépôt de couches atomiques.

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-1481

T. Prieur ¹, A. Mantoux ¹, C. Dussarat ², V. Ormajeu ², A. Farcy ³, I. Nuta ¹, R. Boichot ¹, E. Blanquet ¹.

¹SIMaP - Grenoble (France), ²Air Liquide - Delaware (États-unis), ³STMicroelectronics - Crolles (France).

With the necessity of increasing the complexity in microelectronic chips, 3D integration using Through Silicon Vias (TSV) became inevitable. One step during the realization of a TSV and its metallization is the deposition of a diffusion barrier film and a copper seed layer. Due to the aggressive aspect ratio of the TSV, which is expected to reach 20:1 during the 2013-2015 period [1], this task is particularly crucial. To overtake the aspect ratio limit of the PVD (about 8 [2]), one alternative deposition process is Atomic Layer Deposition (ALD), which provides conformal and continuous deposition even in high aspect ratio substrates, due to its precursors saturated surface growth regime. In this work, the deposition of copper thin films by ALD from a novel copper precursor, Cutapene (Air Liquide), is presented. Thermal behavior of this precursor has been first evaluated through mass spectrometry. The interesting properties of cutapene in thermal ALD is here highlighted. ALD copper films on PVD tantalum substrates were deposited between 165°C and 345°C using dihydrogen as reactive gas. In these conditions, an ALD window was measured between 260°C and 305°C. An important selectivity of deposition vs. substrate was observed: continuous copper layers were deposited on Ta PVD whereas only copper islands could be obtained on silicon. Moreover, the continuity of the copper film obtained by ALD improved by injecting oxidizing gas (N₂O) between cutapene pulse and dihydrogen pulse (figure 1).

References

1. International Technology Roadmap for Semiconductor: Interconnect (2010).
2. O. Lühn et al, Microelectron. Eng. 85 1947–1951 (2008).

Figure 1 : T = 275°C and 5000 cycles ALD, substrate : PVD TaN/Ta

a) Cu ALD film t(cutapene) = 5 s / purge = 0,5 s / t(H₂) = 2s / purge = 0,5s

b) Cu ALD film t(cutapene) = 5 s / purge = 0,5 s / t(N₂O) = 2 s / purge = 0,5 s / t(H₂) = 2s / purge = 0,5 s

AF-05-1503

Effect des nanoparticules de TiO₂ incorporées dans la matrice du Ni obtenue par électrodeposition sur les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion

05 - Interfaces et revêtements

#AF-05-1503

S. Siad, S. Ardjani, A. Mekkaoui, A. Chala.

Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications - Biskra (Algérie).

Le Nickel (Ni) est l'un des métaux les plus utilisés dans l'élaboration des revêtements durs. L'amélioration de ses propriétés tribologiques, mécaniques et chimiques s'avère d'une importance primordiale pour son utilisation industrielle. Les revêtements nanocomposites de métaux renforcés avec différentes nanoparticules ont été mis au point dans les dernières décennies. L'oxyde de Titane (TiO₂) présente d'excellentes propriétés mécaniques. On pense que l'incorporation de TiO₂ dans une matrice de Ni permettra d'améliorer les propriétés des revêtements Ni de manière significative. Le principal objectif de ce travail est d'étudier les propriétés mécaniques et anti-corrosives des revêtements nanocomposites de nickel électrolytique avec l'incorporation de TiO₂.

Des analyses par diffraction X ont permis d'identifier la microstructure des revêtements. La morphologie de surface et la composition ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) et EDAX. Les propriétés mécaniques ont été suivies par mesure de microdureté. Les résultats ont montré que les revêtements nanocomposites ont une surface plus compacte que la surface de la couche de Ni pur, et ont une dureté plus élevée et un taux d'usure plus faible.

Les tests de corrosion ont été effectués par étude de la perte de masse dans deux solutions salines de 3,5 et 35 % NaCl respectivement. Les résultats ont également montré que le revêtement nanocomposite améliore de manière significative la résistance à la corrosion.

L'incorporation des nanoparticules de TiO₂ dans la matrice de nickel améliore d'avantage la résistance à la corrosion, la dureté et la tenue à l'usure. L'amélioration devient plus significative que le taux de TiO₂ est augmenté.

AF-05-1505

Caractérisation des couches minces de boro-nitruure de Zirconium (ZrBN) préparées par PVD triode

05 - Interfaces et revêtements

#AF-05-1505

S. Siad ¹, A. Chala ¹, M.A. Djouadi ².

¹Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications - Biskra (Algérie), ²IMN - Nantes (France).

Ce travail porte sur les propriétés structurales et mécaniques des films minces de ZrBN préparés par pulvérisation triode en utilisant une cible de ZrB₂ dans un mélange de Ar + N₂. Le dépôt a été réalisé sur des substrats de silicium <100> et d'acier faiblement allié 32CDV13.

La composition des revêtements a été déterminée par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS). Des observations MEB et MET ont également été réalisées. Pour déterminer la microstructure des couches, des analyses par diffractaion des rayons X et spectroscopie infrarouge (FTIR) ont fait l'objet d'une partie importante de ce travail. Les propriétés mécaniques des couches ont été déterminées par des mesures de dureté et des contraintes. L'influence des paramètres de dépôt tels que la polarisation de substrat et la pourcentage d'azote sur les propriétés des couches a été étudiée.

Il a été constaté qu'il existe une forte corrélation entre la structure et les propriétés mécanique telles que la dureté, la contrainte et la densité des films. Les films durs de Zr-BN ont aussi présenté de nombreuses réflexions faibles des grains poly-orientés de ZrN et BN.

AF-05-1542

Étude de films piézoélectriques de PZT (PbZr_xTi_{1-x}O₃) élaborés par pulvérisation cathodique magnétron

05 - Interfaces et revêtements

#AF-05-1542

A. Hamzaoui ¹, S. Bégoç ², P. Nivet ³, F. Palmino ⁴, F. Sanchette ⁵, A. Billard ¹.

¹IRTES-LERMPS, UTBM, Site de Montbéliard, 90010 Belfort, France - Montbéliard (France), ²Centre National d'Etudes Spatiales (CNES), 75612 Paris, France - Paris (France), ³Snecma-SAFRAN, Ingénierie Recherche et Technologie-Département Instrumentation, 27208 Vernon, France - Vernon (France), ⁴Université Franche Comté, Institut FEMTO ST, CNRS, ENSMM, F-25044 Besançon, France - Montbéliard (France), ⁵Institut Charles Delaunay, Laboratoire des Systèmes Mécaniques et d'Ingénierie Simultanée – UMR CNRS 6279, LRC NICCI, CEA-ICD-LASMIS-UTT, UTT, Antenne de Nogent-52, Pôle Technologique de Haute-Champagne, 52800 Nogent, France - Nogent (France).

Les zirconates titanates de plomb (PZT) de formulation PbZr_xTi_{1-x}O₃ suscitent un intérêt considérable pour plusieurs applications industrielles (capteurs de pression ou de contraintes, imprimantes à jet d'encre, transducteurs de sons...) au regard de leurs excellentes propriétés piézoélectriques et électromécaniques. Le contexte actuel de l'innovation technologique est la miniaturisation et l'allègement des produits ; c'est pour cette raison que de nombreuses études sont menées depuis une vingtaine d'années sur les techniques et les procédés de synthèse de ces matériaux piézoélectriques sous formes de couches minces tout en garantissant une fiabilité accrue.

Le présent travail présente l'élaboration et la caractérisation de films minces piézoélectriques de PZT par pulvérisation cathodique magnétron à partir d'une cible alliée de type Pb_{0,5}Ti_{0,25}Zr_{0,25} dans une atmosphère réactive (Ar, O₂) sur des substrats d'alumine et de silicium.

Une étude paramétrique visant à faire varier le débit d'oxygène et l'intensité appliquée à la cible alliée a été réalisée de façon à optimiser la composition chimique des films synthétisés autour de la zone morphotropique du PZT (Zr/Ti = 52/48) présentant les meilleures propriétés piézoélectriques. Pour cela deux rapports sont définis : R1= (Ti/Ti+Zr) et R2= (Pb/Ti+Zr), où le symbole de chaque élément représente sa concentration atomique dans la couche mesurée, afin de suivre l'évolution de la composition chimique des films.

Pour compléter l'étude paramétrique, des moyens de caractérisation spécifiques ont été mis en place pour la caractérisation microstructurale et structurale des dépôts obtenus, comme par exemple la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la Diffraction des Rayons X (DRX). La composition chimique des films de PZT est estimée à l'aide d'un spectromètre à dispersion d'énergie des photons X (EDS) et l'épaisseur est déterminée par profilométrie 3D avec capteur inductif. Les films de PZT obtenus par pulvérisation cathodique magnétron sont généralement amorphes ou mal cristallisés et nécessitent un recuit de cristallisation, effectué par recuit classique à 600°C sous air pendant 2h. L'étude des propriétés piézoélectriques des films sera envisagée par microscopie à force piézoélectrique (PFM).

CM-05-1562

Dépôt de couche atomique à haut flux de production pour amélioration de la durée de vie des composants électroniques grande surface

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-1562

J.C.S. Kools ¹, E. Drahi ¹, L. Baril ¹, C. Coudreau ², E. Lakios ¹, J. Hill ¹, J.L. Lazzari ², R. Chaghi ², C. Defranoux ³.

¹encapsulix - Simiane (France), ²CINaM - Marseille (France), ³Semilab - Hongrie (France).

Ces dernières années l'intérêt a fortement grandi pour une grande variété de composants électroniques grande surface parmi lesquels le photovoltaïque en couche mince, les diodes électroluminescentes organiques (OLED) pour l'éclairage et les écrans, ou encore les batteries couches minces. Une problématique transversale liée à ces applications est la nécessité de protéger les sensibles matériaux actifs de la dégradation due à l'absorption de l'humidité ambiante. De récentes études ont montré que de fines couches (i.e. 10-25 nm d'épaisseur) d'Al₂O₃ fabriquées par la technologie de dépôt de couche atomique (ALD – Atomic Layer Deposition) démontrent d'excellentes performances de barrière contre l'humidité ; elles préviennent ainsi la dégradation des composants et donc augmentent fortement leur durée de vie. Cependant, la technologie ALD est connue pour avoir un désavantage majeur, un flux de production lent, qui rend l'usage de ces barrières économiquement inapplicable par l'approche classique de cette technologie.

Afin de résoudre ce problème Encapsulix a développé une architecture spécifique de réacteur ALD appelée « the parallel precursor wave (PPW) ». Cette architecture de réacteur innovante permet le dépôt d'ultra-barrières de très grande qualité sur des substrats grande surface dans les environnements industriels à grand volume (flux de production de l'ordre de plusieurs m²/h). Cette avancée rend possible l'utilisation des ultra-barrières ALD dans une grande variété de composants électronique grande surface.

Dans ce papier, les dernières avancées seront discutées : notamment la démonstration de dépôt ALD sur des substrats grande surface avec un haut flux de production dans un environnement industriel, mais aussi la caractérisation optique détaillée et le contrôle des films déposés par ellipsométrie spectroscopique, enfin la caractérisation physico-chimique fine de ces matériaux.

AF-05-1573

Synthèse et caractérisations mécanique et tribologique de revêtements duplex Ti_nO_{2n-1} / AlTiN

05 - Interfaces et revêtements

#AF-05-1573

Y. Gui ¹, M. Arab Pour Yazdi ¹, F. Lapostolle ², A. Besnard ³, A. Billard ¹.

¹IRTES-LERMPS, UTBM, site de Montbéliard - 90010 Belfort (France), ²IRTES-LERMPS, UTBM, site de Belfort - 90010 Belfort (France), ³LaBoMaP, Arts et Métiers ParisTech - 71250 Cluny (France).

Le traitement de surface, et plus particulièrement le dépôt sous vide en phase vapeur est un moyen utilisé ces dernières années dans de nombreux domaines pour renforcer les propriétés du substrat ou le fonctionnaliser. Lorsque l'adhérence entre le film et le matériau support est suffisante, de nouvelles propriétés de surface peuvent apparaître, comme l'amélioration du comportement en frottement ainsi qu'une bonne résistance à l'usure. Cependant, il n'est pas toujours évident d'obtenir avec un seul revêtement toutes les propriétés requises. Ainsi, une approche par les « multicouches » se développe actuellement. Elle consiste par la superposition de différentes couches, à combiner les propriétés respectives, pour répondre au mieux au cahier des charges.

Les phases Magnéli de titane (Ti_nO_{2n-1}), dérivant du dioxyde de titane, sont connues pour leurs propriétés tribologiques intéressantes dans des applications où un faible taux d'usure est recherché. Le revêtement AlTiN est renommé par sa dureté remarquable et sert ainsi de sous couche à vocation mécanique protégeant le substrat.

Dans cet étude, nous aborderons en premier lieu la synthèse du revêtement duplex Ti_nO_{2n-1} / AlTiN. La sous-couche d'AlTiN est élaborée par arc électrique sous basse pression. La couche de surface d'oxyde de titane est synthétisée par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Différentes conditions sont testées en fonction du débit d'oxygène introduit et de la température du substrat. Après une brève description du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des dépôts, nous présenterons des relations entre les conditions de dépôt et les propriétés chimiques et structurales des revêtements.

Dans une deuxième partie, les propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements duplex déposés sur des substrats en acier rapide M2 sont présentées. Ainsi, l'indentation sous forte charge et la sclérométrie sont utilisés pour caractériser l'adhérence des revêtements. Les tests pion-disque à température ambiante et à des températures élevées sont effectués afin d'évaluer la résistance à l'usure de ces revêtements dans des conditions d'utilisation particulières.

AF-05-1584

Etude expérimentale et analyse par élément finis des matériaux abrasables

05 - Interfaces et revêtements

#AF-05-1584

Y. Fizi, Y. Mebdoua.

CDTA - Alger (Algérie).

Le rendement des turbines à gaz dépend fortement de la distance entre le carter du compresseur et les aubes. Les matériaux abrasables sont utilisés pour minimiser le jeu entre les extrémités d'ailette et le carter, ce qui a pour effet d'augmenter le rendement du moteur. Dans ce travail, l'analyse microstructurale des revêtements de type Metco 307NS élaboré par projection plasma a été présentée. Des modèles aux éléments finis ont été développés à l'aide du logiciel ABAQUS pour simuler le comportement statique et dynamique de revêtements de type Metco 307NS. Le test HR15Y a été modélisé car il est largement employé par les fabricants pour tester la qualité des revêtements abrasables obtenus par projection thermique. Un autre modèle élément fini a été également développé pour modéliser l'essai brésilien. Pour les essais sur disques sous sollicitation dynamique, nous avons simulé le test de compression rapide d'Hopkinson.

CM-05-1587

Revêtements anti-usure réalisés par co-projection plasma poudre – suspension

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-1587

A. Ravaux ¹, A. Denoirjean ¹, S. Valette ¹, C. Chazelas ¹, E. Meillot ², L. Bianchi ².

¹SPCTS - Limoges (France), ²CEA-DAM - Monts (France).

Divers secteurs industriels tels que l'aéronautique, l'automobile, l'outillage ont un besoin croissant en revêtements présentant une grande résistance à l'usure à long terme et à haute température afin de préserver un service fiable et durable. Un certain nombre de revêtements composites auto-lubrifiants ont alors été développés et plus particulièrement dans l'optique de répondre à des conditions sévères d'utilisation telles que les hautes températures (800 – 1000°C).

Cette étude s'inscrit dans cette problématique et décrit la réalisation de dépôts composites associant une matrice métallique à une céramique destinée à accroître la résistance à l'usure du métal sous des conditions sévères d'utilisation. De plus, de nombreuses études montrent l'intérêt de l'adaptation des architectures à l'échelle nanométrique afin d'améliorer encore les performances tribologiques des revêtements et de répondre aux exigences d'applications sévères. Les revêtements ont ainsi été construits en combinant les deux échelles micrométriques et nanométriques.

Le procédé de projection plasma a été employé pour la réalisation des revêtements en associant de manière innovante la projection conventionnelle de poudre micrométrique injectée dans le jet de plasma par un gaz porteur et la projection de suspension de poudre nanométrique dispersée dans un liquide porteur. Les paramètres influents ainsi que la microstructure et les propriétés mécaniques et tribologiques des dépôts réalisés sont alors étudiés et discutés.

CM-05-1588

Comparaison des propriétés thermiques de revêtement APS avec des revêtements traditionnels de moules de fonderie aluminium

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-1588

Y. Scaringella-Guerritat ¹, P. Denoirjean ², S. Valette ², A. Denoirjean ², E. Léger-Delcourt ³, D. Massinon ³.

¹SPCTS ; Montupet SA - Limoges (France), ²SPCTS - Limoges (France), ³Montupet SA - Laigneville (France).

La fonderie aluminium en moule permanent nécessite l'application d'un revêtement céramique protégeant l'acier de l'agression chimique de l'aluminium liquide et de l'abrasion due aux pièces solidifiées. Ce revêtement joue également un important rôle de régulation thermique, pour la protection thermique de l'acier mais aussi et surtout dans le contrôle du front de solidification au sein des pièces. En effet, il doit être particulièrement isolant dans certaines zones du moule comme la masselotte afin de conserver une alimentation en métal liquide jusqu'à la solidification de l'ensemble de la pièce à produire. Cependant, le poteyage, revêtement traditionnellement appliqué, a une durée de vie assez courte ainsi qu'une reproductibilité moyenne dans sa mise en œuvre. Les propriétés thermiques du revêtement ainsi obtenu sont donc de qualité variable. L'entreprise Montupet SA s'est associée au SPCTS afin d'étudier la possibilité d'utiliser des revêtements produits par projection plasma à l'air libre (APS).

Ce travail s'intéresse particulièrement aux propriétés thermiques de ces revêtements par projection plasma puisqu'elles doivent rester proches de celles des poteyages actuellement utilisés. Le principal outil d'investigation a été la mesure de diffusivité thermique des revêtements d'alumine, de titanate d'aluminium, de mullite et de spinelle. Les mesures effectuées par flash-lampe de 25 à 300 °C ont permis de comparer les propriétés de ces dépôts à celles du poteyage traditionnel. Des calculs de capacités calorifiques de ces produits ainsi que des mesures de porosité de ces revêtements ont conduit à des estimations de conductivités thermiques. Une optimisation des revêtements a ensuite pu être réalisée afin de faire varier la porosité de certains matériaux choisis pour obtenir des conductivités équivalentes à celles des poteyages traditionnels.

CM-05-1599

Micro-structuration de surface d'acier pour améliorer les performances tribologiques de composants mécaniques en contact lubrifié. Réalisation par traitements assistés par plasma froid à partir d'une optimisation par modélisation numérique

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-1599

G. Marcos ¹, A. Andrieux ¹, M. Adjemout ², J. Bouyer ², N. Brunetiere ², F. Villard ³, C. Vincent ³, T. Czerwec ¹.

¹Institut Jean Lamour - Nancy (France), ²Institut Pprime - Poitiers (France), ³Ireis - Andrézieux Bouthéon (France).

Dans le cadre d'un projet national [1], visant à optimiser les propriétés de frottement hydrodynamique lubrifié d'une garniture mécanique en acier, nous cherchons à structurer à l'échelle micrométrique la surface d'un acier inoxydable austénitique. Un certain nombre d'expériences ont en effet montré qu'une texturation de surface, qui est une modification déterministe de sa topographie de surface, pouvait grandement améliorer les performances de pièces en glissement relatif. Dans le cas du contact hydrodynamique lubrifié, l'effet positif des textures est dû à la génération de pression hydrodynamique sur l'un des bords des motifs de texture. Cet effet est aussi associé à l'apparition de cavitation au niveau du bord opposé. Afin d'éviter une longue et coûteuse approche d'essais et de tests, la texturation de surface a été optimisée par des simulations numériques des performances de la garniture mécanique. Dans cette communication, nous traiterons plus particulièrement des techniques de structuration mises en œuvre. Celles-ci reposent sur deux approches : une structuration par traitement thermo-chimique et une structuration par gravure plasma. Les traitements thermo-chimiques assistés par des plasmas froids, tels que la nitruration et la carburation, peuvent être utilisés de façon originale pour la création de motifs micrométriques. En effet, l'incorporation d'azote et/ou de carbone entraîne une expansion de la maille cristalline de l'austénite, se traduisant par un mouvement de matière (gonflement) en surface. En protégeant du traitement certaines parties de la surface à l'aide de masques ou de dépôts, on limite ce phénomène de gonflement aux seules parties exposées et on obtient ainsi la création d'un relief au motif contrôlé. Nous avons mis en œuvre cette approche pour réaliser des texturations de type plots, de formes et de dimensions variées. Afin d'obtenir des cavités, nous

avons opté pour une approche différente : la gravure par plasma d'argon. Ce type de gravure purement physique nous a permis d'obtenir des motifs très bien définis et ayant une profondeur allant jusqu'à 2 μm . Nous présenterons les résultats obtenus en structuration ainsi qu'un aperçu des propriétés des surfaces structurées.

[1] Projet ANR MicroGame (ANR MatetPro 2011 RMNP 008 01)

AF-05-1630

Evolution de la morphologie et nature des composés à l'interface de l'alliage de zirconium (Zircaloy-4) et l'acier inoxydable Z3CN18-10 soudés par diffusion

05 - Interfaces et revêtements

#AF-05-1630

D. Aboudi ¹, S. Lebaili ², M. Taouinet ³.

¹Faculté de génie mécanique et génie des procédés. USTHB BP32 El Alia, Bab Ezzouar 16111 - Alger (Algérie), ²Laboratoire LSGM, Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés, USTHB - Alger (Algérie), ³Centre de Recherche Nucléaire de Draria - Alger (Algérie).

La liaison par diffusion entre l'alliage de Zirconium (Zircaloy-4) et l'acier inoxydable Z3CN18-10 a été étudiée à hautes températures 950°C à 1050°C sous une pression d'accostage dynamique dans une atmosphère contrôlée.

Nous avons abordé l'évolution de la morphologie de l'interface formée, en déterminant la répartition des différents éléments chimiques constitutifs ainsi que la localisation et l'identification de la nature des différents composés formés à l'issue des réactions chimiques qui se sont déroulées par diffusion à travers l'interface.

Les observations et analyses chimiques sont réalisées par MEBE-EDX et DRX. La jonction est constituée de trois zones distinctes formées d'une solution solide (FeCr) α riche en Cr sous forme d'un liseré homogène du côté acier. La phase du type Zr(Fe,Cr)₂ occupe la zone II et la phase Zr₂(Fe,Ni) la zone III, entre elles s'est établi l'eutectique Zr α -Zr(Fe,Cr)₂.

CM-05-1679

Determination of coating, adhesive and bonding strength by means of an innovative centrifuge technology

05 - Interfaces et revêtements

#CM-05-1679

S. Gressier ¹, U. Rietz ², D. Lerche ².

¹Présentateur - Berlin (Allemagne), ²Auteur - Berlin (Allemagne).

Nearly all surfaces of modern industrial and customer products are coated, the determination of adhesive strength of coated sample systems is of major importance. Furthermore, nowadays an increasing demand for composite materials for light-weight construction requires to investigate coating and bonding strength, surface preparation and optimisation of the assembly components is of great interest too.

The quality and durability of bonded joints, coated systems and composites depend on various factors. Therefore effective quantitative tests to determine adhesive, bonding or coating strength are of great need for R&D and QC. The only testing method to obtain quantitative results in terms of force per area is the “plot” or “pull-off” test by analysing samples one by one, and sample preparation by clamping consumes time and geometrical restrictions have to be found.

In this talk we present a new measuring principle, which employs an always radially directed centrifugal force to generate the load and describe the multi-sample centrifuge technology in detail including a reproducible method for sample preparation, measuring protocol and result analysis. After presenting some basic results, we focus especially on polymer layers on polymer substrates, polyurethane layers on metal substrates as well as thick adhesive layers and rubber-textile-composite with considerable strain rates.

[1] U. Rietz; “Methodische und experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung der Haftfestigkeit von Klebstoffen mittels des Zentrifugenprinzips“, Diplomarbeit an der FHTW Berlin, 2008

[2] U. Beck, G. Reiners, M. Weise, D. Lerche, U. Rietz, H. Niederwald; “Quantitative Adhesion Testing of PVD-Coatings by means of Centrifuge Technology”, Surface & Coatings Technology 205 (2011)182-186

[3] DIN EN 15870:2009-08: Klebstoffe - Bestimmung der Zugfestigkeit von Stumpfklebungen

[4] DIN EN ISO 4624:2003-08: Beschichtungsstoffe - Abreißversuch zur Beurteilung der Haftfestigkeit

[5] DIN ISO 9211-4:2008-06: Optik und optische Instrumente - Optische Schichten - Teil 4:

Spezifische Prüfmethode

[6] DIN EN ISO 10365:1995-08: Klebstoffe - Bezeichnung der wichtigsten Bruchbilder

[7] Habenicht, G, Kleben – Grundlagen, Technologien, Anwendungen. 5. Aufl., Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, ISBN 3-540-26273-3

[8] Petrie, E. M., Handbook of adhesives and sealants. New York: McGraw-Hill Companies, Inc., 2000, ISBN 0-07-049888-1

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

6

**Corrosion, vieillissement,
durabilité,
endommagement**

Inclut une Journée Industrielle du CEM

06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement - Inclut une Journée Industrielle du CEM

CM-06-8

Influence de la corrosion sur la tolérance aux dommages d'un alliage d'aluminium aéronautique 2024 dans une solution acide

06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement - Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-8

H. Yousfi, M. Laribi.

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE - Alger (Algérie).

La corrosion est la principale cause de dégradation des métaux avant l'usure et la fatigue. Il s'agit d'un processus lent qui se traduit par une altération de l'aspect. Une diminution de la masse et des caractéristiques mécaniques. Il existe différents mécanismes de corrosion qui induit par une diminution régulière de la quantité de matière sur toute la surface du matériau ainsi que des propriétés mécaniques, proportionnellement à la perte d'épaisseur.

La corrosion localisée procède par piqûre en affectant rapidement l'aptitude à la déformation du matériau, alors que la surface peut rester indemne. Différents facteurs peuvent être à l'origine de la corrosion, mais dans la majorité des cas il s'agit d'un processus électrochimique dû à la présence simultanée d'un métal corrodable et d'un milieu oxydant jouant le rôle d'électrolyte.

Ce travail a pour objectifs d'améliorer la compréhension des mécanismes qui régissent le phénomène de fatigue-corrosion dans les structures d'avions

Nous sommes tout d'abord intéressés à une étude complète de la cinétique de corrosion intergranulaire à l'aide d'essais d'immersion en milieu acide HCl. On a constaté la présence d'une zone dénudée en cuivre le long du joint de grain qui nous a permis de suivre l'évolution d'un défaut de corrosion localisée sur la surface de l'alliage 2024, ce défaut atteint très rapidement une profondeur limite due au confinement du milieu.

Par la suite l'alliage 2024 sujette à un chargement cyclique, les piqûres peuvent provoquer la naissance précoce de fissures de fatigue et de ce fait entraîner une diminution significative de la durée de vie en fatigue. Cet effet synergique entre les piqûres de corrosion et la fatigue est

mieux connu sous le nom de fatigue-corrosion. Il s'agit d'un mécanisme de rupture relativement fréquent qui associe matériau, contrainte variable au cours du temps et environnement. En présence d'un milieu agressif, cette contrainte variable au cours du temps a deux impacts sur la durée de vie puisqu'elle abaisse la limite de fatigue et peut augmenter la vitesse de propagation.

Ce défaut de corrosion dont la cinétique est importante dans les premières heures qui est rapidement transformé en fissure émoussée transgranulaire de fatigue .

-

CM-06-13

Etude du comportement à long terme de pièces de réseaux d'eau intérieurs en polyamide 66 renforcé de fibres de verre

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-13

J. Dausseins ¹, X. Colin ², O. Correc ¹.

¹Centre Scientifique et Technique du Bâtiment - Nantes (France), ²laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux - Paris (France).

Le polyamide 66 renforcé fibres de verre est aujourd'hui considéré pour le remplacement de certains éléments métalliques d'accessoires de robinetterie des réseaux d'eau intérieurs. Cependant, ce matériau doit également montrer sa durabilité à long terme et dans un environnement potentiellement agressif combinant les effets de l'eau, de l'oxygène et du dioxyde de chlore, un puissant désinfectant, mais aussi l'effet mécanique de la pression hydrostatique de l'eau .

Des essais de vieillissement accéléré menés sur des films de polyamide 66 non stabilisé dans des conditions simplifiées (eau distillée, pression atmosphérique) ont montré que cette matrice composite est très sensible à l'hydrolyse et à l'oxydation. Cependant, la principale réaction qui se produit à la température d'alimentation en eau du banc d'essai (i.e. 17°C) est l'oxydation amorcée par l'attaque radicalaire au dioxyde de chlore ClO₂, radical libre à l'état fondamental. Cette réaction cause la coupure des liaisons C-N et la formation de groupements terminaux de type carbonyles. Le phénomène de coupures de chaîne provoque une chute de la masse molaire et, par conséquent, détruit le réseau d'enchevêtrements de la phase amorphe. Dès lors, le polyamide 66 perd sa ductilité dès les faibles taux d'avancement de la réaction d'oxydation, en particulier quand sa masse molaire moyenne en nombre atteint une valeur critique de 17 kg.mol⁻¹.

A ce stade, un modèle semi-empirique est en cours d'élaboration pour prédire le couplage "chimie-mécanique" responsable de la défaillance prématurée de certaines éléments de pièces en polyamide 66 renforcé en fibres de verre en condition d'usage.

Dans cette communication seront présentés :

- L'étage "chimique" dont la fonction est de calculer les profils de modifications chimiques dans la couche superficielle en contact avec l'eau désinfectée. Un système d'équations différentielles

a été dérivé du schéma mécanistique déjà établi pour l'oxydation du polyamide 66 pur, mais complété par les réactions de stabilisation et l'attaque radicalaire du polyamide 66 par le dioxyde de chlore.

- L'étage "mécanique" dont la fonction est de calculer le temps à la rupture sous les effets combinés de la dégradation chimique et de la pression d'eau hydrostatique. Ce dernier étage est composé d'une loi de fluage et d'un critère de rupture établis à partir des courbes de régression ($\text{Log}(\text{contrainte circonférentielle}) = f(\text{temps à rupture})$) dans une eau pressurisée non désinfectée.

AF-06-18

Optimisation d'un analyseur IRTF en ligne pour l'analyse des fumées toxiques issues des gaz de combustion

**06 - Corrosion, Vieillesse, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#AF-06-18

P. Bernard-Moulin.

Thermo Scientific - Villebon (France).

La spectroscopie IRTF présente de nombreux avantages pour l'analyse des gaz industriels tels que la mesure multicomposants, l'intégration facile dans le procédé et la stabilité dans le temps des étalonnages. La configuration du système de mesure doit tenir compte des besoins en termes de vitesse d'acquisition des données, choix de la cellule gaz en fonction de la sensibilité et des débits, dispositif de transfert des effluents vers la cellule de mesure et exigences de facilité d'utilisation et de souplesse du logiciel.

Dans l'introduction il est montré pourquoi les composés gazeux sont particulièrement bien adaptés pour une analyse par IRTF du fait de leur structure fine qui permet d'identifier et de quantifier des bandes caractéristiques même dans le cas de mélanges complexes.

La partie expérimentale présentera les améliorations apportées à l'analyseur équipé de cellules gaz 2M ou 10M pour permettre la mesure des gaz produits lors d'une combustion de matériaux jusqu'à une fréquence de 5Hz à 0,5cm⁻¹ de résolution

La spécificité de la combustion et les risques de fuites associés a conduit au développement d'un analyseur à double zone de purge et avec 2 faisceaux de mesure. L'amélioration a porté également sur les fenêtres amovibles et nettoyables de la cellule gaz.

L'utilisation d'un algorithme de calcul de type CLS2 a permis de gérer les interférences entre gaz et la non linéarité

Les résultats et la discussion seront présentés notamment dans le cadre de l'inflammation d'une revêtement pour lequel 19 gaz sont mesurés afin d'évaluer la toxicité.

Les domaines d'applications d'un tel analyseur sont multiples en combustion des matériaux:

- Matériaux de construction
- Textiles(vêtements,papiers peints)

- Electronique
- Particulier(téléphone,TV)
- Industriel(transformateurs,fusibles,cablages)•Transport(ferroviaire,air,automobile)
- Fabricants de convertisseurs catalytiques
- Militaire
- Laboratoires sous contrat
- Analyse de procédés de fabrication

AF-06-27

Etude du comportement électrochimique d'une anode sacrificielle en aluminium activée par l'étain

**06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#AF-06-27

S. Lameche, A. Benchettara, F. Kellou.

**Laboratoire d'Electrochimie Corrosion -Métallurgie et Chimie Minérale, Faculté de chimie
BP32 El Alia Bab Ezzouar 16111 - Alger (Algérie).**

Cette étude examine l'effet de l'élément Sn sur le comportement électrochimique de l'alliage Al-5%Zn dans l'eau de mer. Le potentiel à circuit ouvert, la polarisation potentiodynamique ainsi que la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisées au cours de cette investigation. Les résultats montrent clairement, que l'étain active le binaire Al- 5% Zn en déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens des potentiels cathodiques. Les résultats obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique sont en bon accord avec ceux déduits de la polarisation potentiodynamique.

Le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique relatives à l'aluminium et à ses alliages ont mis en évidence l'effet catalytique de Sn sur la réaction de réduction de l'oxygène au contact du binaire Al-5%Zn. L'alliage Al-Zn-Sn présente une faible résistance de polarisation (R_p) comparativement à celle de l'aluminium et des autres alliages, ce qui atteste de l'effet activateur de l'élément Sn.

AF-06-32

irradiation effects on GaAs space solar cell

**06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#AF-06-32

A. Belghachi ¹, L. Varani ².

¹université de Béchar - Béchar (Algérie), ²université Montpellier II - Montpellier (France).

GaAs solar cells, as other semiconductor devices, suffer degradation of their electrical and physical properties under particle irradiation (electrons and protons) in space environment. In this work, the numerical simulation is used to model the effect of 1MeV electron irradiation fluence on the performance degradation of a single junction GaAs solar cell, and to identify the defects responsible for the degradation of the output parameters GaAs solar cells. We have found that the GaAs solar cell is sensitive to 10^{16} cm⁻² electron irradiation fluence, and the electron defects, E3 and E4, and the hole defect H4, created by 1 MeV electron irradiation, are the most responsible of the degradation of short circuit current (J_{sc}), these defects not only degrade the short circuit current but also the open circuit voltage (V_{oc}),

AF-06-38

VIEILLISSEMENT PAR VENT DE SABLE D'UN UN POLYETHYLENE TRAITE PAR PLASMA FROID

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#AF-06-38

N. Hassini ¹, A. Dobbi ², B. Abderahmani ³.

¹université d'oran - Oran (Algérie), ²université de ouargla - Oaurgla (Algérie), ³IHFR - Oran (Algérie).

A cause de son rapport prix qualité, le matériau le plus utilisé en plasticulture, dans le pourtour méditerranéen, est le polyéthylène basse densité (PEbd). Malheureusement sa durée d'utilisation peut être relativement courte, particulièrement lorsque le matériau est confronté certains aléas climatiques, tel que le vent de sable. Dans la plasticulture, les mécanismes de dégradation du polyéthylène s'initient en surface et s'y concentrent le plus. Dans tous les cas, l'état de surface du matériau va jouer un rôle prépondérant dans la durée de vie de celui-ci.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux modifications induites l'évolution des propriétés de surface du PEbd par un plasma froid de type Glidarc (Arc glissant) sur des films neufs et d'autres soumis à un vieillissement naturel par vent de sable dans la région de Ouargla. Des traitements plasmagènes de courtes durées sont appliquées aux films de PEbd neutres d'épaisseurs 180 µm. Quelques secondes seulement suffisent pour observer ces modifications, sur les échantillons témoins. Les échantillons ainsi traités sont ensuite soumis à un vieillissement naturel dans la région de Ouargla, caractérisée par des vents de sables très fréquents. La caractérisation des effets du traitement plasma et de sa combinaison avec un vent de sable est réalisée à l'aide de l'XPS (X ray Photoelectron Spectroscopy) et de la FTIR (Fourier Transform InfraRed spectrometry).

AF-06-52

Mesure d'épaisseurs des dépôts de corrosion dans les matériaux de gainages par la réflectivité des neutrons.

06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#AF-06-52

K. Cheraitia ¹, A. Lounis ², B. Guédioura ², S. Benfattoum ².

¹Doctorant université - Alger (Algérie), ²université - Alger (Algérie).

Mesure d'épaisseurs des dépôts de corrosion dans les matériaux
de gainages par la réflectivité des neutrons.

K. Cheraitia*1, A. Lounis1, B. Guedioura2, S. Benfattoum1

1Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux. U.S.T.H.B, BP 32 El Alia. Alger. Algérie

2Division réacteur. CRND. Draria. 16050 Alger. Algérie.

*Auteur correspondant : cheraitiak@yahoo.fr

Mots clés : Réflectivité des neutrons, Caractérisation structurale, Combustible MTR, Corrosion.

Résumé

L'objectif de nos travaux est d'appliquer la spectrométrie neutronique pour progresser dans la détermination de la cinétique de corrosion de l'alliage Al-Fe-Ni utilisé comme matériau de gainage dans les réacteurs de recherche type MTR. En effet, la connaissance précise de l'épaisseur de la couche d'hydroxyde d'aluminium de la plaque combustible contribuera fortement à la qualification du combustible utilisé dans le réacteur nucléaire de recherche Nur (CRND. Draria. Alger). Cependant l'utilisation des techniques de spectrométries neutroniques nécessite la connaissance d'un maximum d'informations sur le système physique étudié. Ces informations peuvent être obtenues par des techniques complémentaires. Dans une première partie nous avons utilisé la microscopie optique et électronique à balayage pour examiner la surface de l'échantillon avant et après dépôt de corrosion ainsi que l'observation de la

morphologie des surfaces externes complétée par une microanalyse EDS. Dans une deuxième partie les études de caractérisations structurales des échantillons ont été effectuées au moyen de la technique de la réflectivité de neutrons. L'exploitation s'est faite à l'aide de logiciel PARRATT32.

Les micrographies obtenues montrent un état surfacique rugueux ainsi que la présence d'une hétérogénéité chimique suite à un phénomène d'altération inévitable induit par une oxydation par passivation de l'aluminium, notons aussi l'oxydation du fer suite au milieu oxygéné de nos essais.

Après avoir déterminé et fixé les positions des angles θ_0 en rotation, angle zéro du détecteur et la translation X_0 on lance le balayage ($\theta-2\theta$), qui nous donne la courbe de la réflectivité (I/I_0) en fonction du vecteur d'onde Q .

Nous avons déterminé les épaisseurs suivantes : $e_1 = 224,39$ nm avec $\Delta Q_1 = 0,28\text{nm}^{-1}$ qui correspond à la couche de Al_2O_3 et $e_2 = 51,50$ nm avec $\Delta Q_2 = 0,122\text{nm}^{-1}$ qui correspond à une couche $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui s'y prête à l'oxydation et forme finalement par diffusion de O_2 , l'espèce Al_2O_3 .

AF-06-78

Preparation and reactivity of sol-gel titania films on FeCrAl alloys and their influence on transition alumina inhibition during oxidation at high temperatures

**06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#AF-06-78

R. Chegroune, M. Keddam.

USTHB - Alger (Algérie).

The sol-gel TiO₂ coatings were applied in order to improve the rapid transformation of alumina scales developed on a model Fe–20Cr–5Al alloy during oxidation at high temperatures. The titanium-containing sol-gel coatings were prepared from titanium tetra-isopropoxide (tetra-isopropyl-orthotitanate TIPT) and the preparation conditions (solvent, concentration, pH) were studied and adapted to the present use. The gel obtained in the retained conditions was studied in terms of temperature evolution in conditions representing the first stages of FeCrAl oxidation. It was shown that the amorphous coating began to crystallize to anatase at 200°C, transforming to rutile at 600°C; this latter phase was the only titanium-containing phase at 800°C. Observation of the weight change of coated samples during the heating procedure before oxidation detected mass loss before slow oxidation to a good protective alpha alumina scale.

CM-06-94

Corrosion sous contraintes en milieu REP d'un acier inoxydable irradié par un faisceau d'ions

**06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#CM-06-94

J. Gupta ¹, L. Laffont ², J. Hure ³, M.C. Lafont ⁴, B. Tanguy ³, E. Andrieu ².

¹CEA SACLAY, ENSIACET-CIRIMAT - Gif Sur Yvette/ Toulouse (France), ²ENSIACET-CIRIMAT - Toulouse (France), ³CEA SACLAY - Gif Sur Yvette (France), ⁴ENSIACET - CIRIMAT - Toulouse (France).

Des fissures intergranulaires au niveau des vis de liaison en acier inoxydable austénitique (AA) 316 écroui dans les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) ont été observées, révélant un phénomène de corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation (IASCC). L'objectif de ce travail est de comprendre l'effet des conditions de changement mécanique sur la sensibilité des AA à l'IASCC. Pour cela, des échantillons d'acier 304L ont été irradiés aux protons (3.2MeV, 350°C), caractérisés en termes de microstructure (boucles de Frank, cavités, fig 1a and 2) et de propriétés mécaniques (nano-dureté, fig 3) et testés en milieu REP, révélant la présence de fissures intergranulaires (fig 1b).

CM-06-100

Comportement d'alliages de cuivre pour chambres de combustion soumis à des cycles d'oxydation-réduction.

06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-0100

B. Lefez ¹, H. Duval ², T. Da Silva Botelho ², G. Inglebert ², S. Begoc ³, J. Riccius ⁴, B. Hannoyer ¹, B. Lefez ⁵.

¹Université de Rouen, GPM UMR 6634 CNRS - St Etienne Du Rouvray (France),
²Supméca, LISMMA EA2336 - Saint-Ouen (France), ³Centre national d'études spatiales (CNES), DLA - Paris (France), ⁴Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) - Hardthausen (Allemagne), ⁵CRT Analyses et Surface 2 Voie de l'innovation - Val De Reuil (France).

Les alliages à base cuivre sont utilisés en revêtement interne dans les chambres de combustion des moteurs à propergol liquide. Ils sont soumis à de sévères conditions d'oxydation et de réduction. Des cycles successifs d'oxydation et de réduction à 750°C ont été reproduits au sein d'une ATG. Le comportement de trois matériaux a été suivi : Cu OFHC, CuCrNb et CuCrZr.

Après 44 cycles de 2min d'oxydation (sous air) suivi de 6 min de réduction (sous CO), l'analyse des courbes ATG révèle que les alliages ternaires (CuCrNb et CuCrZr) présentent des gains de masse beaucoup plus faibles que celui du Cu OFHC.

Les analyses MEB-EDS mettent en évidence que la surface des échantillons est constituée uniquement de cuivre recristallisé.

L'étude de la section des échantillons révèle une structure multicouche poreuse dans le cas du Cu OFHC et feuilletée pour les alliages ternaires.

Ces structures sont dues à la réduction plus ou moins partielle des oxydes de cuivre et à l'existence d'oxydes secondaires tels que CuCrO_2 , CrNbO_4 ou Cr_2O_3 . La composition de ces oxydes a été obtenue par analyses en MEB-EDS et par spectroscopie Raman.

Ces résultats sont en accord avec ceux des très rares publications (1-4) que l'on peut trouver en rapport avec le comportement de ce type d'alliage et dans ces conditions thermodynamiques.

1) Ogbuji, L. A Table-Top Technique for Assessing the Blanching Resistance of Cu Alloys. *Oxidation of Metals*, 2005, 63, 383-399

2) Morgan, D. B. Investigation of Copper Combustion Chamber Degradation by Blanching. *NASA Conf. Publication 3012: Advanced Earth-to-Orbit Propulsion Tech.*, 1988, Vol. {II}

3) Ogbuji, L. & Humphrey, D. L. Oxidation-Reduction of Advanced New Copper Alloys. *Oxidation of Metal*, 2003

4) Ogbuji, L. & Humphrey, D. L. Comparison of the oxidation rates of some new copper alloys *Oxidation of metals*, 2003, 60, 271-291

CM-06-116

Développement de tests représentatifs pour l'évaluation de la sensibilité à la corrosion sous contrainte de laiton α,β' utilisé pour des composants de robinetterie gaz

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-116

C. Berne ¹, E. Andrieu ², J. Reby ³, J.M. Sobrino ⁴, C. Blanc ².

¹Laboratoire commun CETIMAT : CETIM, Matériaux métalliques et surfaces & Université de Toulouse, CIRIMAT, UPS / INPT / CNRS, Equipe MEMO - Toulouse (France),

²Université de Toulouse, CIRIMAT, UPS / INPT / CNRS, Equipe MEMO - Toulouse (France), ³CETIM, Matériaux métalliques et surfaces - Nantes (France), ⁴CETIM, Matériaux métalliques et surfaces - Senlis (France).

Des composants de robinetterie, utilisés pour la distribution de gaz, peuvent subir, dans certains cas, des endommagements se traduisant par des fissures traversantes, imputées à des phénomènes de corrosion sous contrainte (CSC). Dans ce cadre, il apparaît judicieux de développer des tests accélérés pour évaluer la sensibilité à la CSC des laitons utilisés pour la fabrication de composants. Pour être représentatif et fiable, un test de référence doit reproduire les endommagements développés en service. La présente étude a pour objectif d'élaborer un montage de CSC et des protocoles de test permettant une évaluation pertinente de la sensibilité à la CSC.

Les essais ont été réalisés sur des échantillons en laiton α,β' CuZn40Pb2 (CW617N), prélevés sur des barres de matriçage utilisées pour la fabrication de robinets. Les tests accélérés ont été effectués en milieu NaNO_3 (1). La première étape de l'étude correspond au développement d'une cellule de CSC qui permet une maîtrise des paramètres clés (charge, environnement...). La seconde étape est de comparer les endommagements (morphologies des fissures, quantification de la dissolution...) développés par divers protocoles de test à ceux observés sur les composants de robinetterie en service. Le but est de déterminer les paramètres de test les plus représentatifs de l'endommagement de service.

Le présent travail présente les résultats obtenus pour ce qui concerne les deux étapes décrites précédemment. La discussion est axée sur la nature prédictive du test en relation avec les conditions d'utilisation normale des composants (2) (3). L'influence de la mise en forme du

robinet (modifications de microstructures, contraintes résiduelles) est également discutée, ce qui ouvre des perspectives à cette étude.

1. **S.A. Fernandez, M.G. Alvarez**, Passivity breakdown and stress corrosion cracking of α -brass in sodium nitrate solutions. *Corrosion Science*. 2011, Vol. 53, pp.82-88.
2. **C. Mapelli, A. Gruttaduarìa, M.Bellogini**, Analysis of the factors involved in failure of a brass sleeve mounted on an electro-valve. *Engineering Failure Analysis*. 2010, Vol. 17, pp.431-439.
3. **C. Mapelli, D. Mombelli, S. Barella, A. Gruttadaurìa**, Influence of the residual stresses induced by tool wear on the failure of brass electro-valves. *Engineering Failure Analysis*. 2013, Vol. 27, pp.141-149.

"Ce travail a été effectué dans le cadre du laboratoire commun CETIMAT, au sein duquel le CIRIMAT et le CETIM collaborent pour certains aspects de leurs recherches."

CM-06-126

ETUDE DE LA PIQURATION PAR METAL DUSTING D'UN ALLIAGE CHROMINO-FORMEUR

06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-126

A. Fabas ¹, D. Monceau ¹, A. Rouaix-Vande Put ¹, P. Lamesle ², S. Doublet ³.

¹CIRIMAT - Toulouse (France), ²ICA - Albi (France), ³Air Liquide CRCD - Les Loges En Josas (France).

Lorsque des alliages métalliques sont placés dans une atmosphère hautement carburante ($a_c \gg 1$), il y a un risque de corrosion catastrophique par le carbone. Ce phénomène est appelé metal dusting. L'alliage est désintégré en une poussière de particules métalliques et de carbone graphitique, appelée « coke » ¹. Ce phénomène se caractérise par un temps d'incubation pouvant atteindre des durées importantes suivi d'une dégradation très rapide.

Les études effectuées sur des matériaux pouvant former des oxydes protecteurs (Cr_2O_3 , Al_2O_3) ont toutes mis en avant que la dégradation par metal dusting se produisait par un phénomène de piquration ²⁻³. Toutefois, il n'existe pas, à notre connaissance, de modélisation cinétique de la piquration pour ce mode de dégradation.

Trois échantillons de l'alliage commercial chromino-formeur 800HT (28,4Ni-45,6Fe-22,4Cr-1,1Al-1Si-0,7Ti-0,7Mn) ont été placés pendant 5000h dans une atmosphère H_2 -CO-CO₂-CH₄-H₂O à 570°C sous 21 bars de pression. ($a_c=32, P_{O_2}= 7,1 \times 10^{-26}$ bar). Leur variation de masse et l'évolution de leurs morphologies de surface ont été enregistrées toutes les 500h. Une analyse d'images de surface a été effectuée afin de déterminer les paramètres géométriques caractéristiques de la piquration. Les échantillons ont été analysés par MEB, DRX et Raman après retrait définitif à 2000h, 3500h et 5000h pour évaluer le volume des piqûres et rechercher les mécanismes qui pourraient expliquer la germination et la propagation des piqûres.

Une modélisation utilisant les paramètres expérimentaux extraits des caractérisations a été effectuée pour simuler la cinétique de piquration à la surface d'un échantillon. Il a permis de relier la cinétique de germination et de croissance de piqûres isolées à la cinétique d'attaque globale d'un échantillon. Le modèle a ensuite été développé afin de simuler la perte de masse surfacique d'un échantillon. Deux modèles d'estimation de la durée de vie d'une pièce (un modèle conservatif et un modèle descriptif) en ont été déduits.

Références

- 1.H.J. Grabke; R. Krajak; J.C.N. Paz, *On the Mechanism of Catastrophic Carburization - Metal Dusting*, Corrosion Science 1993, 35, (5-8), 1141
- 2.Y. Nishiyama; N. Otsuka; T.Kudo, *Metal dusting behaviour of Cr-Ni steels and Ni-base alloys in a simulated syngas mixture*, Corrosion Science 2006, 48, (8), 2064
- 3.K. Natesan.; Z. Zeng; V.A. Maroni; W.K. Soppet; D.L. Rink, *Metal dusting research at Argonne National Laboratory*, In MTI Meeting, National, A., Ed. Orlando, 2002

CM-06-129

Etude de l'amorçage de fissure de Corrosion Sous Contrainte de l'Alliage 82, alliage à base de nickel soudé en milieu vapeur d'eau hydrogénée à 400°C

06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-129

E. Chaumon ¹, J. Crépin ², C. Duhamel ², C. Guerre ³, E. Héripé ⁴, M. Sennour ², I. De Curières ⁵.

¹CEA / Mines Paristech - Gif Sur Yvette (France), ²Mines Paristech - Evry (France), ³CEA - Gif Sur Yvette (France), ⁴LMS - Ecole Polytechnique - Palaiseau (France), ⁵IRSN - Fontenay Aux Roses (France).

La Corrosion Sous Contrainte (CSC) des alliages à base de nickel est un des principaux phénomènes de dégradation dans les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP). De nombreuses études ont été réalisées pour comprendre le comportement en CSC de ces alliages en milieu primaire des REP. Les alliages à base de nickel sont utilisés pour des pièces massives ou comme métal d'apport dans les liaisons bi-métalliques (acier faiblement allié/acier inoxydable et acier faiblement allié/alliage à base de nickel de type A600 ou A690). Le retour d'expérience montre que le nombre de cas de fissuration par CSC dans les soudures à base de nickel a augmenté depuis les années 90. Seuls 3 cas concernent l'Alliage 82 (A82), alliage de l'étude.

Suite aux observations de fissures de CSC avec des fronts intergranulaires et hétérogènes lors des essais de propagations, l'étude s'est orientée sur le comportement à l'amorçage de fissures de CSC afin de déterminer les paramètres microstructuraux qui l'influencent. Dans ce but, l'étude est composée de trois axes : une caractérisation de la microstructure à l'aide des analyses EBSD, une caractérisation micro-mécanique locale à l'aide de l'étude des champs de déformation et enfin-la localisation des sites d'amorçage de fissures de CSC issus des essais d'amorçage interrompus (1500h, 2500h et 3500h) en milieu vapeur d'eau hydrogénée à 400°C.

Les paramètres pouvant influencer la sensibilité à l'amorçage de fissures de CSC en milieu primaire sont étudiés. Ces paramètres sont la teneur en chrome de l'Alliage 82, le procédé de soudage, l'état métallurgique de la soudure ou encore l'orientation du prélèvement des éprouvettes dans le cordon de soudure. Les résultats issus des essais d'amorçage ont permis de confirmer une fissuration intergranulaire et perpendiculaire au sens de sollicitation. La

caractérisation de la microstructure des nuances d'Alliage 82 étudiés a mis en évidence le fait que le procédé de soudage peut modifier de façon significative la microstructure et notamment la texture cristallographique. De plus, les mesures de champs cinématiques issus de la corrélation d'image avant et après mise en forme des éprouvettes U-bend ont présenté une localisation de la déformation. Les premiers résultats montrent que le critère de déformation n'est pas suffisant pour prévoir les sites d'amorçage des fissures. Il n'a pas été non plus mis en évidence de relations entre les caractéristiques de la microstructure et les mesures de champs de déformation. Des statistiques corrélant la localisation des sites d'amorçage avec la microstructure seront également proposées. Ces résultats seront complétés par une étude numérique afin de reproduire les localisations observées expérimentalement et identifier le critère associé à la fissuration (contrainte d'ouverture).

CM-06-134

Etude des cinétiques et mécanismes de corrosion de matériaux métalliques dans des conditions type UVEOM

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-134

E. Schaal ¹, N. David ¹, P.J. Panteix ¹, C. Rapin ¹, M. Vilasi ¹, F. Maad ², J.M. Brossard ².

¹Institut Jean LAMOUR - Nancy (France), ²Veolia Environnement Recherche et Innovation - Limay (France).

L'incinération est une méthode d'élimination des ordures ménagères qui est de plus en plus utilisée car elle permet à la fois : (i) de réduire le volume des déchets de 90%, (ii) de produire de l'énergie thermique/électrique, et ce, de manière contrôlée vis-à-vis de l'environnement. Cependant, la corrosion subie par les échangeurs de chaleur situés à l'intérieur de l'incinérateur entraîne des coûts importants en matériaux et maintenance. Trois mécanismes de corrosion distincts sont recensés :

- l'attaque par la phase gazeuse [1,2];
- la corrosion sous dépôt [3,4];
- la corrosion par les phases fondues [5].

L'influence des paramètres environnementaux sur la résistance à la corrosion de nombreux alliages reste au cœur des recherches actuelles. Une difficulté majeure dans ces recherches est la multitude de paramètres à prendre en compte pour les essais de corrosion (température, composition de l'atmosphère gazeuse, gradient de température, nature des dépôts...).

Cette étude vise, par l'intermédiaire de tests de corrosion simplifiés, à étudier l'influence de trois paramètres expérimentaux sur les cinétiques de corrosion :

- la teneur en chlorure dans les cendres ;
- la présence de phase fondue ;
- la composition des alliages.

Les essais sont réalisés en creuset sous air en conditions isothermes (entre 450 et 650°C). Deux types d'alliages (un base fer et un base nickel) sont testés en parallèle dans des cendres à différentes teneurs en chlorures alcalins pendant des durées de 100, 500 et 1000h. Les principales données extraites de ces essais sont : (i) la perte de masse et d'épaisseur et (ii) la nature et l'épaisseur des produits de corrosion. L'ensemble de ces résultats permet d'établir des cinétiques de corrosion en fonction des paramètres expérimentaux. Ces essais modèles seront comparés à ceux obtenus avec le pilote de corrosion développé conjointement avec VERI [6].

Références

- [1] GRABKE, H. J., *Materials at High Temperatures*, 11, 1993, 23-29
- [2] GRABKE, H. J., REESE, E., SPIEGEL, M., *Corrosion Science*, 37, 1995, 1023-1043
- [3] SPIEGEL, M., GRABKE, H. J., *Materials and Corrosion*, 47, 1996, 179-189
- [4] REICHELT, J., PFRANG-STOTZ, G., BERGFELDT, B., SEIFERT, H., KNAPPC, P., *Waste Management*, 33, 2013, 43-51
- [5] VIKLUND, P., *Licentiate thesis, KTH Royal Institute of Technology*, 2011
- [6] LEBEL, F., RAPIN, C., MARECHE, J. F., PODOR, R., CHAUCHERIE, X., GUERNION, P. Y., BROSSARD, J. M., *Materials Science Forum*, 595-598, 2008, 271-280

KN-06-140

Corrosion à l'interface fer-argile pendant 40 mois à 90°C : une approche structurale et microscopique

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#KN-06-140

M.L. Schlegel, F. Martin, M. Borrull, C. Blanc, M. Fenart, E. Foy.

CEA saclay - Gif-Sur-Yvette (France).

Les couches de corrosion se formant l'interface entre un acier au carbone et des argilites callovo-oxfordiennes en conditions de stockage de déchets nucléaires en milieu géologique profond (90°C, en milieu réducteur et saturé en eau) ont fait l'objet d'une caractérisation minéralogique et chimique à l'aide de techniques microspectroscopiques.

Pour des temps de corrosion élevés de 7 à 40 mois, une distribution hétérogène de la corrosion à l'interface acier-argilite est mise en évidence, avec la formation d'une bicouche superficielle fine (~5 µm) constituée de silicate de Fe (en interne) et de sidérite (FeCO₃) enrichie en Ca vers l'extérieur. Cette bicouche localement enrichie en sulfure de Fe et Zn recouvre des poches de corrosion larges et peu profondes (~50 µm) remplies de silicates de Fe ou, pour les zones peu corrodées, de chukanovite (Fe(OH)₂CO₃) ou de magnétite (Fe₃O₄). Les argilites transformées au contact du métal contiennent de la sidérite enrichie en Ca et Mg (ankérite). L'environnement moléculaire du Si présent dans les silicate de Fe a été caractérisé par microspectroscopie d'absorption X et correspond à celui de phyllosilicate de Fe. De la magnétite est aussi détectée, mais toujours au contact avec l'acier, et seulement dans les zones peu ou pas corrodées. Les couches de corrosion formées dans une « crevasse » modèle (un espace entre deux demi-barreaux séparés par un disque de téflon) ont aussi été caractérisées. Ces couches sont d'épaisseurs faibles et elles sont homogènes, essentiellement constituées de silicate de fer avec une couche fine externe de sidérite. Ces résultats montrent que les faibles vitesses de corrosion mesurées pour ces échantillons (~10 µm/an) correspondent à la mise en place d'une interface spécifique, comparable à celles déjà observées sur d'autres échantillons d'interface métal-argilite compacte. Cette interface compacte protège le métal de la corrosion en limitant les flux de matière de et vers la surface. Des calculs thermodynamiques de solubilité effectués à 90°C permettent d'expliquer la prédominance de sidérite en milieu argileux, et apportent des précisions sur les conditions de formation des phyllosilicate de Fe en couche interne. Ces nouveaux éléments permettront de contraindre les mécanismes de transformation de l'interface fer-argilite qui seront implémentés dans un modèle prédictif de la corrosion des surconteneurs nucléaires.

Ces travaux ont été financés par l'Andra, EDF, et le CEA.

AF-06-161

Dependence between microstructure and corrosive mechanism of AZ91D, WE43 and Elektron magnesium alloys in solution containing 0.01% chloride ions

**06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#AF-06-161

A. Dobkowska, B. Adamczyk-Cieslak, J. Mizera.

Ecole Polytechnique nde Varsovie - Varsovie (Pologne).

Magnesium alloys are well known in modern industry because of their low density. The strength to density ratio of magnesium alloys exceeds the others common materials. This is important issue in motorization where the reducing weight is necessary. The magnesium alloys, in spite of low density, are characteristic because of the vibration damping capability and good weldability. The restricted application of this materials is caused by their low corrosion resistance in many environments [1-3]. The aim of this work was to characterize the corrosion resistance of AZ91D, WE43 and Elektron magnesium alloys using Potentiodynamic Polarization Test in environment containing 0.01% chloride ions at room temperature. The SEM surface observations were made, also. The alloy microstructures were examined using optical microscope and X-ray diffractometer. Author explained a phenomenon of corrosion processes in examined materials. It was stated that analyzed magnesium alloys were in passive state and all of them were influenced by microgalvanic corrosion. The measured galvanic behavior strongly depends on microstructures of examined magnesium alloys.

References:

- Blawer T, Hort N., Kainer K.U., Automotive applications of magnesium and its alloys, Center for Magnesium Technology, Institute for Materials Research, 2004
Kainer KU, Kaiuser F., Eds. Magnesium alloys and technology, Weinheim: Wiley – VCH GmbH, 2003
Mordike B.L., Kainer KU, Eds. Magnesium alloys and their applications, Frankfurt: Werkstoff-Informationsgesellschaft 1998

CM-06-167

Compréhension des modes de dégradation d'outillages de traitement thermique

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-167

C. Parrens ¹, B. Malard ², J.L. Dupain ³, D. Poquillon ².

¹Messier Bugatti Dowty & CIRIMAT - Oloron-Sainte-Marie (France), ²CIRIMAT - Toulouse (France), ³Messier Bugatti Dowty - Oloron-Sainte-Marie (France).

Des vitesses de déformation et des zones de fragilisation inattendues ont été observées sur des outillages de traitement thermique en acier réfractaire. Ces outillages sont utilisés pour suspendre et conformer des pièces aéronautiques de grandes dimensions lors du traitement dans des fours sous atmosphère contrôlée.

La compréhension des phénomènes mis en jeu est essentielle pour garantir le bon dimensionnement des pièces. Une dégradation mal anticipée et/ou une rupture prématurée peuvent mettre en danger des opérateurs ou immobiliser la production. La complexité du problème vient de la taille des pièces, associée à une hétérogénéité de la microstructure, de l'atmosphère gazeuse utilisée et de la sollicitation mécanique cyclique.

L'étude consiste donc, dans une première étape, à identifier et à quantifier les paramètres du vieillissement afin d'évaluer leur influence sur l'évolution des propriétés mécaniques et les lois de comportement en fluage du matériau.

Dans le but de comprendre et caractériser le comportement du matériau dans ces conditions spécifiques d'utilisation, des essais de fluage in situ sont réalisées. En parallèle, des essais mécaniques et une caractérisation approfondie du matériau au cours de son vieillissement apportent un éclairage sur ses modes de dégradation.

CM-06-188

Application de la perméation d'hydrogène à la prédiction des risques de fissuration interne des aciers

**06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#CM-06-188

C. Forot ¹, J. Kittel ¹, E. Roguet ², N. Désamais ³, C. Travel-Condat ³, J. Creus ⁴, X. Feaugas ⁴.

¹IFP Energies Nouvelles - Rond-Point De L'échangeur De Solaize, Bp3, 69360 Solaize (France), ²IFP Energies Nouvelles - 1 Et 4 Avenue De Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison (France), ³Technip - Rue Jean Huré, 76580 Le Trait (France), ⁴Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur Pour l'Environnement - Fre-Cnrs 3474, Université De La Rochelle, Avenue Michel Crépeau, La Rochelle Cedex 17000 (France).

Les conditions actuelles de production de pétrole et de gaz évoluent vers des environnements de plus en plus en plus difficiles : pressions très élevées, champs très acides (CO₂ / H₂S), très grandes profondeurs pour les champs offshore. Ces contraintes ont un impact fort sur les choix de matériaux. Pour certaines applications, l'emploi d'aciers carbone à très haute limite d'élasticité est nécessaire, et il est alors primordial de s'assurer de la bonne tenue de ces nuances à la fissuration en présence d'H₂S. Cette question est particulièrement importante pour les milieux très faiblement concentrés en H₂S. Pour ces environnements, les temps d'incubation avant fissuration peuvent en effet être longs, et les retours d'expériences sont encore assez limités.

Ce travail, qui s'inscrit dans le cadre d'une thèse, porte sur les risques de fissuration par H₂S d'aciers faiblement alliés à très haute limite d'élasticité utilisés pour les fils d'armure de conduites flexibles transportant le pétrole et le gaz. L'accent est mis sur les conditions de sévérité modérées, caractérisées par des teneurs faibles mais non nulles en H₂S dans le milieu corrosif et une acidité modérée. Dans cette présentation, nous étudierons le chargement, la diffusion et le piégeage de l'hydrogène par des mesures de perméation. Nous illustrerons en particulier l'impact de la microstructure sur les propriétés de diffusion, et nous examinerons différents modèles de diffusion – piégeage pour rendre compte de nos résultats expérimentaux.

AF-06-194

Etude électrochimique de l'effet des extraits de plantes naturelles sur la couche d'oxyde à la surface d'une armature en acier en milieu béton synthétique.

**06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#AF-06-194

D. Benmessaoud Left ¹, M. Zertoubi ¹, S. Khoudali ², A. Essaqui ², A. Missour ¹, M. Benaissa ², A. Irhzo ¹, M. Azzi ¹.

¹Laboratoire Interface Matériaux, Environnement, Faculté des Sciences, Université Hassan II Casablanca, B.P 5366 Maârif - Casablanca (Maroc), ²Equipe de Chimie Agroalimentaire et Chimie des Substances Naturelles Végétales et Marines, Faculté des Sciences, université Hassan II Casablanca, B.P 5366 Maârif - Casablanca (Maroc).

Résumé

Les armatures métalliques utilisées dans les structures en béton sont protégées par des couches d'oxydes adhérentes qui passivent le métal. Ces couches sont formées grâce à l'alcalinité élevée du milieu (pH>13). Cette protection dépend de la présence ou l'absence d'agents agressifs (Cl⁻, SO₄²⁻ et CO₂). Toutefois ces derniers pénètrent dans le béton et parviennent sous l'effet de la diffusion à l'armature et provoquent un phénomène de corrosion à la surface de l'armature.

Afin de protéger les armatures et lutter contre ce phénomène, plusieurs mesures de protection ont été mises en œuvre. On trouve que l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est la pratique la plus facile à mettre en œuvre et la moins onéreuse. Depuis les années 90, un certain nombre d'inhibiteurs ont été utilisés. Les résultats obtenus ont prouvé leurs efficacités. Ces produits sont généralement de nature minérale ou organique, mais la plupart d'entre eux ont été classés comme produits toxiques. Récemment, les recherches sont orientées vers d'autre source d'inhibiteurs à base d'extrait de plantes considérés comme produits non toxiques et biodégradables.

L'objectif de notre travail est de tester des extraits de plantes riches en molécules organiques naturelles dans des milieux béton synthétique. Afin de voir leur comportement vis-à-vis de la couche d'oxyde qui protège la surface de l'acier. Les techniques utilisées sont : le potentiel

libre, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la voltamétrie linéaire, la DRX et le MEB. Les résultats obtenus sont intéressants. Ils seront présentés et commentés.

Références :

D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi ; Revue: Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique. (Review: oils and extracts plants as corrosion inhibitors for different metals and alloys in hydrochloric acid medium); J. Mater. Environ. Sci. 4 (6) (2013) 855-866.

D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, S. Khoudali, M. Benaissa, A. Irhzo, M. Azzi ; L'inhibition de la corrosion des armatures métalliques dans des solutions béton synthétique en présence de NaCl 3% par l'extrait du *Chamaerops humilis* L. Journées d'Electrochimie (JE 2013), le 8-11 juillet 2013 Paris – France.

CM-06-204

Evolution microstructurale de deux alliages base titane sous irradiation aux ions Ti²⁺

06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-204

E. Jouanny ¹, M. Dehmas ², S. Doriot ³, J. Malaplate ³, L. Allais ⁴, M. Le Thuaut ¹,
T. Millot ¹, P. Trocellier ⁵.

¹DCNS/CESMAN, Centre Nantes – Indret - 44620 La Montagne (France), ²Institut Jean Lamour - SI2M, CNRS UMR 7198, Université de Lorraine, Parc de Saurupt, CS 50840 - F-54011 Nancy Cedex (France), ³CEA-DEN, Service de Recherches Métallurgiques Appliquées, Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux, CEA/Saclay - F-91191 Gif-Sur-Yvette (France), ⁴CEA-DEN, Département des Matériaux pour le Nucléaire, CEA/Saclay - F-91191 Gif-Sur-Yvette (France), ⁵CEA-DEN, Service de Recherches de Métallurgie Physique, Laboratoire JANNUS, CEA/Saclay - F-91191 Gif-Sur-Yvette (France).

Cette étude vise à décrire l'évolution sous irradiation de deux alliages de titane de fabrication industrielle afin de fournir des éléments de connaissance pour leur emploi dans le domaine nucléaire. La faible activation du titane sous irradiation, sa faible densité, ses bonnes propriétés mécaniques et sa bonne tenue à la corrosion, en font, en effet, un très bon candidat pour une utilisation sous irradiation, notamment au sein des structures internes des réacteurs nucléaires.

La caractérisation des matériaux à l'état de réception montre le caractère monophasé du T40 (grade 2) et biphasé du TA6V (grade 5) avec une phase β riche en vanadium V (20%) et une phase α en contenant 2,5%. Les conditions d'irradiation simulées par SRIM (ions Ti²⁺, énergie 6 MeV, flux 5×10^{11} ions/cm²/s) fournissent un profil de dommage homogène de plusieurs dpa sur 500 mm de profondeur en quelques heures. Après irradiation à 450°C de 1 et 4 dpa, sur la plateforme d'accélérateurs JANNUS-Saclay, une précipitation fine de phase β riche en V, orientée préférentiellement dans la phase α (fig. 1), est notée dans le TA6V, en plus des boucles <a>, communes aux deux nuances (fig. 2). Un comptage des défauts, à partir de micrographies MET, révèle une évolution des défauts d'irradiation avec la dose et le matériau.

AF-06-225

Etude de l'effet des chlorures sur la corrosion d'une armature en acier dans un milieu béton carbonaté synthétique à différentes concentrations.

**06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#AF-06-225

A. Missouri, M. Zertoubi, D. Benmessaoud Left, A. Irhzo, M. Azzi.

Laboratoire Interface Matériaux, Environnement, Faculté des Sciences, Université Hassan II Casablanca, B.P 5366 Maârif - Casablanca (Maroc).

Résumé

La corrosion est l'une des principales pathologies rencontrées dans les constructions en béton, que ce soit dans des ouvrages d'arts ou bien dans le bâtiment [1,2].

Dans le béton, l'acier est protégé par la formation d'un film passif grâce à l'alcalinité élevée du milieu ($\text{pH} \approx 13,5$). Cependant ce film peut être détruit par deux mécanismes, la présence des chlorures à des concentrations excédants le seuil critique 0,4-1% par apport à la masse du béton ou la réduction du pH de la solution interstitielle ($\text{pH} \approx 9,5$) suite à sa réaction avec le CO_2 de l'atmosphère [2].

Partout dans le monde, un grand intérêt a été porté à l'étude de l'effet des chlorures sur la corrosion des armatures dans des milieux fortement basiques. Mais peu sont les travaux réalisés dans des milieux carbonatés en présence des ions Cl^- .

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet des chlorures à différentes concentrations dans le milieu carbonaté, afin de comprendre le comportement des aciers vis-à-vis de ces agents agressifs. L'étude est réalisée par des techniques électrochimiques telles que l'évolution du potentiel libre, la voltamétrie linéaire et la spectroscopie d'impédance électrochimique, complétée par des techniques d'analyse de surface telle que le MEB-EDX. Les résultats obtenus sont encourageants.

Références :

[1] Vervisch-Fortuné Isabelle ; Sensibilité de la technique d'émission acoustique à la corrosion des armatures dans le béton ; Thèse de Doctorat de l'université de Toulouse- Paul Sabatier ; 2009

[2] Marco Ormellese, Luciano Lazzari, Sara Goidanich, Gabriele Fumagalli, Andrea Brenna, A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete, Corrosion Science 51 (2009) 2959–2968.

AF-06-234

Contrôle non destructif des métaux sans contact par la technique des micro-ondes

**06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#AF-06-234

M. Boudjerda, M. Zergoug, M. Amir.

Welding and NDT Research Centre (CSC) BP 64 CHERAGA-ALGERIA - Chéraga (Algérie).

L'objectif réalisé dans cette a été consacré à la présentation d'une technique de contrôle non destructif sans contact sur les métaux par les micro-ondes. Cette technique permet la détection des fissures à la surface des métaux. Nous avons utilisé pour cela une antenne micro-ruban conçue pour fonctionner à une fréquence autour de 8 GHz. Le logiciel de simulation HFSS (High Frequency Structure Simulator) est utilisé pour calculer la variation de la fréquence de résonance induite par le défaut ainsi que la variation du coefficient de réflexion; ce défaut est assimilé à une rainure de forme rectangulaire. Les résultats de simulation sont très intéressants car nous avons arrivé à détecté des fissure de profondeur inférieur à 0.2 mm, d'autre part, les procédés de contrôle ultrasonore industriels ne permettent pas toujours de détecter de façon satisfaisante les défauts débouchant de faible profondeur (inférieure à 5 mm) localisés près de la surface d'inspection .

CM-06-273

Indentations de surfaces cimentaires et bioréceptivité de bétons au contact d'une eau douce de rivière

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-273

K. Ben Ahmed ¹, N. Serres ², C. Fond ¹, F. Feugeas ².

¹Laboratoire ICube - Université de Strasbourg - Strasbourg (France), ²Laboratoire ICube - INSA de Strasbourg - Strasbourg (France).

Les microorganismes vivants peuvent coloniser la surface des bétons en formant des biofilms qui provoquent la bioaltération (tâches/salissures) et, dans certains cas, la biodétérioration du matériau. La bioréceptivité d'un matériau est une propriété de surface à maîtriser pour limiter les phénomènes de bioaltération. Elle représente son aptitude à être colonisé par des organismes vivants sans nécessairement subir une biodétérioration.

Cette étude s'intéresse à la bioréceptivité d'un ouvrage en béton au contact d'une eau douce de rivière (la Lauch, Alsace). En effet, la bioaltération des bétons dans ce type d'environnement n'est que très peu étudiée. Des cultures bactériennes sur milieux sélectifs gélosés de différents prélèvements de biofilms sur l'ouvrage ont été effectuées. La présence de bactéries sulfo-oxydantes (BSO), sulfato-réductrices (BSR) et thiosulfato-réductrices (BTR) a été mise en évidence. La bioréceptivité du béton vis-à-vis de ces bactéries, fréquemment incriminées dans la biodétérioration des bétons, étant ainsi établie, les biofilms formés sont susceptibles de participer à la dégradation des surfaces cimentaires.

Lors de la biodétérioration, c'est une zone de faible épaisseur (de l'ordre du millimètre) qui est potentiellement altérée. Différentes techniques permettent la mise en évidence de la biodétérioration des matériaux cimentaires (perte de masse, évolution de la composition chimique...) mais peu de méthodes rendent compte de l'altération des propriétés mécaniques à une telle échelle. C'est pourquoi, une technique utilisant l'indentation a été mise au point et permis de déterminer le module d'Young E d'une pâte de CEM III (fig. 1). Pour une charge maximale de 20 N, la profondeur maximale de pénétration h_{max} est d'environ 30 μm (fig. 1) ce qui est adapté à l'épaisseur des couches biodétériorées.

Fig. 1. E et h_{max} mesurés pour 20 N de charge.

CM-06-305

Mécanisme de détérioration des différentes pierres utilisées dans les monuments historiques de la province de Souk Ahras en Algérie.

**06 - Corrosion, Vieillesse, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#CM-06-305

A. Gheris.

Maitre de conférences - Souk Ahras (Algérie).

La région de Souk Ahras en Algérie abrite divers monuments historiques construits par plusieurs civilisations, les plus anciens jusqu'à les plus récents. Les pierres utilisées dans la plupart de ces monuments sont détériorées en raison de divers effets. L'identification correcte des mécanismes de détérioration est importante pour les travaux de réparations et de restaurations. Dans cette étude, nous avons essayé de déterminer les propriétés physico-mécaniques et les mécanismes de détérioration des pierres de constructions utilisés dans les différents monuments historiques dans la région Souk Ahras. Des essais in-situ et non destructifs de mesure de perméabilité à l'air et à l'eau ont été réalisés dans deux sites, le premier concerne les ruines romaines de la ville antique de Mador, le second est l'ancienne mairie de la ville de Souk Ahras symbole de style d'architecture coloniale unique dans son genre (il existe seulement deux à travers l'Algérie). Cette campagne compare en outre le prélèvement de 20 échantillons de pierres de construction de différentes tailles et différents types. Ces échantillons ont été soumis aux divers analyses physico-chimique et de pétrographie dans le laboratoire. Les principales causes de détérioration observées dans les pierres de calcaire et de grès sont celles qui présentent une faible résistance et une porosité avec un taux d'humidité élevé, en particulier au niveau des capillaires. Une détérioration significative observée sur les échantillons de pierres était également due à l'utilisation d'un lot de pierres de propriété plus faible par rapport au reste qui constitue le même mur, même si elles provenaient des mêmes carrières. Ajouté à cela, des effets négatifs de l'érosion due à l'écoulement d'eau de surface sur les parements des murs, favorisant ainsi la décoloration et la perte de résistance

CM-06-320

Inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 : effet de synergie entre la 8-hydroxyquinoline et le benzotriazole

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-320

S. Marcelin, N. Pébère.

CIRIMAT - Toulouse (France).

Ce travail est dédié à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 (AA2024) par deux agents chélatants, la 8-hydroxyquinoline (8-HQ) et le benzotriazole (BTA). La 8-HQ et le BTA sont connus pour leur action inhibitrice de la corrosion de l'aluminium et du cuivre, respectivement [1, 2].

Des mesures électrochimiques ont été réalisées dans une solution neutre de Na_2SO_4 (0,1 M) + NaCl (0,05 M). Les concentrations testées pour la 8-HQ (3 mM) et pour le BTA (10 mM) ont été choisies proches de leurs limites de solubilité. Les courbes courant-tension et les mesures d'impédance ont confirmé que les deux molécules sont des inhibiteurs de corrosion efficaces. Un effet de synergie de la protection contre la corrosion a clairement été montré par le mélange des deux inhibiteurs. La 8-HQ agit à la fois sur la couche d'alumine et sur les particules intermétalliques grâce à ses propriétés chélatantes [3]. Une action supplémentaire sur les particules est apportée par le BTA.

Une attention particulière a été apportée à l'action des deux inhibiteurs sur les particules intermétalliques en réalisant des mesures d'impédance locale sur une électrode modèle (couple Al/Cu) [4]. En comparant les résultats obtenus avec et sans inhibiteurs de corrosion, il a été conclu que la présence de la 8-HQ ou du BTA diminue faiblement le couplage galvanique entre le cuivre et l'aluminium. Par contre, le couplage galvanique est significativement réduit lorsque les inhibiteurs sont en mélange dans la solution. Sans inhibiteur, une crevasse a été clairement observée à l'interface Al/Cu alors qu'en présence du mélange d'inhibiteurs, l'interface Al/Cu n'est pas endommagée.

Références

[1] C. Casenave, N. Pébère, F. Dabosi, Materials Science Forum, 192-194 (1995) 599.

[2] S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 7231.

[3] G.C. Cicileo, B.M. Rosales, F.E. Varela, J.R. Vilche, *Corros. Sci.*, 40 (1998) 1915.

[4] J.-B. Jorcin, C. Blanc, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) C46.

Remerciements

Ce travail est réalisé dans le cadre du projet AERO² avec le support financier de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR-2011-RMNP-001 (2012-2015)). Les auteurs remercient les partenaires du projet : Airbus Group Innovations (Dr. S. Senani et M. Villatte), le LCMCP (Dr. L. Nicole, Dr. F. Ribot et A. Perrot) et Pylote SAS (Dr. M.-L. Desse et Dr. L. Marchin).

AF-06-329

Étude électrochimique de l'Influence de l'addition de 15% Co et 2% Ti sur l'aluminium pur dans une solution saline à 3.5% NaCl

**06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#AF-06-329

N. Sassane ¹, M.Y. Debili ², N.E. Boukhris ³.

¹Etudiante en doctorat - Annaba (Algérie), ²professeur - Annaba (Algérie), ³maitre de conférence - Annaba (Algérie).

Cette étude est basée sur la recherche d'effets d'addition de certains éléments sur le comportement électrochimique de l'aluminium pur. Des caractérisations structurales complémentaires sur l'alliage d'aluminium Al-15 %Co-2%Ti, ont été effectuées par microscopie optique et par spectroscopie de diffraction des rayons x.

L'effet de l'addition de 15%Co et 2% Ti sur le comportement à la corrosion , dans une solution de chlorure de sodium à 3.5 % est étudié à l'aide de méthode électrochimique et métallographique. ce qui nous a permis d'obtenir les valeurs de I_{corr} ; V_{corr} et R_p grâce à la méthode de Tafel.

Les résultats obtenus montrent que :

D'une part, que l'addition de 15 % en Co améliore fortement les propriétés électrochimiques et métallurgiques par formation de deux phases Al_9Co_2 , $Al_{13}Co_4$ et d'autre part que l'ajout de 2 % en Ti active fortement l'aluminium. En effet, en présence de titane et de cobalt le potentiel de corrosion est déplacé vers une valeur plus positive. Ce résultat plaide en faveur de la dissolution de l'aluminium.

CM-06-334

Influence d'une couche passive sur la cinétique de réduction de l'acide nitrique

**06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#CM-06-334

M. Benoit ¹, B. Gwinner ¹, V. Vivier ², C. Sanchez-Sanchez ², B. Tribollet ², C. Bataillon ³.

¹CEA/DEN/DANS/DPC/SCCME/Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse - Saclay (France), ²CNRS-UPMC, UMR 8235, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques - Paris (France), ³CEA/DEN/DANS/DPC/SCCME/Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse - Paris (France).

Dans le procédé de traitement du combustible nucléaire usé, l'étape de dissolution dans l'acide nitrique concentré est essentielle. Pour résister à ces milieux très acides et oxydants, des matériaux passifs comme le zirconium ou les aciers inoxydables ont été choisis pour construire les équipements industriels. En effet, la présence d'une couche passive a pour effet de ralentir les réactions d'oxydo-réduction à l'interface métal / acide nitrique. L'objectif de ce travail a été d'étudier spécifiquement le rôle de cette couche sur la cinétique de réduction de l'acide nitrique.

Dans un premier temps, la réduction de l'acide nitrique sur une électrode inerte (or) a été étudiée. Des essais de chronoampérométrie ont mis en évidence des processus complexes fonctions du potentiel. Se basant sur la littérature [1,2], différents mécanismes ont pu être identifiés : le mécanisme de Vetter s'établit entre les potentiels de 1,15 V/ENH et 0,85 V/ENH, puis un phénomène d'autocatalyse se met en place jusqu'à 0,65 V/ENH (mécanisme de Schmid).

Dans un second temps, la cinétique de réduction de l'acide nitrique a été étudiée sur un matériau passif (zirconium). Un préalable nécessaire a été la formation d'une couche d'oxyde (ZrO₂) maîtrisée en surface du matériau. La croissance du film d'oxyde a été effectuée en polarisant l'électrode dans le domaine anodique, le temps de polarisation permettant d'obtenir l'épaisseur désirée. Le suivi in situ de l'épaisseur a été réalisé en parallèle par coulométrie et spectroscopie d'impédance électrochimique. L'épaisseur finale du film a été également vérifiée de manière ex situ par spectroscopie de photoélectrons X et sonde de mercure. Les résultats obtenus sont comparables et l'épaisseur du film est de l'ordre de la dizaine de nanomètre pour une polarisation de trente minutes. Comme pour l'or, l'étude de la cinétique de réduction a ensuite été effectuée sur ce film d'oxyde par chronoampérométrie. On observe une densité de courant très inférieure à celle mesurée sur électrode d'or. De plus, on remarque l'absence du

processus de Vetter et la nécessité d'une importante surtension pour enclencher le processus de réduction autocatalytique.

[1]V.P. Razygraev, et al., Features of cathode reduction of boiling solutions of nitric acid on a platinum electrode, Zh. Prikl. Khim., 61, 1988, p. 71-79.

[2]D. Sicsic in Modélisation thermodynamique et cinétique de la réduction de l'acide nitrique concentré, Université de Pierre et Marie Curie, Paris, 2011.

CM-06-346

Protection contre la corrosion d'un acier au carbone par un revêtement époxy contenant des oxydes de fer modifiés par un composé silané

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-346

T.X.H. To ¹, A.T. Trinh ¹, T.T. Nguyen ¹, X.H. Nguyen ², N. Pebere ³.

¹Institut de Technologie Tropicale - Hanoi (Viet nam), ²Université de Hanoi - Hanoi (Viet nam), ³Université de Toulouse, CIRIMAT - Toulouse (France).

Dans cette étude des nanoparticules d'oxydes de fer : magnétite (Fe_3O_4) et hématite ($\alpha-Fe_2O_3$) ont été synthétisées par la méthode hydrothermale puis modifiées par le N-(2-aminoéthyl-3-aminopropyl) triméthoxysilane (ATS). Les produits synthétisés ont été caractérisés par MEB-FEG, DRX, FT-IR et la mesure de potentiel de Zêta. La magnétite et l'hématite ont une taille uniforme, de l'ordre 60-80 nm et l'ATS a bien été greffé à la surface des nanoparticules. Ces nanoparticules modifiées par l'ATS ont ensuite été incorporées dans un revêtement époxy, à la concentration de 3 %, pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone. La performance vis-à-vis de la corrosion des revêtements époxy contenant les nanoparticules a été caractérisée par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les diagrammes ont été obtenus pour différents temps d'immersion dans une solution de NaCl à 3 %. Il a été montré que l'incorporation de nano-magnétite dans la résine époxy apporte une protection élevée comparativement avec le revêtement époxy seul ou le revêtement époxy contenant les nanoparticules d'hématite. De plus, le traitement par le composé ATS conduit à l'amélioration de la protection par le revêtement époxy pour le cas de la nano-hématite mais ce traitement n'est pas efficace avec les nanoparticules de magnétite. Ce résultat peut être expliqué par l'agglomération de nano-magnétite dans l'époxy même avec le traitement de surface.

CM-06-399

Influence des produits de corrosion sur le comportement des aciers inoxydables en milieu acide nitrique et en présence d'ions oxydants

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-399

A. Fallet ¹, N. Gruet ¹, S. Costenoble ², P. Moisy ².

¹CEA - Saclay (France), ²CEA - Marcoule (France).

Les aciers inoxydables sont largement utilisés comme matériaux de structure pour les équipements des usines de retraitement. Dans le milieu caractéristique de la dissolution des combustibles usés, milieu acide nitrique concentré, la connaissance des ions oxydants issus du combustible, et leur degré d'oxydation, est une nécessité pour mieux appréhender les phénomènes de corrosion et prédire les risques associés. La présence d'ions oxydants peut changer la réaction cathodique et peut conduire à une évolution du potentiel de corrosion vers le domaine transpassif. Dans ce domaine, les aciers peuvent subir une corrosion intergranulaire.

Les espèces produites lors de la dissolution du matériau, majoritairement Cr, Ni, Fe pour l'acier 304L, et celles générées par la réduction du milieu comme HNO₂ peuvent avoir une influence sur l'oxydation du matériau et/ou la réduction des ions oxydants en milieu acide nitrique. En effet, il a été montré que pour une faible concentration en Cr(VI) (espèce oxydante), la couche d'oxydes protectrice des aciers inoxydables pouvait être renforcée et ainsi, diminuer la vitesse de corrosion de ces aciers [1]. Le fer est quant à lui connu pour catalyser la réduction de l'acide nitrique [2].

Ainsi, le but de ce travail est de qualifier l'impact des produits de corrosion sur la réduction d'un ion oxydant comme le cérium(IV) et l'oxydation du matériau en milieu acide nitrique. L'étude se divisera en deux parties :

- Des essais électrochimiques sur matériau inerte permettant d'évaluer l'influence des produits de corrosion sur la réduction du cérium en milieu acide nitrique.
- Des essais électrochimiques sur acier inoxydable permettant d'évaluer l'influence des produits de corrosion sur l'oxydation du matériau en milieu acide nitrique et en présence de cérium.

Dans un premier temps, l'influence des produits de corrosion (Fe, Cr, Ni et HNO_2 essentiellement) est étudiée séparément puis l'influence globale (présence de toutes les espèces) est analysée.

[1] : Plante, G. (1969): "Contributions à l'étude de la passivité d'aciers inoxydables en milieu nitrique bouillant." Thèse Université de Paris.

[2] : Schosger, J.P (1996) : "Contributions à la connaissance du comportement de l'acier Z3 CN 18-10 dans l'acide nitrique concentré, chaud et confiné." Thèse Institut National Polytechnique Toulouse.

CM-06-420

Système d'analyse des émissions de COV émis par les peintures, simple d'utilisation et peu onéreux

**06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#CM-06-420

O. Dupuis¹, M.H. Delvaux¹, Y. Laroussi¹, C. Lefevre¹, A. Teillet¹, M. Deschamps², P. Remontet².

¹non - Limelette (Belgique), ²non - Paris (France).

Les peintures sont sources d'émissions de composés organiques volatils (COV) connus aujourd'hui pour les risques qu'ils occasionnent sur la santé humaine. La qualité de l'air intérieur est au coeur des considérations législatives notamment en France et en Allemagne. Au niveau Européen, l'harmonisation des tests et logos fait partie des réflexions en cours. Cependant, actuellement, les systèmes de mesure des émissions de COV sont compliqués et nécessitent du personnel qualifié. L'accès à ces techniques est donc compliqué et onéreux pour la plupart des fabricants de peintures.

Dans ce cadre, le CoRI (Coatings Research Institute - Belgique) et l'Unifap (Union des Fabricants de Peintures et vernis - France) ont uni leurs chercheurs pour développer un système simple d'utilisation et peu onéreux (par rapport aux systèmes actuels: chambre européenne, chambre de Flec ou micro-chambres) en vue de mesurer les émissions de COV des peintures. Les résultats obtenus montrent que le dispositif mis au point permet une appréciation qualitative et quantitative du niveau d'émission d'une peinture appliquée. Il permet de comparer des revêtements et il représente également un outil prédictif pour autant que la composition de ces derniers soit connue.

CM-06-426

Durabilité des géopolymères sous irradiation

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-426

F. Chupin ¹, A. Dannoux-Papin ¹, J.B. D'espinoze De Lacaille ², M. Bennati-Granier ¹.

¹Laboratoire de Chimie des Fluides complexes et Irradiation, CEA Marcoule, DEN/DTCD/SPDE - Bagnols Sur Cèze (France), ²Laboratoire de Sciences et Ingénierie de la Matière Molle, ESPCI - Paris (France).

De nouvelles matrices d'enrobage sont à l'étude dans le cadre de la gestion des déchets radioactifs spécifiques pour lesquels les formulations cimentaires conviennent peu. Les géopolymères sont notamment étudiés pour l'immobilisation des déchets magnésiens. Ce sont des matériaux inorganiques alumino-silicatés, amorphes et mésoporeux[1]. Leur structure est composée de silicates (SiO_4) et d'aluminates (AlO_4). La charge négative du groupement AlO_4 est compensée par un cation alcalin.

L'objectif de cette étude est de déterminer l'impact des irradiations (α , β , γ) sur les géopolymères et de comprendre l'influence des paramètres de formulation et d'irradiation sur les mécanismes radicalaires et les modifications structurales sous irradiation. Pour cela, plusieurs formulations de géopolymères sont irradiées en faisant varier la dose, le débit de dose et la nature de l'irradiation.

Une étude[2] a montré l'impact des irradiations gamma sur les résistances mécaniques. Pour des échantillons irradiés jusqu'à 1 MGy, une amélioration de la résistance mécanique en compression de 10% a été observée par rapport à des échantillons non irradiés. Il y aurait donc une densification des géopolymères sous irradiation. Ces résultats seront complétés par des mesures de résistance sur des échantillons irradiés jusqu'à 9 MGy et par des caractérisations structurales permettant de comprendre l'origine de cette densification (écroulement du réseau poreux et/ou meilleure organisation du réseau tridimensionnel).

Il semblerait donc que les irradiations aient un effet positif sur les géopolymères dans le contexte du stockage des déchets. Cependant, pour des irradiations avec des ions lourds, l'apparition de nouvelles phases cristallines (fragilisant la matrice) est observée par DRX, alors que ce n'est pas le cas en irradiation gamma. Il s'agit de phases s'observant habituellement lors

d'un vieillissement en température jusqu'à 1100°C. Ceci indique soit un effet du dépôt d'énergie, soit un effet du débit de dose.

Afin de démontrer quel effet entraîne les différences observables aux ions lourds et aux gammas, l'effet du débit de dose sera étudié en simulant les gammas par des irradiations électroniques.

Toutes ces modifications structurales seront confirmées par différentes techniques analytiques telles que les spectroscopies IR et RMN, le MEB et l'analyse SAXS.

[1] Duxson et al Colloids and Surfaces A 269, 47-58, 2005

[2] Lambertin et al Journal of Nuclear Materials 443, 311-315, 2013

AF-06-489

EFFET DES MILIEUX AGRESSIFS SUR LES PROPRIETES PHYSICO CHIMIQUE ET MECANIQUES DES CIMENTS

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#AF-06-489

S. Boualleg ¹, M. Bencheikh ¹, C. Pierre ².

¹laboratoire Géomatériaux , université de Msila - Msila (Algérie), ²LMDC-INSA GCU ,135 av de Rangueil, Toulouse cedex04 - Toulouse (France).

La procédure expérimentale avait pour vocation principale l'analyse des mécanismes de dégradation des pâtes de ciment et mortier, à base de pouzzolane et calcaire exposés à des différents traitements chimiques à savoir les nitrates d'ammonium, les sulfates de magnésium, les sulfates de sodium, le chlorure de sodium et l'acide sulfurique. Quantifier l'effet des différents milieux d'environnement sur les caractéristiques mécaniques. Les modifications chimiques ont été analysées par diffractométrie DRX et la carbonatation accélérée par les nitrates. Voir plus l'effet d'adjuvant sur les caractéristiques mécaniques et chimiques des mortiers. On a constaté que l'adjonction d'adjuvant est plus importante que celle des mortiers témoins à cause de ces caractéristiques, surtout la réduction d'eau (E/C), qui est liée à l'augmentation notable de la vitesse de durcissement pour les premiers jours. Et par conséquent l'augmentation de la résistance mécanique. Visant comme objectif la possibilité d'élaboration d'un ciment résistant aux milieux agressifs.

AF-06-532

EVALUATION DE L'EFFICACITE INHIBITRICE D'UN DERIVE DE BASE DE SCHIFF VIS-A-VIS DE LA CORROSION DE L'ACIER XC38 EN MILIEU HCl 1M

**06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#AF-06-532

A. Fellah, Y. Baba Hamed, I. Ichchou, Y. Harek, L. Larabi.

**Laboratoire de Chimie Analytique et d'Electrochimie (LCAE), Département de Chimie,
Faculté des Sciences, Université de Tlemcen – 13000- Algérie - Tlemcen (Algérie).**

L'emploi des inhibiteurs est une des méthodes les plus utilisées pour protéger les métaux contre la corrosion, en particulier en milieu acide. Il est établi que les composés organiques contenant l'azote ou l'azote et le soufre sont d'un intérêt particulier. A ce propos, les bases de schiff sont très utilisées comme inhibiteurs de corrosion du fer et ses alliages en milieu acide.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés au comportement d'un dérivé de base de schiff, nommé le 4-(hydrazonométhyl)-N, N-diméthylaniline (HD), sur l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans une solution acide chlorhydrique 1M en faisant appel aux méthodes électrochimique de polarisation et mesure d'impédance. L'étude a montré que le HD présente des propriétés inhibitrices de corrosion importantes dans ce milieu. En effet, l'efficacité inhibitrice de ce composé augmente avec la concentration pour atteindre l'ordre de 90% à $5 \times 10^{-3}M$. Par ailleurs, les courbes de polarisation indiquent que le HD est inhibiteur mixte bien qu'un léger déplacement du potentiel vers les valeurs positives soit remarqué. En outre, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a révélé des changements de paramètres d'impédance montrant ainsi que l'adsorption du HD sur la surface du métal se fasse via la formation d'un film protecteur. Les efficacités inhibitrices obtenues par les méthodes de droites cathodiques de Tafel, la résistance de polarisation et la SIE sont concordantes.

CM-06-565

Couplage oxydation/mécanique en fonction de la température et de la vitesse de sollicitation de l'alliage 718 direct aged

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-565

M. Perrais ¹, D. Poquillon ¹, E. Andrieu ¹, A. Seror ², A. Burteau ³.

¹CIRIMAT - Toulouse (France), ²SNECMA - Moissy Cramayel (France), ³TURBOMECA - Bordes (France).

Lors de sollicitations à hautes températures en atmosphère oxydante, les effets de la vitesse de sollicitation sur la distribution et le type d'endommagement sont déterminants. Les modes de déformation et plus globalement l'homogénéité de la plasticité dépendent de la vitesse de déformation. D'autre part, sous atmosphère oxydante, un couplage entre l'état mécanique local et l'oxydation peut modifier le type d'endommagement sous certaines conditions de température et de vitesse de déformation. La compréhension de ces couplages est fondamentale pour dimensionner les pièces forgées en alliage 718 et en maîtriser la durée de vie.

La démarche de cette étude consiste à réaliser des essais de traction à différentes températures, différentes vitesses de sollicitation et pour différentes déformations plastiques cumulées sur des éprouvettes de structure en forme de V, dont la géométrie est propice à l'amorçage de défaut. La déformation locale est mesurée par corrélation d'image. Ces mesures sont ensuite comparées à des calculs éléments finis.

L'observation au MEB des zones sollicitées en traction sur les éprouvettes en V permet de quantifier l'endommagement par un relevé des défauts en nombre, en taille et en nature. On différencie ainsi les amorçages liés aux carbures/carbonitrides de ceux qui ne le sont pas.

Des essais complémentaires, en atmosphère neutre et pour d'autres séquences de chargement permettent de compléter l'analyse des mécanismes d'amorçage.

CM-06-572

Monitoring de la corrosion localisée par émission acoustique : construction d'une bibliothèque de données expérimentales et utilisation de la transformée en ondelettes et de l'algorithme Random Forests

**06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#CM-06-572

J. Tang ¹, N. Morizet ¹, M. Fregonese ¹, N. Godin ¹, B. Normand ¹, L. Diguët ².

¹INSA de LYON - MATEIS UMR 5510 - Villeurbanne (France), ²SOLVAY SA - Bruxelles (Belgique).

Les équipements des industries chimiques sont soumis à des sollicitations chimiques et mécaniques qui peuvent conduire à des vieillissements sous l'effet de la corrosion localisée, cette dernière pouvant être détectée par émission acoustique (EA). L'objet de ce travail est de définir un protocole de classification supervisée qui permet de séparer les signaux résultant de phénomènes de corrosion (caverneuse, par piqûre, ...) du bruit environnant. Afin d'optimiser la segmentation des données d'EA, les signaux sont soumis à un traitement préliminaire et débruités par ondelettes. Puis, 30 descripteurs issus du domaine temporel, fréquentiel et des ondelettes sont calculés et utilisés pour la classification. Cette dernière utilise une version optimisée de l'algorithme Random Forests (proposé par L. Breiman et A. Cutler en 2001), appliquée à des données d'EA, et repose sur la construction de forêts d'arbres décisionnels. Il a été choisi pour ses performances, sa très grande vitesse d'exécution ainsi que son efficacité dans la gestion de grandes bases de données. Il nécessite néanmoins la création d'une bibliothèque d'apprentissage robuste. Cette dernière a été obtenue grâce au développement et à la mise en œuvre d'essais expérimentaux spécifiques visant à simuler l'effet de divers paramètres, influant sur la corrosion elle-même (pH, teneur en ions chlorures, serrage d'un dispositif de caverne) et sur le bruit environnant (circulation de fluide, chauffage), et représentatifs de conditions de process industriel. Cette démarche a permis la validation de la méthode de classification et son application sur des données de laboratoire. L'approche mise en place ouvre des perspectives innovantes pour l'identification en temps réel, sur site industriel, des phénomènes de corrosion localisée. Ce travail a été financé par le FUI AXELERA IREINE.

AF-06-604

Etudes bioélectrochimiques de la corrosion des aciers galvanisés employés dans les systèmes de distribution d'eau sanitaire

**06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#AF-06-604

F. Tosar, F. Delaunois, V. Vitry.

Université de Mons - Mons (Belgique).

Ce travail a pour objectif de caractériser l'influence d'un développement bactérien sur un substrat en acier galvanisé et d'en comprendre les mécanismes. En effet, ces dernières décennies, les vitesses de corrosion observées sur des installations en fonctionnement ont dépassé les estimations initiales, réduisant leur durée de vie. Les analyses réalisées ont mené à l'hypothèse d'une corrosion accélérée par la présence de bactéries sulfato-réductrices (BSR), qui transforment les sulfates présents dans l'eau en acide sulfhydrique (H₂S), hautement corrosif.

Le principal objectif est de caractériser l'influence électrochimique d'un biofilm bactérien sur le substrat métallique. On s'intéressera donc à l'évolution de paramètres électrochimiques en fonction du temps. Les paramètres étudiés sont la résistance aux transferts de masse (résistance de diffusion) et de capacité du biofilm ainsi que la résistance au transfert de charge. Ces observations ont été faites sur base de tests d'impédance électrochimique et de polarisation. Ces essais ont été réalisés sur 2 substrats métalliques (acier au carbone et acier galvanisé) et 3 milieux de culture préalablement stérilisés. Parmi ces milieux de culture, un est resté stérile (blanc), les deux autres ont étéensemencés respectivement avec une souche commerciale de BSR et avec un prélèvement réalisé sur une installation en service où la présence de bactéries a été observée.

En parallèle, pour caractériser les effets physico-chimiques du développement bactérien sur les mécanismes de corrosion, l'évolution de l'épaisseur de la couche de galvanisation a été suivie, ainsi que la composition en éléments et en phases des produits de corrosion qui se sont formés (respectivement EDS et DRX). La composition de l'eau et du biofilm a également été quantifiée au niveau élémentaire (ICP-AES), ionique (spectromètre UV-visible) et chimique (chromatographie ionique).

CM-06-618

**Lutte contre les phénomènes d'usure -
Caractérisation - Choix et mise en œuvre de
matériaux**

**06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#CM-06-618

D. Mattiuzzi.

métallurgiste - Courtaboeuf (France).

Définition des différents phénomènes d'usure érosion - corrosion - abrasion, et notamment des phénomènes d'usure combinés.

Méthodes de choix de matériaux résistants et des modes d'application en fonction de ces phénomènes d'usure.

Présentations d'applications et réalisations industrielles.

CM-06-636

Etude du comportement de colonies de fissures courtes de Corrosion Sous Contrainte

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement - Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-636

J. Bolivar ¹, L. Corré ¹, P. Pineau ², M. Fregonese ¹, J. Réthoré ², M.C. Baietto ², C. Duret-Thual ³, O. Calonne ⁴, P. Combrade ⁵, F. Bumbieler ⁶, A. Proust ⁷.

¹INSA de LYON - MATEIS UMR 5510 - Villeurbanne (France), ²INSA de LYON - LaMCoS UMR 5259 - Villeurbanne (France), ³Institut de la Corrosion - Fraisses (France), ⁴AREVA NP - Le Creusot (France), ⁵ACXCOR - Le Bessat (France), ⁶Andra - Bure (France), ⁷Mistras Group SA - Sucy En Brie (France).

Un problème/facteur important de vieillissement pour de nombreux systèmes constitués de pièces métalliques fonctionnant dans un environnement où l'eau est présente éventuellement sous pression et à haute température est la fissuration par corrosion sous contrainte (CSC). Actuellement, les modèles utilisés pour prédire le vieillissement de ces installations, purement empiriques, sont fondés sur des mesures de laboratoire du temps d'amorçage de la fissuration et de vitesses de propagation de fissures longues ; ils ne prennent pas en compte les étapes de croissance et de coalescence des fissures courtes qui peuvent occuper une part prépondérante de la durée de vie d'un composant. Par voie de conséquence, ils fournissent des estimations de durée de vie très « conservatives » et conduisent à des périodicités des opérations d'examens non destructifs non optimisées. Dans ce contexte, l'enjeu de ce travail est la construction d'un modèle de prédiction de durée de vie plus réaliste. Il s'agit d'une part, de mettre en œuvre des techniques permettant l'acquisition plus rapide et plus précise des données empiriques, et, d'autre part, de développer les simulations mécaniques nécessaires à la construction de modèles décrivant le comportement de colonies de fissures courtes de CSC.

Ce projet comporte deux grands volets de travail qui sont développés en parallèle et de manière coordonnée.

Le premier volet est expérimental ; il vise à obtenir des réseaux de fissures de CSC sur des aciers inoxydables austénitiques et des alliages de nickel en milieux représentatifs du milieu primaire des réacteurs à eau sous pression, et sur des aciers peu alliés en milieu représentatif des conditions de stockage géologique. Les essais sont suivis par émission acoustique, bruit électrochimique et corrélation d'images numériques.

Le second volet relève de l'analyse par corrélation d'images et de la modélisation de l'amorçage, de la propagation de l'interaction et de la coalescence de colonies de fissures courtes en vue d'une prédiction plus réaliste de la durée de vie de composants susceptibles de périr par CSC.

Ce projet est supporté par l'ANR MATETPRO.

CM-06-690

Méthode de monitoring de la corrosion localisée par la technique d'émission acoustique : information diagnostic et aide à la décision

**06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#CM-06-690

A. Proust, T. Faure, J.C. Lenain.

MISTRAS GROUP SA - Sucy En Brie (France).

La corrosion est une des causes majeures de la dégradation des structures industrielles et génie civil. Le coût de la corrosion est estimé à 3 à 4% de PIB. La corrosion a été longtemps considérée comme une fatalité.

Les modes de corrosion localisée sont effectivement difficilement prévisibles, la responsabilité est encore trop souvent reportée sur un mauvais choix de matériaux. Cependant, une grande partie des problèmes de corrosion peut être imputée à un manque de connaissance des conditions réelles locales à la fois électrochimiques et métallurgiques.

A partir du moment où une mesure peut apporter des informations sur un mécanisme de corrosion, de sa cinétique corrélée à des paramètres de production ; des solutions de lutte contre la corrosion peuvent être envisagées. Le monitoring de la corrosion peut alors être abordé non seulement pour continuer à produire en maîtrisant le risque induit par la corrosion déjà amorcée, mais aussi de manière plus préventive sur des installations ou des pathologies qui n'ont pas été encore découvertes.

De nombreuses techniques d'électrochimie et d'analyse chimique ou biologique sont utilisées en laboratoire pour caractériser les cinétiques de corrosion. Leur application sur site industriel se démocratise, mais reste la plupart du temps intrusive et applicable sur une zone assez limitée dans l'espace. L'émission acoustique est une méthode non intrusive qui permet de suivre l'activité de la corrosion localisée de type piqure et fissuration sous contrainte sur l'ensemble ou sur une partie d'une installation en temps réel, notamment avec la technologie Corpac™.

Cet article présente à travers des exemples industriels concrets l'intérêt du monitoring de la corrosion localisée par émission acoustique et les solutions de lutte contre la corrosion qui ont pu être mises en œuvre.

CM-06-703

APPORTS DE L'EMISSION ACOUSTIQUE COUPLEE A L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE POUR LA COMPREHENSION DE LA CORROSION DU FER PAR METAL DUSTING

06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-703

E. Serris ¹, O. Al Haj ¹, V. Peres ¹, M. Cournil ¹, F. Grosjean ², J. Kittel ², F. Ropital ².

¹Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne - Saint-Etienne (France), ²IFPEN - Solaize (France).

La corrosion à haute température d'alliages métalliques (fer, nickel, alliages de cobalt) représente un enjeu majeur dans de nombreux domaines industriels. Grâce à sa sensibilité et à son caractère non destructif, l'émission acoustique (AE) apparaît comme une méthode intéressante pour suivre en service les dégradations des équipements soumis à des formes sévères de corrosion comme le metal dusting en pétrochimie. Le but de notre étude est d'établir une base de données qui assigne les phénomènes de corrosion à haute température aux signaux acoustiques.

L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été couplée avec l'émission acoustique. Un guide d'ondes spécifique en alumine compatible avec une atmosphère réductrice riche en carbone comme avec une atmosphère oxydante a été développé. Son fonctionnement a été validé grâce à l'étude de l'oxydation d'un alliage de zirconium dont la couche de zircone superficielle se fissure après la transition cinétique et au refroidissement.

Des échantillons de fer pur préalablement oxydés, la couche superficielle d'oxydes de fer favorisant le processus de carburation, ont été corrodés à 650°C sous un mélange gazeux contenant 5% d'isobutane et 5% d'hydrogène dans l'hélium. Les étapes préliminaires d'oxydation et de réduction (avant l'injection de l'atmosphère carburante) sont non émissives en accord avec l'absence de fissures dans les échantillons. Des signaux acoustiques sont en revanche détectés après une augmentation significative de la masse de l'échantillon pendant le palier isotherme. Ils cessent au refroidissement. La prise de masse est due à plus de 90% au

dépôt de graphite pulvérulent qui contient des particules de fer et à la diffusion du carbone dans l'échantillon. La caractérisation par microscopie électronique de coupes d'échantillons prélevés à différents stades de l'essai nous permet d'attribuer les signaux d'émission acoustique d'amplitudes et énergies modérées à l'étape de carburation. Les événements émissifs semblent provoqués par l'insertion du carbone dans la couche externe qui est poreuse après réduction et par la formation de la cémentite.

CM-06-723

Monitoring on line de la corrosion localisée par électrochimie : de l'utilisation des techniques de polarisation et de bruit électrochimique aux applications industrielles

06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-723

L. Diguët ¹, V. Roche ², R. Nogueira ², F. Dussaut ³.

¹SOLVAY - Bruxelles (Belgique), ²LEPMI - Saint Martin D'hères (France), ³Orignalys - Rillieux La Pape (France).

Mots clés : Corrosion localisée, Monitoring, Mesures en ligne, Bruit électrochimique, Electrochimie, Industries chimiques, Procédé chimique, acier inoxydable.

Résumé

Les équipements des industries chimiques sont soumis à des sollicitations chimiques qui peuvent conduire à des vieillissements sous l'effet de différents mécanismes de corrosion tels que la corrosion localisée ou la corrosion intergranulaire pour les aciers inoxydables. Qu'il s'agisse de procédés dits batch ou de procédés continus, les conditions de procédés et donc les milieux chimiques au contact des matériaux métalliques sont constamment modifiés. La simple température est ainsi un paramètre très fluctuant. Partant du constat que l'on ne dispose pas assez d'outils intégrés pour réaliser des mesures et un monitoring on line de la corrosion, des développements ont été réalisés sur la base de techniques électrochimiques innovantes pour l'industrie chimique, notamment le bruit électrochimique (ECN).

Les premiers travaux réalisés au laboratoire ont permis de définir les paramètres d'acquisition (fréquence, durée...) du bruit électrochimique pour la mesure des phénomènes de corrosion

localisée. Des alternatives de traitement statistique des signaux ont également été proposées. Elles permettent d'apporter des résultats complémentaires aux résultats de la résistance de bruit (R_n) et de l'indice de corrosion localisée ou « pitting factor » (PF).

En parallèle, les aspects technologiques sont revus sur le design des électrodes et sur les spécifications des outils de mesure (filtre analogique...).

Au final, des applications industrielles sont proposées et réalisées. Elles permettent une estimation quantitative ou qualitative des phénomènes de corrosion localisée. En corolaire, d'éventuelles mesures correctives sont mises en place pour assurer la fiabilité des équipements industriels et éviter ainsi des incidents majeurs pouvant avoir un impact sur l'environnement, la sécurité et les manques à produire industriels.

Le travail est issu du projet collaboratif AXELERA IREINE, avec financement par le FUI10.

CM-06-724

Mécanismes et cinétiques d'oxydation du SiC à hautes températures et faibles pressions d'oxygène ; application au gainage des réacteurs rapides à gaz

06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-724

L. Brissonneau ¹, N. Hun ², F. Rebillat ³.

¹CEA, DEN, DTN/SMTA/LIPC Cadarache - Saint Paul Lez Durance (France), ²Métaux Spéciaux - Plombières (France), ³LCTS, Université de Bordeaux I - Pessac (France).

Les réacteurs rapides à gaz font partie des différents concepts étudiés dans le cadre du forum Génération IV pour la production d'énergie nucléaire. Les composites SiC/SiC sont des matériaux particulièrement intéressants pour le gainage du combustible grâce, entre autres, à leur résistance à la corrosion à haute température.

Les mécanismes et les cinétiques d'oxydation du carbure de silicium dans les conditions normales de fonctionnement doivent être identifiés et quantifiés, dans la mesure où la corrosion peut dégrader les propriétés mécaniques du composite. Un système expérimental a été développé pour quantifier l'oxydation du SiC à hautes températures et très faibles pressions partielles d'oxygène. Un soin particulier a été apporté à l'exploitation des résultats bruts obtenus par ATG (prise en compte de la dérive à long terme...); le système expérimental a été modélisé afin de pouvoir s'affranchir des limites dues au transport du gaz réactionnel. De plus, la seule variation de masse ne suffit pas pour déterminer le mécanisme d'oxydation qui peut coupler simultanément de la formation de silice et de la volatilisation de SiO : des mesures d'épaisseur de silice formée et de quantités de gaz consommé doivent être intégrées pour expliquer les processus en jeu. Il apparaît que dans de telles conditions expérimentales, des mécanismes de réaction interfaciale et de volatilisation viennent s'ajouter au mécanisme de limitation de l'oxydation par diffusion des espèces gazeuses à travers la couche de silice.

Les cinétiques de chaque mécanisme sont déterminées en fonction de la température et de la pression partielle en O₂, en particulier la réaction d'interface conduisant à la production de SiO et la diffusion de l'oxygène dans la silice. Ils sont ensuite utilisées dans un modèle numérique de l'oxydation des composites. Le modèle est utilisé pour prédire la durée de vie du composite dans les conditions normales de fonctionnement d'un réacteur (première approche).

CM-06-755

Evaluation probabiliste de la robustesse de simulations de contrôles non destructifs par ultrasons - Application à des matériaux hétérogènes anisotropes

**06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#CM-06-755

G. Blatman, B. Chassignole, P.E. Lhuillier, C. Trottier, F. Rupin.

EDF R&D - Moret-Sur-Loing (France).

EDF R&D étudie la propagation des ondes ultrasonores (US) dans certains matériaux polycristallins constitutifs de structures et de composants de centrales nucléaires à eau pressurisée. En effet, la structure hétérogène et anisotrope de ces matériaux peut induire des phénomènes complexes et perturbateurs et ainsi conduire à une dégradation importante des performances des contrôles non destructifs. L'utilisation de la modélisation numérique (code éléments finis ATHENA 2D) permet, à partir d'une description adaptée de la microstructure du matériau, de simuler la réponse ultrasonore obtenue expérimentalement. Ainsi, la représentation d'une soudure austénitique en domaines homogènes d'orientations moyennes différentes permet de reproduire des phénomènes de déviations et de divisions du faisceau (cas 1). De plus, une modélisation de matériaux polycristallins à l'échelle du grain permet de rendre compte de l'atténuation de l'onde US et de l'apparition d'un bruit dit « de structure », qui devient important lorsque la taille des hétérogénéités est de l'ordre de la longueur d'onde utilisée (cas 2).

Dans les 2 cas d'étude considérés, une difficulté de la simulation réside dans une connaissance imparfaite des paramètres d'entrée. Cette incertitude peut être prise en compte par une démarche probabiliste, qui consiste à représenter les paramètres d'entrée par des variables aléatoires. L'exécution d'un ensemble de calculs ATHENA 2D associées à des tirages particuliers de ces variables permet ensuite de quantifier la robustesse des résultats.

Pour le cas 1, les constantes élastiques du matériau et les orientations des domaines homogènes équivalents ont été respectivement représentées par des distributions à support borné et gaussiennes. Des intervalles de confiance cohérents avec des résultats expérimentaux ont été obtenus pour les réponses US. De plus, la présence de configurations particulières pouvant conduire à une mauvaise interprétation des résultats du contrôle a été mise en évidence.

Concernant le cas 2, on s'est attaché à estimer l'influence de la distribution statistique de la taille des grains de la microstructure simulée sur les résultats de simulation. Pour cela, différents modèles de microstructures 2D qui permettent de contrôler la distribution de taille de grain ont été mis en œuvre. L'étude a ainsi permis d'évaluer l'impact du paramètre «distribution de taille de grains» sur l'atténuation et le niveau de bruit rétrodiffusé dans les structures à gros grains.

AF-06-758

Comportement des aciers inoxydables austénitiques sensibilisés vis-à-vis des traitements acides de décontamination utilisés pour les réacteurs à neutrons rapides

**06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#AF-06-758

A. Martin-Garin, L. Brissonneau.

CEA, DEN DTN/SMTA/LIPC Cadarache - Saint Paul Lez Durance (France).

Les structures et composants du circuit primaire des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium sont généralement réalisés en acier austénitique inoxydable, qui du fait de sa mise en forme (soudage) ou de leur histoire thermique dans le réacteur, peuvent avoir été sensibilisés. Durant le fonctionnement du réacteur, des radio-contaminants se sont déposés et ont pu diffuser dans l'épaisseur des composants.

Or, lors des opérations de réparation ou de démantèlement, la contamination doit être ramenée à un niveau acceptable pour permettre l'intervention des opérateurs. Pour cela, les composants sont plongés dans des bains acides dont la fonction est de dissoudre l'épaisseur de matériau contaminée. Cependant, l'attaque ne doit pas altérer l'intégrité mécanique des composants ni celle des structures du puits de lavage/décontamination. Dans le cadre du démantèlement de la centrale Phénix, un nombre important de composants devant être décontaminés, et il faut s'assurer de fait que les zones soudées des structures du puits de lavage ne seront pas attaquées de façon trop importante par les solutions de décontamination.

La décontamination des composants est basée sur une attaque de l'acier par l'acide sulfurique modérée par la présence d'acide phosphorique. La limitation de la quantité de l'acide phosphorique est cependant souhaitée pour diminuer le coût de retraitement des effluents. Il faut donc trouver une composition permettant à la fois d'assurer la décontamination, limiter la corrosion des structures et le coût de retraitement des effluents.

L'étude a été menée sur diverses nuances aciers ayant subi des traitements de sensibilisation différents. Elle montre que les nuances peu sensibilisées (contenant peu de carbone ou ayant subi un traitement relativement court) sont très peu affectées par la corrosion, même pour de

faibles ou nulles teneurs en acide phosphorique dans la solution acide. En revanche, il a été observé que la profondeur d'attaque intergranulaire des nuances sensibilisées augmente rapidement avec le nombre d'essais, à des valeurs très importantes en absence d'acide phosphorique.

Ces résultats ont conduit à conserver une teneur minimale en acide phosphorique pour protéger les structures de lavage et à prolonger l'étude sur des matériaux et des conditions de soudage plus représentatifs de l'état réel du puits.

AF-06-789

Effacité d'un dépôt polymère sur la protection contre l'oxydation à haute température d'un alliage métallique commercial AISI 304

06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#AF-06-789

F. Riffard, E. Joannet, H. Buscail, R. Rolland, S. Perrier.

LVEEM - Le Puy En Velay (France).

La durabilité des matériaux métalliques à haute température est généralement liée au caractère protecteur des couches barrières constituées par des oxydes comme la silice, générés par la corrosion ou déposés par différents procédés.

Du fait d'une plus grande affinité pour l'oxygène, le silicium subit une oxydation interne et préférentielle en développant un film continu le long des joints de grains du métal. La présence de silice à l'interface métal-oxyde permet alors une diminution de la vitesse d'oxydation de l'alliage. Cependant, cet oxyde, thermodynamiquement très stable, n'a pas de raison d'être protecteur sauf s'il limite la diffusion externe des cations.

L'objectif de notre étude a donc été d'étudier l'efficacité d'un dépôt superficiel d'un précurseur polymère à base de silicium sur la protection à 900°C d'un acier austénitique commercial AISI 304. La densification du dépôt initial a permis de mettre en évidence l'établissement d'un film de silice quasiment continu, adhérent et dense. Ce dépôt s'avère particulièrement protecteur puisque son état vitrifié préserve l'alliage brut en isolant le matériau de l'oxygène, et ainsi en limitant la croissance des oxydes $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ et Cr_2O_3 comme le montre l'analyse in-situ par diffraction des rayons X. L'analyse par thermogravimétrie d'un échantillon brut montre une forte ré-accélération du processus d'oxydation, induit par la croissance d'oxyde de fer Fe_2O_3 qui s'avère catastrophique pour la protection de l'acier à 900°C. La même analyse sur l'acier revêtu révèle une cinétique d'oxydation extrêmement lente, attestant du rôle particulièrement bénéfique du dépôt initial, qui joue efficacement le rôle de barrière limitant la diffusion cationique externe en particulier du fer.

CM-06-793

Effet de la corrosion aqueuse sur la durée de vie en fatigue de l'acier inoxydable martensitique X4CrNi16-4 à grand nombre de cycles (10⁵ à 10⁷ cycles)

06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-793

M. El May ¹, N. Saintier ², O. Devos ³, A. Rozinoer ⁴.

¹Arts et Métier ParisTech I2M, CNRS UMR 5295 - 33405 Talence (France), ²Arts et Métier ParisTech I2M, CNRS UMR 5295 - 33405 Talence (France), ³Université de Bordeaux, I2M, CNRS UMR 5295 - 33405 Talence (France), ⁴GE Oil & Gas - Thermodyn SAS - 71200 Le Creusot (France).

L'augmentation des performances des compresseurs centrifuges en terme de conception et cycle de vie nécessite de comprendre l'effet de l'environnement sur la durée de vie en fatigue de certains aciers utilisés. L'objectif de cette étude est de caractériser l'endommagement en fatigue-corrosion d'un acier inoxydable martensitique (X4CrNi16-4), utilisé dans la fabrication des éléments tournants de ces machines.

Des essais de fatigue-corrosion à grande durée de vie (entre 10⁵ et 10⁷ cycles) ont été réalisés avec un suivi continu du potentiel de corrosion et des mesures d'impédance électrochimique in-situ. Ce protocole expérimental a permis d'identifier les interactions entre le chargement mécanique cyclique et l'activité électrochimique à la surface des éprouvettes. L'analyse combinée des zones d'amorçages de fissures sous MEB et des mesures électrochimiques in-situ ont mis en évidence un scénario d'amorçage de fissures de fatigue en ambiance corrosive. Ce scénario implique des phénomènes de couplage entre le chargement cyclique (fatigue) et l'activité électrochimique à la surface (corrosion). Le rôle de ce couplage mécanique/environnement sur la durée de vie totale en fatigue-corrosion sera discuté et comparé avec une autre nuance d'acier inoxydable.

CM-06-817

Influence de la microstructure sur le comportement en corrosion d'un acier inoxydable martensitique X4CrNiMo16.5.1

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-817

S. Ringeval ¹, V. Vignal ², S. Thiébaud ¹, K. Tabalaiev ², C. Dessolin ¹, O. Heintz ², F. Herbst ², R. Chassagnon ².

¹CEA, DAM, centre d'études de Valduc - Is-Sur-Tille (France), ²ICB, UMR 5209 CNRS - Université de Bourgogne - Dijon (France).

La sensibilité à la corrosion par piqûres d'un acier inoxydable martensitique X4CrNiMo16.5.1 trempé-revenu a tout d'abord été quantifiée en milieu NaCl au moyen d'une microcellule électrochimique possédant un capillaire de diamètre adapté à sa microstructure triphasée (matrice martensitique contenant des films inter-lattes d'austénite résiduelle et parsemée d'ilots de ferrite). Cette technique a permis d'isoler le comportement des différentes phases et de définir un protocole basé sur un essai potentiostatique pulsé permettant d'obtenir rapidement un nombre important de petites piqûres à la surface du matériau. La localisation et la morphologie des piqûres ont alors pu être étudiées par EBSD de manière statistique (les environs de 40 piqûres ont été cartographiés).

Il a été montré que les ilots de ferrite, l'austénite résiduelle et les inclusions ne sont pas des sites précurseurs à la corrosion. Ceci est en bon accord avec les caractéristiques du film passif formé à la surface de ces différentes phases, en termes de composition chimique et de degré d'homogénéité, obtenues par XPS et spectroscopie Auger. Ainsi, les sites précurseurs doivent être recherchés dans la matrice martensitique et la technique EBSD a permis de proposer un premier critère d'apparition basé sur les désorientations locales. Le rôle d'une déformation sur la sensibilité à la corrosion a également été étudié, toujours en lien avec ce critère.

CM-06-820

Evaluation du gonflement d'un revêtement organique par DMA et SECM

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-820

S. Mallarino, G. Bouvet, S. Cohendoz, D. Trinh, X. Feugas, S. Touzain.

LaSIE - La Rochelle (France).

Dans un travail récent [1], nous avons étudié le vieillissement hygrothermique d'un système polyépoxyde de type DGEBA / TETA, élaboré sous forme de films libres et supportés afin de mieux comprendre les mécanismes d'absorption d'eau et leur influence sur la dégradation de revêtement organique anticorrosion.

Dans cette étude, nous avons utilisé une résine polyépoxyde de type DGEBA / DAMP afin de la comparer avec les résultats obtenus pour le système DGEBA / TETA. Les deux systèmes sont totalement réticulés, mais possèdent des densités de réticulation différentes. L'effet de la structure du réseau sur les propriétés initiales et les paramètres d'absorption d'eau sont examinés. Au cours du vieillissement, le processus de diffusion suit un comportement pseudo-fickien (en 3 étapes) pour les différentes températures. Nous avons souhaité modéliser ce comportement en utilisant des coefficients de diffusion moyens non constants. Les deux conséquences majeures de l'absorption d'eau sont la plastification et le gonflement du polymère. Dans un premier temps, grâce à la DSC, nous avons déterminé la Tg des échantillons secs et humides pour nos deux systèmes. Dans un deuxième temps, nous avons choisi de suivre les variations dimensionnelles des échantillons au cours de l'absorption d'eau. Pour cela, le gonflement de films libres d'environ 100 microns d'épaisseur a été estimé en utilisant la DMA (fig. 1) alors que celui des revêtements a été estimé à l'aide de la microscopie électrochimique à balayage. Il est montré que les films libres et supportés (films appliqués sur un substrat métallique) se comportent différemment. Ceci peut être expliqué par la présence de l'interface polymère / métal qui influe sur le gonflement lors de l'absorption de l'eau. Les causes de ces variations dimensionnelles seront discutées.

[1] Nguyen Dang, D. Thèse, Université de La Rochelle, 2012.

CM-06-863

Choix de la microstructure d'aciers inoxydables dans les processus de tribocorrosion

**06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#CM-06-863

V. Dalbert, N. Mary, C. Verdu, B. Normand, S. Saedlou.

INSA-LYON MATEIS - Villeurbanne (France).

Dans les méthodes de sélections des matériaux, il est souvent question du choix d'une microstructure en fonction de ses propriétés de résistance soit mécaniques soit chimiques. Dans le cas des aciers inoxydables, cela portent généralement sur des comparaisons entre les microstructures austénitiques, austéno-ferritiques ou ferritiques. Ceci implique généralement, en plus de la modification microstructurales, une évolution de la chimie globale du matériau afin de stabiliser une phase par rapport à une autre. Il devient alors plus difficile de discuter finement de l'influence de la microstructure sur les propriétés mécano-chimiques du matériau. Parmi les caractérisations des matériaux disponibles, la tribocorrosion permettent de décrire le comportement à l'usure des matériaux en s'intéressant aux propriétés physico-chimiques de la surface. De plus, l'utilisation de frottements alternatifs permet de quantifier les cinétiques de passivation du matériau.

A partir d'un acier inoxydable ferritique commercial, une microstructure biphasée présentant une composition chimique globale identique a été élaborée. La croissance de la phase martensitique induit une répartition inhomogène en chrome entre une phase ferritique enrichie et une phase martensitique appauvrie. Cette différence de chimie locale va ainsi modifier le comportement mécanique des matériaux mais également leur comportement électrochimique.

Lors des essais de tribocorrosion, la détermination des volumes d'usures mais également l'identification des mécanismes d'usures permet de discuter de l'opportunité du traitement de biphasage sur l'optimisation des propriétés de résistance à la tribocorrosion dans des solutions sulfates avec différentes valeurs de pH. Les variations de courant et de potentiel au cours des phases de frottement mais aussi de repos renseignent sur les mécanismes contrôlant les phases de dépassivation et de repassivation. Leurs analyses se basent sur la germination/croissance du film passif en deux étapes synthétisée par des processus d'adsorption 2D puis la croissance 3D du film passif. La quantification de ces temps caractéristiques liés à chacune de ces étapes en fonction de la microstructure étudiée permet de discuter des effets de la variation locale de chimie dans la microstructure sur la reformation

du film passif. Finalement, l'ensemble des informations issues de l'usure et des cinétiques de passivation conduit à discuter de l'opportunité du traitement thermique de biphasage.

CM-06-958

Analyse des causes de la corrosion d'un sealine

**06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#CM-06-958

S. Gastaud.

CJP Expertise - Pélissanne (France).

Ce document reprend le déroulement et les conclusions d'une expertise suite à la découverte d'une corrosion extrêmement rapide ayant mené à une perte de confinement sur une conduite immergée de 6,3 mm d'épaisseur en un peu plus de 3 mois.

CM-06-993

ETUDE DE LA RESISTANCE A LA CORROSION D'UN REVETEMENTS D'ACIER INOXYDABLE 316L OBTENUS PAR PROJECTION DYNAMIQUE A FROID

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-993

Y. Wang ¹, B. Normand ¹, N. Marry ¹, H. Liao ².

¹Mateis - Villeurbanne (France), ²LERMPS - Belfort-Montbéliard (France).

Dans ce travail, des revêtements d'aciers inoxydables 316L sont déposés par la technique de Cold Spray sur un substrat en alliage d'aluminium 6061. Des observations au microscope électronique à balayage sur des coupes de revêtements montrent une épaisseur d'environ 140 μm , une forte rugosité de surface mais également un faible taux de porosité estimé à environ 0,2%. Afin d'optimiser les propriétés mécano-chimiques de l'interface substrat/revêtement, un traitement thermique est réalisé à 500°C à l'air du laboratoire ou sous vide.

Le comportement à la corrosion des revêtements élaborés est étudié en milieu acide en faisant varier la concentration en H_2SO_4 de 0,1 à 1 mol/L. Les mesures électrochimiques sont réalisées à partir d'un montage classique à trois électrodes. Sur la base de l'enregistrement des courbes en potentiel ouvert et des courbes de polarisation, le comportement électrochimique des différents revêtements est décrit en fonction de la vitesse d'agitation de la solution, de sa concentration.

Les résultats montrent que la variation de concentration en acide sulfurique de la solution affecte le courant de corrosion mais également la valeur de courant au niveau de plateau passif sans pour autant modifier le potentiel de corrosion. L'agitation du milieu ne joue quant à elle qu'un faible rôle sur le positionnement du plateau passif. Finalement, les revêtements élaborés présentent de bonnes caractéristiques de résistance à la corrosion sur un alliage d'aluminium.

CM-06-1004

Caractérisation morphologique, microstructurale et comportement à la corrosion des revêtements nanocomposites Zn-Ni / CeO₂

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-1004

C. Rebere ¹, L. Exbrayat ¹, R. Ndong ¹, E. Calvie ², M. Sarret ³, C. Muller ³, P. Steyer ², C. Savall ¹, J. Creus ¹.

¹Université de la Rochelle - La Rochelle (France), ²INSA de Lyon - Lyon (France),

³Universite de barcelona - Barcelona (Espagne).

Le développement de nouveaux revêtements protecteurs associant des propriétés mécaniques et/ou tribologiques optimisées avec des résistances améliorées à la corrosion est une activité de recherche majeure ces dernières années. Parmi les alternatives envisageables, les revêtements composites à matrice métallique suscitent des intérêts particuliers. L'incorporation de nanoparticules céramiques permet d'accroître les propriétés mécaniques de la matrice métallique, cependant l'influence sur la réactivité de surface reste très controversée.

Nous avons étudié l'influence de l'incorporation de nano-particules de cériine CeO₂ sur les caractéristiques morphologiques et microstructurales des alliages Zn-Ni (8-12% pds) électrodéposés à partir d'un bain acide base chlorure. L'incorporation des particules de cériine modifie la morphologie des dépôts de Zn-Ni contrairement aux observations menées sur des revêtements de Zn pur [1]. Néanmoins, les teneurs en particules insérées semblent plus importantes. Le comportement en corrosion par des techniques électrochimiques stationnaires et non stationnaires de revêtements nanocomposites est étudié pour différents états métallurgiques et teneurs en particules. Les résultats sont comparés à un système modèle Zn/CeO₂ ceci dans l'objectif de mieux comprendre l'impact de l'incorporation des particules sur la réactivité des revêtements métalliques.

[1] L. Exbrayat, P. Steyer, C. Rébéré, C. Berziou, C. Savall, P. Ayraud, E. Tertre ; G.L. Joly Pottuz, J. Ceus. J. Solid State Electrochem. 18 (2014) 223-233.

CM-06-1007

Caractérisation du comportement en oxydation de 4 alliages commerciaux (RA 602CA; Inconel 693; Manaurite 40XO; Sumitomo 696) destinés aux applications en atmosphère carburante

**06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#CM-06-1007

L. Aranda, L. Portebois, S. Mathieu, Y. Bouizi, M. Vilasi, S. Mathieu.

Institut Jean Lamour - Vandoeuvre Lès Nancy (France).

La composition des alliages commerciaux utilisés dans les applications à haute température varie en général très peu. Ces nuances contiennent généralement 25 %m. de chrome, leur conférant un comportement en oxydation globalement chromino-formeur. Ces alliages contiennent également des additions mineures d'Al, Mn, Si, etc. qui peuvent influencer fortement sur la résistance à l'oxydation. Selon la nature et la quantité de ces ajouts mineurs, le comportement en oxydation peut varier largement de sorte que le comportement spécifique de ces alliages industriels multi-élémentaires est généralement difficile à anticiper et justifie à chaque nouvelle nuance développée une étude spécifique.

Cette étude porte sur la tenue à l'oxydation de 4 nuances industrielles (602CA, Inconel 693, Manaurite 40XO et Sumitomo 696). Ces alliages conservent des propriétés mécaniques élevées à haute température et sont résistants en atmosphère carburante. Le but de ce travail est d'évaluer leur résistance à l'oxydation à 950°C dans des environnements contenant de forte (air industriel) et de faible teneur en oxygène. L'eau étant généralement présente dans les atmosphères réductrices des installations industrielles, les essais d'oxydation sous faible pression d'oxygène ont été réalisés dans un mélange Ar -H₂O (10 % d'humidité absolue).

Dans ce travail, le comportement à l'oxydation est étudié par thermogravimétrie. Les produits d'oxydation sont caractérisés par diffraction des rayons X et microscopie à balayage (canon à émission de champ). Une attention particulière a été portée à la préparation des échantillons. Pour éviter les artefacts liés à la préparation, ils ont été polis à l'aide d'un faisceau d'ions.

A 950°C, la vitesse d'oxydation de ces alliages est systématiquement supérieure en présence de vapeur d'eau. L'effet est particulièrement évident pour les alliages contenant de l'aluminium (602CA, 696 et 40XO). Pour ces alliages, l'oxydation interne de l'aluminium associée au développement d'une couche d'oxyde de chrome épaisse a été systématiquement observée. Par conséquent la vapeur d'eau a considérablement augmenté la diffusivité de l'oxygène dans

la chromine pour ces alliages contenant de l'aluminium. Le silicium contribue à limiter la porosité à la fois à l'interface substrat-oxyde et au sein de la couche de chromine.

CM-06-1026

Vieillissement des composites à matrice minérale Comparaison CEM-liant ettringitique

**06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#CM-06-1026

M. Michel, E. Prud'homme, J. Ambroise.

LGCIE-INSA-UCBL - Villeurbanne (France).

Les composites ciment verre (CCV) sont réalisés communément avec des fibres alcali-résistantes et un micro-mortier de ciment Portland. Le suivi des caractéristiques mécaniques après vieillissement accéléré sont comparées à celle d'un CCV dont le liant est un liant ettringitique. La caractéristique principale, en dehors des hydrates formés, est qu'il ne libère pas de chaux au cours de son hydratation. Les résultats obtenus montrent que la perte de ductilité est nettement plus faible. Elle s'explique par une densification de l'interface fibre-matrice qui augmente la résistance frictionnelle des fibres sans pour autant les ancrer dans la matrice.

CM-06-1029

Inhibiteurs de corrosion innovants pour circuits de refroidissement semi-ouverts

06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-1029

C. Foret ¹, P. Blériot ¹, W. Hater ².

¹ICL Water Solutions - Vaas (France), ²ICL Water Solutions - Düsseldorf (Allemagne).

La corrosion des échangeurs thermiques et des canalisations dans les circuits de refroidissement peut entraîner des dommages sérieux allant jusqu'à des arrêts de production qui engendrent des coûts économiques importants.

Les stratégies de traitement anticorrosion couramment utilisées pour la protection des installations de refroidissement mettent en œuvre des inhibiteurs à base de phosphates, de phosphonates, de zinc et des combinaisons de ces derniers.

Si la protection apportée par ces différents inhibiteurs est généralement efficace, ces actifs chimiques présentent en revanche plusieurs inconvénients : faible biodégradabilité, présence de métaux lourds, nécessité de maîtriser le pH de l'eau du circuit par addition d'un acide minéral...etc.

Il y a donc un réel besoin de disposer d'inhibiteurs de corrosion ayant un meilleur profil environnemental et une efficacité anticorrosion importante voire optimisée.

Notre présente étude montre les premiers résultats de deux inhibiteurs de corrosion nouvellement développés. Les deux molécules sont exemptes de métaux, et, pour une des deux, ne contient pas de phosphore.

Des tests comparatifs d'efficacité anticorrosion ont été effectués en présence d'acier au carbone à différentes concentrations de chaque d'inhibiteur et avec différentes qualités d'eau (plus ou moins agressive). Des tests de corrosion accélérés utilisant des techniques électrochimiques, par exemple voltampérométrie, mesure de la résistance de polarisation (spectroscopie d'impédance électrochimique), ont été appliquées ainsi que des tests à long terme en laboratoire utilisant des pilotes simulateurs de circuits d'eau. De plus, l'efficacité antitartre de ces nouveaux inhibiteurs a été étudiée.

Les résultats des tests de corrosion montrent une efficacité excellente des deux substances sur la tenue de l'acier carboné, au moins similaire aux performances des inhibiteurs de corrosion classiquement utilisés et commercialisés.

En outre, la molécule contenant du phosphore a démontré des propriétés inhibitrices de précipitation du carbonate de calcium comparables, voire meilleures que celles obtenues en présence de polycarboxylates. Ainsi, cet inhibiteur pourrait constituer la base d'un traitement complet (tout-en-un) antitartre et anticorrosion d'un circuit industriel de refroidissement. Enfin, le second inhibiteur pourrait constituer une alternative « verte » dans le cadre d'une stratégie de traitement antitartre-anticorrosion sans métaux lourds et sans phosphore.

CM-06-1042

The influence of the baking time on the Hydrogen Embrittlement of Martensitic steels

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-1042

A. Oudriss¹, E. Conforto¹, C. Berziou¹, S. Cohendoz¹, C. Savall¹, J.M. Sobrino², J. Creus¹, X. Feaugas¹.

¹Université de La Rochelle-LaSIE - La Rochelle (France), ²CETIM-Senlis - Senlis (France).

Martensitic Steels may be subject to hydrogen embrittlement (HE) sometime following surface treatments. This type of damage appears to be dependent on baking time during which hydrogen can leave the sample and/or be redistributed within the material. The present study aims to identify the evolution of different states of hydrogen in a martensitic steel during the desorption phase and to evaluate their effects on the mechanical behavior in simple tension test on smooth specimens [1]. Clearly, during baking phase meaningful competition exists between the desorption and the deep trapping on specific defects (vacancies and dislocations) of diffusible hydrogen. The transition between these two regimes involve a times range for which the initially ductile rupture becomes a quasi-cleavage process which results to decohesion and/or shearing of martensite laths. The latter is directly correlated to a time at which the flux of hydrogen is maximized. For low hydrogen mobility we observed classical ductile fracture with decohesion of precipitate and inclusions segregated near prior austenitic grain-boundaries.

[1] A. Oudriss, A. Fleurentin, G. Courlit, E. Conforto, C. Berziou, C. Rébéré, S. Cohendoz, J. Creus, X. Feaugas "Consequence of the hydrogen desorption on tensile properties of martensitic steel", Mat. Sci. Eng. A, 598 (2014) 420-428.

KN-06-1049

On the implication of hydrogen and grain boundaries character on inter-granular fracture

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#KN-06-1049

A. Oudriss ¹, J. Bouhattate ¹, C. Savall ¹, J. Creus ¹, X. Feaugas ¹, F. Martin ², P. Laghoutaris ², J. Chêne ².

¹Université de La Rochelle-LaSIE - La Rochelle (France), ²CEA-Saclay - Saclay (France).

The intergranular fracture promoted by hydrogen ingress in the material depends on densities and organizations of defects near grain boundaries. Particularly, we illustrate first the relation between the grain boundary character and the different defects and trapping sites stored, and their consequences on hydrogen transport and segregation [1]. High-angle Random boundaries (R) are considered as a disorganized phase where the hydrogen diffusion is accelerated, while the Special boundaries (Coincident Site Lattice, CSL) constitute a potential zone for hydrogen trapping due to the high density of trapping sites as dislocations and vacancies. The predominance of one phenomenon depends on several parameters, such as the grain size, the probability of grain boundaries connectivity, the grain boundaries energy and the excess of free volume. Additionally, our experiments confirm that hydrogen promotes vacancies formation, probably in grain boundaries. In a second part, we have explored the role of the Random grain boundaries on damage assisted by hydrogen. Tensile strengthening is reduced under hydrogen flux when the fraction of random grain boundaries increases. These results support the idea that hydrogen flux promotes intergranular fracture more than the hydrogen concentration.

[1] A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, E. Conforto, C. Berziou, C. Savall, X. Feaugas, "Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel", *Acta Materialia*, 60 (2012) 6814–6828.

CM-06-1177

Des traitements de surface et des techniques de fabrication optimisés pour les composants des réacteurs à spectre rapide refroidis au sodium

06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-1177

E. Horowitz.

EDF - Montrouge (France).

« Le prototype Français refroidi au sodium, ASTRID, devrait fonctionner à partir de 2026 , en se conformant aux exigences de « GEN IV » en matière de durée de vie, de sûreté et de rendement énergétique ; des moyens sont recherchés pour optimiser la tenue au vieillissement des composants.

Certaines études ont pour but de mettre au point des revêtements adaptés aux gainages de combustibles ainsi qu' aux tubes de protection des assemblages de combustibles.

D'autres travaux concernent des parties moins irradiées du réacteur, il s'agit d'améliorer les distributions de contraintes résiduelles au voisinage des surfaces métalliques : en imposant des contraintes résiduelles de compression, on obtient des composants moins fragiles, ce qui peut permettre notamment, d'éviter les fissurations assistées par corrosion sous contrainte (SCC).

Des organismes français et chinois développent des techniques de « grenailage à fréquence ultrasonique » en utilisant le martèlement de petites sphères ou aiguilles en acier inoxydable.

De manière concurrente, des sociétés américaines ou japonaises ont développé des techniques de grenailage par jet d'eau utilisables pour une maintenance préventive de la SCC dans les internes des réacteurs nucléaires ; des sociétés de ces mêmes pays ont mis au point des techniques de grenailage par faisceau laser « nanopulsé », c'est-à-dire que la durée de chaque pulsation du laser est de quelques nanosecondes ; ce type de traitement est efficace pour améliorer la tenue à la fatigue et à la SCC de pièces en AISI316 ou de lames en acier ferrochromé (avec 12% de Chrome) ;

D'autres traitements par laser dix fois plus économes en puissance produite peuvent suffire à améliorer des surfaces métalliques, en diminuant les risque de SCC et de corrosion par piqûre, et en limitant la rugosité.

Parallèlement, des techniques de passivation chimiques sont nécessaires pour stabiliser la couche superficielle d'oxyde de chrome qui protège les pièces métalliques ; dans l'avenir, il serait souhaitable de parvenir à combiner les procédés de grenailage et de passivation ».

KN-06-1195

Nanostructure et propriétés locales de couches d'oxydes formées en environnement simulé des réacteurs à eau pressurisée

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#KN-06-1195

V. Maurice, T. Massoud, L.H. Klein, A. Seyeux, P. Marcus.

CNRS - Chimie ParisTech - Paris (France).

Un des défis matériaux majeurs pour la poursuite d'une utilisation sûre, fiable et rentable des réacteurs nucléaires pour la production d'énergie est le développement de la compréhension des mécanismes fondamentaux responsables de la dégradation par corrosion et corrosion sous contrainte des aciers et des alliages inoxydables utilisés comme matériaux de structure. De nombreuses études des films d'oxydes formés sur ces substrats en milieu primaire ont porté sur l'épaisseur, la composition, la morphologie et la structure des films passifs mais peu sur leurs propriétés locales.

Dans ce travail, la microscopie à force atomique (AFM) et l'AFM conducteur équipé d'un module Résiscope ont été appliqués à l'étude de films passifs formés en surface de l'acier inoxydable 316L et d'un alliage base nickel (Alliage 690) à 325°C en milieu primaire simulé des REP. L'objectif était double : i) caractériser à l'échelle nanoscopique la morphologie de la couche protégeant le substrat contre la corrosion généralisée et ii) obtenir des données originales sur la relation entre nanostructure et propriétés locales (résistance électrique) de couches de composition complexes.

Les résultats ont été rationalisés en termes de variation locale de la résistivité et donc de la composition des couches. Sur l'inox 316L, les données montrent que les films ont une morphologie nanogranulaire qui augmente en inhomogénéité avec le temps d'oxydation du fait de la croissance tridimensionnelle non uniforme des grains d'oxyde à l'échelle nanométrique. Les cartes de résistance électrique ont été obtenues à l'échelle des grains et des joints de grains de la couche. La résistance des couches varie entre $\sim 10^8$ et $\sim 10^{11.5}$ Ω à température ambiante et leur résistivité entre $\sim 10^1$ et $\sim 10^{4.5}$ Ω .cm. La majeure partie des films présente une variation s'étalant sur 1 ordre de grandeur avec des variations locales atteignant 2-3 ordres de grandeur. Ces variations sont attribuées à la composition de la couche interne des films variant de Cr(III) (Cr_2O_3) non mélangé dans les zones de résistivité élevées à Cr(III) mélangé à Fe(II)

(FeCr_2O_4) dans les zones de faible résistivité. La résistance plus élevée mesurée aux joints de grains de la couche externe est attribuée à l'appauvrissement de la couche interne en Fe(II) et à la formation d'une phase pure de Cr_2O_3 , promue par une diffusion plus rapide de Fe(II) au travers de la couche externe.

Des résultats obtenus sur l'Alliage 690 seront également discutés.

CM-06-1198

Durabilité et comportement en oxydation de l'acier austénitique 304L

06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-1198

A. Col, V. Pascal, V. Parry, Y. Wouters.

SIMAP - Saint Martin d'Hères (France).

La cinétique d'oxydation de l'acier inoxydable 304 L suit un régime parabolique, traduisant une cinétique limitée par la diffusion à travers la couche d'oxyde formée[1] Cette couche d'oxyde est de structure duplexe, comportant en extérieur une couche de structure spinelle de composition type $(Mn, Cr, Fe)_3O_4$, et sur l'intérieur une couche riche en chrome de structure corindon[2].

Sous certaines conditions de température et d'atmosphère, l'oxydation peut devenir catastrophique. Le régime cinétique présente alors une brusque accélération de la prise de masse, liée à la formation d'oxydes non protecteurs riches en fer. L'origine de ce phénomène est encore mal connue ; plusieurs explications ont été avancées[3, 4] . La rupture mécanique de la couche d'oxyde protectrice sur un substrat partiellement déchromé à l'interface métal-oxyde est le plus cité. Dans cette situation, Lobb et al. ont montré [5, 6] que la teneur en chrome à l'interface métal-oxyde est d'environ 14%Cr.

Ce travail porte sur le comportement en oxydation de l'acier austénitique 304L à 850°C sous flux d'oxygène sec de 10L/h pendant 48h, 72h, 192h et 312h. La morphologie, la chimie et la microstructure des couches d'oxyde formées ont été étudiées par MEB, EDS et Spectroscopie Raman respectivement.

L'analyse Raman a montré que jusqu'à 200h, l'oxyde est composé d'oxyde de chrome protecteur. Le spectre de l'échantillon oxydé 312h présente une phase type spinelle Fe_3O_4 . L'observation MEB de la coupe transverse de cet échantillon montre la formation de nodules non protecteurs d'oxyde mixte de structure complexe caractéristiques d'une oxydation catastrophique de l'acier.

Une cartographie X de l'échantillon oxydé 312h, a été réalisée à la limite entre le métal et la couche d'oxyde. Elle permet d'identifier les phases présentes dans les nodules d'oxyde observés, qui n'ont pas la structure usuelle d'un nodule de fer. En effet, le nodule est biphasé, et riche en nickel et en chrome. Ces nodules sont à étudier afin de les identifier en composition, phases et comprendre leur mécanisme de formation.

- [1] Lussana, D., Baldissin, D., Massazza, M., & Baricco, M. Oxidation of Metals (2013).
- [2] Basu, S. N., & Yurek, G. J. Oxidation of Metals, N°3/4, 1991
- [3] Asteman, H., Svensson, J., & Johansson, L. Oxidation of Metals, N°3/4, 2002
- [4] Evans, H. E., & Donaldson, A. T. Oxidation of Metals, N°5/6, 1999
- [5] Lobb, R. C., & Evans, H. E. Corrosion Science, Vol 23, N°1
- [6] Lobs, R. C., & Evans, H. E. Corrosion Science, Vol 24, N°5

AF-06-1200

INFLUENCE DE L'AJOUT D'UN SUPERPLASTIFIANT DE TYPE POLYCARBOXYLATE SUR LES PROPRIETES RHÉOLOGIQUE ET PHYSICO-MÉCANIQUE DES CIMENTS COMPOSÉS (CEMII) DANS LE MILIEU AGRESSIF

**06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#AF-06-1200

A. Benmounah, M. Samar, R. Kheribet, K. Benyounes, C. Oubraham.

Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement (UR/MPE)- Faculté des Sciences de l'Ingenieur, Université M'hamed Bougara de Boumerdes - Boumerdes (Algérie).

Compte tenu de son programme ambitieux de développement (construction de bâtiments, d'autoroutes et autres infrastructures) , l'Algérie a des besoins urgents et considérables en ciment. Les ciments produits actuellement, sont les ciments composés CEM II et les ciments résistants aux sulfates (CRS) qui peuvent être utilisés dans les environnements agressifs. Néanmoins, les quantités de ciments résistants aux sulfates (CRS) produites par les deux cimenteries de Lafarge (M'silla) et Ain el Kebira, n'arrivent pas à satisfaire les besoins du marché national. Afin de palier a ce manque de ciment résistants aux sulfates, il serait intéressant d'essayer de modifier et d'améliorer les propriétés rhéologiques et physico-mécaniques, ainsi que le comportement des ciments composes CEM II dans les milieux agressifs par l'ajout lors du gâchage, de superplastifiant de nouvelle génération de type polycarboxylate contenant des nanoparticules de silice. Le présent travail se propose donc d'étudier l'influence de l'ajout d'un superplastifiants de type polycarboxylate de nouvelle génération sur les propriétés rhéologiques et physico-mecaniques des ciments aux ajouts (CEMII), ainsi que leur comportement dans les milieux agressifs et de faire une étude comparative avec les ciments résistants aux sulfates (CRS). Les résultats obtenus, montrent une amélioration remarquable des propriétés physico-mécaniques et un bon comportement des mortiers à base des ciments aux ajouts CEMII avec polycarboxylate dans les milieux agressifs, comparativement aux mortiers des ciments résistants aux sulfates (CRS). L'examen des photos MEB et des diffractogrammes (DRX) des échantillons de mortiers de ciments CEM II avec ajout de superplastifiant âpres 03 mois de conservation dans un milieu agressif , montrent

une diminution de la quantité de portlandite Ca(OH)_2 , une densification de la matrice cimentaire et ceci, grâce à la présence de nanoparticules de silice qui assurent un effet de remplissage, une diminution de la porosité et une augmentation des résistances mécaniques.

CM-06-1204

Oxydation de l'acier inoxydable 316L(N) en milieu sodium liquide

06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-1204

M. Rivollier ¹, J.L. Courouau ¹, M.L. Giorgi ², F. Jomard ³, M. Tabarant ¹, S. Vaubailon ¹.

¹CEA - Gif-Sur-Yvette (France), ²école centrale Paris - LGP - Chatenay-Malabry (France),
³Université Versailles Saint-Quentin - LGPM - Versailles (France).

Dans la conception des réacteurs nucléaires à neutrons rapides, dits réacteurs de 4ème génération, le sodium liquide est prévu comme fluide caloporteur. L'acier austénitique 316L(N) est le matériau de référence pour les structures de la cuve, des circuits primaires et des échangeurs de chaleur. Afin de vérifier la durée de vie du réacteur, la corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide est étudiée dans les conditions nominales de fonctionnement, ainsi que dans des conditions transitoires attendues ou non. Lors d'essais réalisés en sodium statique à 550 °C, à des teneurs faibles en oxygène de l'ordre de 10 µg/g (installation « CorroNa »), la formation et la croissance d'une couche de chromite de sodium (NaCrO₂) est observée, associée à une zone appauvrie en chrome sous-jacente. La morphologie et la croissance de ces couches affectées par ce type de corrosion seront précisées.

Par ailleurs, l'étape cinétiquement déterminante doit être caractérisée pour être en mesure de réaliser des prédictions des effets de la corrosion sur le long terme. Les mécanismes d'oxydation en milieu sodium liquide sont étudiés. Tout d'abord, le sens de croissance de l'oxyde est recherché. Des essais de marquage inerte et de marquage isotopique (¹⁶O - ¹⁸O) sont effectués. Les caractérisations sont réalisées par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), spectroscopie à décharge lumineuse (GD-OES et GD-MS), et la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS). Les résultats montrent une croissance de l'oxyde par l'interface métal/oxyde et permettent d'évaluer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche de chromite de sodium.

CM-06-1231

Effet de l'addition de l'extrait de la pulpe de Jujube (la plante Zizyphus Lotus) sur le comportement électrochimique de Cuivre en milieu acide chlorhydrique molaire

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-1231

A. Jmiai, B. El Ibrahimy, R. Oukhrib, S. El Issami, L. Bazzi.

Laboratoire Matériaux et Environnement - Agadir (Maroc).

Effet de l'addition de l'extrait de la pulpe de Jujube (la plante Zizyphus Lotus) sur le comportement électrochimique de Cuivre en milieu acide chlorhydrique molaire

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matière première et d'énergie, elle peut aussi provoquer des accidents aux conséquences graves et contribuer à la pollution de l'environnement. La corrosion affecte la plupart des secteurs industriels, cause un grand préjudice à l'économie mondiale et peut coûter des milliards de dollars chaque année [1]. Afin de ralentir ou de prévenir les phénomènes de corrosion dus au contact permanent d'un matériau avec une solution acide, l'utilisation des inhibiteurs écologiques tels que les extraits des plantes naturelles s'avère une méthode efficace [2, 3]. En effet, ces substances garantissent d'une part une efficacité élevée à un prix peu coûteux, et d'autre part les produits naturels sont respectueux de l'environnement et écologiquement acceptable.

Le cuivre et ces alliages sont les matériaux les plus utilisés dans de nombreuses applications industrielles, plus particulièrement dans les industries chimiques, les centrales thermiques, dans les systèmes de chauffage et de refroidissement. Le choix de ce métal est justifié par ses propriétés mécaniques et essentiellement ses propriétés conductrices.

Dans le cadre de notre travail, nous avons étudié le comportement de Cuivre en milieu HCl 1M en absence et en présence des extraits de la pulpe de Jujube de la plante de Zizyphus Lotus comme inhibiteur. Cette étude a été menée en utilisant des techniques électrochimiques à savoir les méthodes stationnaires par l'extrapolation de la courbe de Tafel et les méthodes transitoires par l'analyse des diagrammes d'impédance électrochimiques.

Les résultats obtenus ont montré que l'addition de l'extrait de la pulpe de jujube du Zizifus Lotus au milieu corrosif ralentit le processus de corrosion; cela se traduit par une augmentation de l'efficacité inhibitrice qui atteint une valeur maximale de 94% à 4g/L de l'extrait à 25°C.

[1] J.J. Lamoureux, Précis de Corrosion, (1994) 14.

[2] F. Mounir, S. El Issami, Lh. Bazzi, R. Salghi, L. Bammou, L. Bazzi, A. Chihab Eddine & O. Jbara., IJRRAS 13 (2) 2012.

[3] L. Afia, R. Salghi, L. Bammou, Lh. Bazzi, B. Hammouti, L. Bazzi, Acta Metall. Sin. 25(1) (2012) 10-18.

CM-06-1247

Étude des propriétés anticorrosives d'un revêtement du polypyrrole sur l'acier au carbone

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-1247

A. El Jaouhari ¹, M. Laabd ¹, M. Bazzaoui ¹, A. Albourine ¹, N. Aarab ¹, J.I. Martins ².

¹laboratoire LME faculté des sciences agadir - Agadir (Maroc), ²Faculdade de Engenharia, Departamento de Engenharia Quimica, Universidade do Porto - Porto (Portugal).

Les polymères conducteurs sont de plus en plus recherchés dans l'industrie en raison de leurs potentialités d'application dans différents domaines telles que les batteries légères, les composants électroniques, les capteurs électrochimiques et la protection contre la corrosion... [1-2]. Parmi ces polymères conducteurs, le polypyrrole est considéré comme le plus prometteur en raison de sa bonne stabilité thermique et sa haute conductivité électrique. Ces caractéristiques ouvrent à ce matériau un large champ d'applications.

L'objectif de ce travail est de proposer des revêtements à base du polypyrrole, et d'évaluer ses performances anticorrosives lors de la protection de l'acier au carbone dans un milieu salin agressif (NaCl 3%). Le revêtement a été effectué par dépôt électrochimique de polypyrrole sur l'acier au carbone par trois modes (galvanostatique, potentiostatique et voltamétrie cyclique) et dans les différents milieux électrolytiques, les revêtements ainsi synthétisés ont été caractérisés par la microscopie électronique à balayage (MEB), le microscope laser et l'analyse XPS.

L'étude du comportement à la corrosion et l'évolution du pouvoir protecteur de ces revêtements ont été réalisés par un test d'immersion, par des techniques électrochimiques stationnaires (courbes de polarisations, OCP) et non stationnaires (spectroscopie d'impédance électrochimique), et la détermination de la vitesse de corrosion est effectuée par la technique gravimétrie.

[1] M.K. Ram, O. Yavuz, V. Lahsangah, M. Aldissi, Sens. Actuators B. Chem, 106, p. 750-757 (2005).

[2] P. Herrasti, A.I. del Rio, J. Recio, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6496–6501.

CM-06-1257

Recommandations pour la compatibilité entre mises à la terre et protection cathodique

**06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#CM-06-1257

P. Cefracor.

CEFRACOR - Paris (France).

Ce document rédigé par la commission PCRA du CEFRACOR rend compte des solutions proposées pour rendre compatible la protection cathodique et les mises à la terre. Sont pris en compte les impératifs techniques, réglementaires et normatifs afin de proposer des solutions acceptables quelle que soit la situation rencontrée.

CM-06-1261

Observation expérimentale et caractérisation du développement de l'endommagement dynamique du cuivre sous différentes conditions de triaxialité

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-1261

L. Pillon.

CEA, DAM, DIF - Arpajon (France).

La rupture des matériaux ductiles résulte de mécanismes ayant lieu à l'échelle microscopique : la nucléation de pores qui grossissent, fusionnent et forment des fissures. Dans la littérature, on trouve de nombreuses études proposant des modèles permettant de décrire chaque étape de ce processus complexe. Un des modèles les plus connus à ce jour est le modèle de Gurson [1]. Il permet de décrire le comportement plastique d'un matériau ductile poreux ainsi que le développement de la porosité qui lui est associé. De nombreuses extensions existent pour dépasser les hypothèses simplificatrices du modèle initial, parmi lesquelles le modèle de Perrin qui prend en compte les phénomènes visco-plastiques, essentiels pour décrire l'endommagement aux fortes vitesses de déformation [2]. Ainsi, le modèle de Gurson-Perrin (GPm) permet de décrire le développement de l'endommagement en fonction de la vitesse de déformation et du niveau de triaxialité, celle-ci étant définie comme le rapport entre la contrainte moyenne [σ_m] et la contrainte équivalente [σ_e]

Dans le GPm, des paramètres libres doivent être ajustés sur des références expérimentales adaptées : l'évolution de l'endommagement doit alors être observée pour des vitesses de déformations caractéristiques de sollicitations dynamiques et pour différentes conditions de triaxialité. Néanmoins, aucune expérience existante ne permet de remplir les caractéristiques nécessaires à une caractérisation adaptée. Dans la première partie de ce travail, nous indiquons les limites des techniques expérimentales actuellement utilisées pour caractériser le GPm. Nous présentons alors un nouveau concept expérimental permettant une caractérisation adaptée du GPm. Dans la deuxième partie, nous présentons les résultats d'une première campagne de caractérisation réalisée sur du cuivre CuC2 ainsi qu'une première comparaison avec des simulations utilisant le GPm. Cette dernière a permis de confirmer la pertinence de ce nouveau concept expérimental pour la caractérisation du GPm.

[1] A. Gurson, J. Eng. Mat. Tech., 99 (1977)

[2] G. Perrin, J.Eng. Mech. 128 (2002)

AF-06-1276

THE INFLUENCE OF AZ91D MAGNEZIUM ALLOYS PRODUCED BY DIFFERENT METHODS FOR THEIR CORROSION BEHAVIOUR IN AGRESSIVE SOLUTION

**06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#AF-06-1276

J. Mizera, A. Dobkowska, B. Adamczyk-Cieslak, J. Zdunek.

Ecole Polytechnique de Varsovie - Varsovie (Pologne).

The present work includes the comparison between the way of production to corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloys. The alloys were produced by permanent-mould casting, pressure die casting and by pressure die casting with the subsequent heat treatment. It is well known that the porosity of the microstructures strongly determine the corrosion resistance of these alloys during the final products life cycle.

To describe the porosity of mentioned above materials the X-ray tomography was made. Studies of the microstructure were carried out using a optical microscope. The corrosion behaviour was examined using the Potentiodynamic Tests in solution containing aggressive ions at room temperature.

The results indicates that the highest degree of porosity is typical for AZ91D obtained by permanent – mould casting. The corrosion resistance of that alloy is quite poor. The better corrosion resistance is typical for alloy produced by pressure die casting. The degree of the porosity is lower, also. There is every indication that the heat treatment eliminates the porous in the microstructure of AZ91D magnesium alloy and in this case the corrosion processes are proceeding slower.

The corrosion resistance is strongly determined by presence of porous in the microstructure. Based on results, found that the lower porosity in the microstructure, the better corrosion resistance in AZ91D magnesium alloy.

CM-06-1318

Résistance à la corrosion d'un acier C15 dans différentes solutions interstitielles de bétons

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-1318

S. Chakri ¹, I. Frateur ¹, A. Galtayries ², P. Marcus ², E. Sutter ¹, B. Tribollet ¹, V. Vivier ¹, S. Zanna ².

¹UPMC/CNRS - Paris (France), ²CNRS/Paristech - Paris (France).

Dans un béton sain (non carbonaté), l'alcalinité de la solution interstitielle contenue dans les pores engendre la formation d'une couche d'oxydes et/ou d'hydroxydes de fer sur la surface des armatures, les protégeant ainsi contre la corrosion. Les principaux cations et anions présents dans la solution interstitielle sont Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , OH^- et SO_4^{2-} . Les ions sodium et potassium proviennent des oxydes alcalins, tels que Na_2O et K_2O , qui entrent dans la composition du ciment. Quant aux ions sulfate, ils peuvent provenir du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ajouté lors de la fabrication du ciment, d'agents de contamination ou encore de l'eau utilisée lors du gâchage. La qualité du film d'oxydes formé à la surface de l'acier dépend, outre du pH et de la température, de la composition chimique de la solution et particulièrement, de la présence d'ions sulfate.

Cette étude a pour objectif global d'évaluer l'influence de la composition chimique de la solution interstitielle d'un béton jeune (quelques minutes après gâchage du ciment) ou mature (entre 7 et 28 jours de conservation) sur la qualité du film d'oxydes formé sur la surface d'un acier doux C15 généralement employé comme armature métallique dans les bétons de constructions. Pour ce faire, des mesures électrochimiques (suivi du potentiel libre de corrosion E_{corr} en fonction du temps d'immersion, courbes de polarisation, et spectroscopie d'impédance électrochimique) ont été combinées à des analyses de surface (XPS), à différents potentiels anodiques et cathodiques. Les résultats obtenus dans les différentes solutions interstitielles synthétiques ont été comparés à ceux obtenus dans une solution de référence NaOH 0,1 M, à pH 13, simulant l'environnement basique des armatures métalliques.

La comparaison entre le tracé des courbes de polarisation stationnaires et celui obtenu avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/s met en évidence que le comportement réel du système ne peut être décrit que par des mesures réalisées dans des conditions de stationnarité stricte. Les mesures d'impédance électrochimique réalisées au potentiel de corrosion et à des potentiels

anodiques permettent de caractériser la couche passive à la surface de l'acier. Dans le domaine cathodique, l'analyse couplée des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance montre qu'en fonction du potentiel appliqué, la vitesse de la réaction de réduction de l'oxygène dissous varie, selon qu'elle se produise sur une surface oxydée ou sur une surface nue.

CM-06-1321

Modélisation de la durée de vie d'alliages FeNiCr soumis à la corrosion à haute température sous cendres ou à la dégradation par « metal dusting »

06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-1321

S. Camperos ¹, D. Monceau ¹, P. Floquet ², J.M. Brossard ³.

¹CIRIMAT - Toulouse (France), ²LGC - Toulouse (France), ³VEOLIA - Paris (France).

Les alliages de structures FeNiCr, aciers austénitiques ou alliages à base de nickel utilisés dans l'industrie pétrochimique et dans les Unités de Valorisation des Déchets ménagers, subissent des attaques importantes du milieu à haute température (400°C-800°C). Le phénomène de « metal dusting » est observé dans les atmosphères à haute activité de carbone ($a_C > 1$) dans les reformeurs tubulaires des usines de production de gaz de synthèse, et les phénomènes de corrosion à chaud sous cendres sont observés dans les tubes des échangeurs de chaleur des usines de combustion des déchets. Ces phénomènes sont complexes et le risque de corrosion conduit à des arrêts fréquents pour réparation.

Pour limiter l'impact de la dégradation par « metal dusting » et la corrosion à haute température, sur la disponibilité et les coûts d'exploitation des installations, il est impératif de comprendre des mécanismes de corrosion, d'identifier des paramètres clés qui les gouvernent et d'optimiser la sélection des matériaux pour les installations opérationnelles, ainsi que d'adopter une stratégie de maintenance préventive à travers des méthodologies de prédiction.

Afin de développer des modèles de prédiction de durée de vie des matériaux soumis aux conditions de dégradation par « metal dusting » et corrosion chaude, deux bases de données ont été construites pour intégrer des données expérimentales du projet ANR SCAPAC ainsi que des données provenant de la littérature.

L'utilisation de ces bases de données a permis l'analyse statistique de 2500 données pour le « metal dusting » et 1200 données pour la corrosion à haute température par différentes méthodes statistiques. Des informations importantes comme l'identification de la donnée de sortie qui décrit le mieux la vitesse de dégradation des matériaux, les paramètres clés qui montrent une plus grande corrélation avec la vitesse de dégradation et les corrélations

existantes entre les différents paramètres, ont été obtenus grâce à la procédure statistique d'analyse en composantes principales (ACP).

L'analyse des corrélations statistiques dans la base expérimentale et théorique a été réalisée, pour la construction d'un modèle de prédiction de durée de vie par la méthode de Régression Linéaire Multiple (RLM) avec un sens physique, dans un domaine de validité déterminé.

AF-06-1326

Oxydation isotherme d'alliages réfractaires à haute entropie de mélange

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#AF-06-1326

I. Guillot, J. Baux, C. Blondel, L. Lilensten, P. Dubot, J.P. Couzinié.

ICMPE - UMR 7182 - Thiais (France).

Une nouvelle classe d'alliages réfractaires dits à haute entropie de mélange ont été élaborés par fusion à l'arc électrique. Ces matériaux multi-constituants présentent une faible enthalpie de mélange ΔH_{mix} et une grande entropie de mélange ΔS_{mix} favorisant la formation de solutions solides monophasées. Ces phases confèrent au matériau des propriétés mécaniques très intéressantes avec notamment une limite d'élasticité élevée et une bonne plasticité. La stabilité des microstructures à haute température leur permet de conserver un comportement mécanique – pour les nuances les plus réfractaires – supérieur à celles des superalliages conventionnels à température supérieure à 800°C. L'étude concerne des alliages HEA réfractaires de composition $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$ et $\text{Ti}_{35}\text{Zr}_{27,5}\text{Hf}_{27,5}\text{Nb}_5\text{Ta}_5$ qui cristallisent respectivement dans les structures cc et orthorhombique. Le comportement à l'oxydation isotherme à l'air de ces alliages a été étudié par thermogravimétrie pour des températures comprises entre 450°C et 700°C. Les résultats de l'analyse thermique présentent d'un gain de masse rapide et continu durant l'oxydation au delà de 500°C. Dans les deux cas, les premiers stades de l'oxydation suivent une loi cinétique parabolique avec une énergie d'activation proche de 90 kJ.mol⁻¹, ce qui témoigne d'un même mécanisme d'oxydation (fig). La morphologie de la couche d'oxyde, analysée en microscopie électronique à balayage (MEB) fait état d'une couche d'oxyde non adhérente qui se fissure sous l'effet des contraintes dues à l'expansion volumique des oxydes. Des oxydes simples ZrO_2 , TiO_2 , HfO_2 , Nb_2O_5 , TaO_2 ou mixtes $(\text{Ti,Zr})\text{O}_4$ ont été mis en évidence par DRX et par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Ces alliages présentent une très faible résistance à l'oxydation, même pour de basses températures, au regard de leurs températures de fusion voisines de 2000°C.

CM-06-1345

Etude des mécanismes de formation et d'écaillage de couches d'oxyde formées sous vapeur d'eau à haute température pour les matériaux de structure des générateurs de vapeur des RNR

06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-1345

M.C. Demizieux ¹, C. Desgranges ¹, L. Martinelli ¹, J. Favergeon ².

¹CEA - Saclay (France), ²Laboratoire Roberval - Compiègne (France).

Cette étude s'inscrit dans le cadre du développement des réacteurs de génération IV à neutrons rapides, pour lesquels l'acier ferrito-martensitique Fe-9Cr T91 est candidat en tant que matériau de structure des générateurs de vapeur. L'oxydation du T91 en milieu vapeur d'eau conduit à la formation d'une couche d'oxyde duplex type spinelle, parfois recouverte d'une couche d'hématite en fonction de la pression partielle en oxygène du milieu. Les contraintes résultant de la croissance de l'oxyde peuvent conduire à des fissurations et un décollement de la couche, jusqu'à un écaillage de celle-ci. L'écaillage induit alors une perte des propriétés protectrices de la couche et une augmentation de la cinétique de croissance de l'oxyde. L'objectif de cette étude est d'étudier la cinétique de croissance de l'oxyde et d'identifier les principales déformations et contraintes affectant la couche jusqu'à écaillage en milieu vapeur d'eau à 550°C. Dans ce contexte, deux types d'expériences ont été menées parallèlement. L'une a permis de déterminer *in situ* l'origine des contraintes qui se développent au sein du système métal/oxyde, lors de la croissance de la couche en milieu Ar/H₂/H₂O en fonction du temps. Ces essais ont été réalisés grâce à un appareil de déflexion, à différentes pressions partielles en vapeur d'eau. La seconde expérience a permis de déterminer *in situ* par thermogravimétrie la prise de masse d'échantillons lors de l'oxydation du T91. Les conditions ont été similaires aux essais de déflexion, seule la vapeur d'eau a été remplacée par D₂O. Des analyses par spectroscopie à décharge lumineuse sur les échantillons oxydés ont permis de localiser de manière précise le deutérium dans la couche. Les résultats obtenus ont été interprétés grâce à des modèles de cinétique de croissance et mécanismes de rupture de la couche d'oxyde précédemment établis. Différents modèles analytiques et numériques, prenant en compte à la fois l'élasticité et la viscoplasticité des systèmes ont été utilisés pour déterminer quantitativement et qualitativement toutes les déformations générées lors d'un cycle d'oxydation. L'influence des défauts types pores et cavités dans la couche de magnétite sur la

rupture par cloquage de la couche a également été étudiée. Finalement, un mécanisme global est proposé, prenant en compte le rôle de l'hydrogène sur la relaxation des contraintes dans la couche et l'influence de l'écaillage sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde.

CM-06-1385

Corrosion des aimants permanents NdFeB dans des environnements humides

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-1385

S. Brick Chaouche ¹, A. Haddad ², G. Nezzal ².

¹Laboratory Research Methods of Industrial Engineering-Environment, Faculty of Mechanical Engineering –Process Engineering, USTHB BP. 32 - EL ALIA 16110 - BAB EZZOUAR- ALGER – ALGERIA - Alger (Algérie), ²1.LabLaboratory Science and Engineering Materials, Faculty of Mechanical Engineering –Process Engineering, USTHB BP. 32 - oratory Research Methods of Industrial Engineering-Environment, Faculty of Mechanical Engineering –Process Engineering, USTHB BP. 32 - EL ALIA 16110 - BAB EZZOUAR- ALGER – ALGERIA - Alger (Algérie).

Ce travail examine la tenue à la corrosion des aimants permanents de type NdFeB dans des environnements humides à température ambiante, et son effet sur leurs propriétés magnétiques.

Plusieurs techniques électrochimiques et méthodes d'analyses de surface seront utilisées, y compris la méthode de perte de poids, les courbes de polarisation, la résistance de polarisation, la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE), Infrarouge à Transformées de Fourier (FTIR), Microscopie Electronique à Balayage couplé à la Spectroscopie Dispersive en Energie (MEB-EDAX), et la Diffraction des Rayons X (DRX) ...et d'autres techniques. Ceci va nous permettre de mieux interpréter le comportement de ces matériaux et d'en déduire leurs performances à long terme contre la corrosion.

CM-06-1392

Etude par MET et FIB-3D de l'Oxydation Interne dans les Bronzes alpha : Morphologie, Dispersion et Croissance de l'oxyde SnO₂

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-1392

M. Dubey, S. Jouen, X. Sauvage, F. Cuvilly, B. Hannoyer.

Université de Rouen - Saint Etienne Du Rouvray (France).

Dans les bronzes monophasés alpha, la cinétique d'oxydation à l'air diminue lorsque la teneur en étain dans l'alliage augmente. Ceci est expliqué par la formation d'oxyde d'étain SnO₂ dans la couche d'oxydation qui bloque la diffusion du cuivre vers la surface. A ce jour, malgré le rôle primordial que joue l'oxyde d'étain dans le mécanisme d'oxydation des bronzes, aucune étude approfondie n'a été menée sur la formation, la morphologie, la dispersion et la croissance du SnO₂.

La formation et la croissance de l'oxyde SnO₂ a ainsi été l'objectif visé lors de l'oxydation de bronzes monophasés CuSn₄ et CuSn₈, conduite à haute température sur des temps courts (600°C, quelques heures, sous air). Les résultats montrent une oxydation interne de l'étain dans l'alliage conduisant à la formation de particules lamellaires de SnO₂ qui croissent suivant des directions cristallographiques privilégiées. L'analyse par tomographie FIB-MEB de la couche d'oxydation interne et sa reconstruction en 3D a permis de mettre en évidence une distribution homogène et une fraction volumique élevée d'oxyde d'étain. Ces résultats, couplés avec une analyse EBSD ont également permis de définir les directions de croissance du SnO₂ dans l'alliage. L'étude de l'interface Cu/SnO₂ à l'échelle atomique par MET confirme les directions de croissance de l'oxyde dans la matrice et met en évidence les relations d'orientation cristalline et la composition chimique qui permettent l'accommodation des deux réseaux cristallins.

CM-06-1418

Simulation et caractérisation de la durabilité d'aciers inoxydables permettant la sélection de matériaux pour la ligne d'échappement automobile

06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-1418

S. Saedlou, P.O. Santacreu.

Aperam - Isbergues (France).

L'évolution des normes concernant l'émission des particules et des NOx a conduit à l'augmentation de la complexité de la conception de la ligne d'échappement incluant désormais filtre à particules et systèmes de réduction des NOx par catalyse sélective. La ligne d'échappement n'est plus désormais une pièce que le client peut changer facilement ; sa durabilité a donc à être étudiée pour assurer une plus longue durée de vie. D'un point de vue de la corrosion, l'ajout de systèmes de dépollution a conduit à des conditions plus sévères pour les nuances d'aciers inoxydables utilisées. En particulier les silencieux sont exposés à des températures plus élevées durant la phase de régénération du filtre à particules ainsi que des condensats plus acides du fait de la présence de sulfures dans certains gazoles. Pour caractériser la performance des matériaux dans ces conditions sévères. Pour caractériser la performance des matériaux dans ces conditions sévères, une méthode a été développée pour simuler l'environnement présent à l'intérieur du silencieux par des cycles composés d'étapes d'oxydation et d'immersion dans un condensat synthétique. La méthode de simulation « dip/dry » permet de simuler le mode de corrosion le plus sévère rencontré dans les silencieux, la corrosion cavernueuse. Pour s'adapter au mode de conduite, les cycles, entièrement automatisés, peuvent être modifiés en température et durée, simulant par exemple une conduite urbaine ou plutôt routière. Par ailleurs l'impact de divers paramètres (sulfur, pH) sur l'agressivité des condensats peut également être étudié. En fin d'essai la profondeur de piqûres est mesurée sur chaque échantillon et la cinétique de corrosion ainsi que la probabilité de perforation évaluée grâce à la méthode statistique des valeurs extrêmes. Dans ces conditions d'essai les ferritiques à 17% de chrome offrent un bon comportement à la corrosion. Parmi eux les ferritiques stabilisés contenant du molybdène – EN 1.4521 (K44X) et l'EN 1.4513 (K33X) – présentent les meilleures performances techniques tout en restant des alternatives économiques aux nuances EN 1.4404 et 1.4301.

KN-06-1429

LA PROTECTION CATHODIQUE : UNE TECHNIQUE MAJEURE DE LUTTE CONTRE LA CORROSION

**06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#KN-06-1429

M. Roche.

CEFRACOR - Paris (France).

La technique de la protection cathodique contre la corrosion des matériaux métalliques au contact des milieux électrolytiques moyennement corrosifs, comme les sols, les eaux ou le béton, est aujourd'hui mature et efficace, dans la mesure où la qualité de sa conception, de sa mise en œuvre et du contrôle de son efficacité est assurée dans de bonnes conditions. Née au 19ème siècle, son développement date de l'essor des industries pétrolières, gazières et chimiques et de la marine mais elle est aujourd'hui utilisée dans d'autres secteurs industriels voire domestiques. De nos jours, les systèmes galvaniques ou à courant imposé sont bien connus et largement utilisés, parfois exigés par la réglementation, pour de nombreuses applications : pipelines, navires, ouvrages marins côtiers et offshore, ouvrages en béton armé aériens, enterrés ou immergés, surfaces internes de réservoirs ou canalisations, surfaces externes de réservoirs de stockage enterrés, sous talus ou reposant sur le sol, etc. Cette technique n'est devenue réellement efficace et sûre que depuis le développement de recommandations et de normes permettant d'assurer une meilleure garantie du respect des règles de l'art. Par la suite, cette démarche a été complétée par la certification de la compétence du personnel par vérification par tierce-partie du personnel. Le système français, appliquant les normes NF EN ISO/CEI 17024 et NF EN 15257, est aujourd'hui opéré par la branche CFPC (Conseil Français de la Protection Cathodique) du CEFRACOR (Centre Français de l'Anticorrosion) sous la marque déposée « CEFRACOR Certification / Protection cathodique ». Plus de 600 certificats auront été attribués à l'été 2014 pour les différents niveaux de compétence et secteurs d'application.

La présentation se propose de traiter des aspects suivants de la protection cathodique :

- Historique
- Principes et critères d'efficacité
- Applications principales dans les différents secteurs d'application : Ouvrages au contact du sol, ouvrages en mer, ouvrages en béton armé, intérieur des équipements
- Le rôle du CEFRACOR
- L'état de la normalisation

- La Certification du personnel
- La documentation.

AF-06-1483

Suivi de l'oxydation sèche de d'aciers inoxydables et de base nickel à faibles températures.

**06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#AF-06-1483

L. Brissonneau, E. Brunet, S. Alloul.

CEA/DEN, DTN/SMTA/LIPC, Cadarache - Saint Paul Lez Durance (France).

Pour les futurs réacteurs rapides refroidis au sodium, le CEA développe des capteurs ultrasonores fonctionnant à haute température. Ils sont constitués d'un cristal piézoélectrique assemblés dans un boîtier en acier inoxydable austénitique. Il a été montré que si le boîtier était fermé de façon étanche, l'oxygène contenu était rapidement consommé par l'acier à 550°C, et la faible pression partielle d'oxygène résultante entraînait la réduction du cristal piézoélectrique et en suivant une dégradation du signal. La parade actuelle consiste à amener de l'air en permanence dans le boîtier, mais au prix d'une complexité plus grande du montage. L'utilisation d'un nouveau matériau, traité thermiquement ou non, permettrait de ralentir suffisamment la consommation d'oxygène.

Les vitesses d'oxydation des aciers inoxydables austénitiques étant lentes aux températures d'intérêt, il a été choisi de suivre la consommation de l'oxygène dans un dispositif conçu spécialement, utilisant une sonde à oxygène Micropoas®. Ce système présente de plus l'intérêt d'être représentatif de la problématique étudiée.

Les comportements des aciers 304L, 316L et de l'inconel 600 ont été testés avant ou après traitement thermique (96h à 700°C ou 800°C) autour de 560°C. La consommation d'oxygène par les matériaux non traités thermiquement est extrêmement rapide (moins de deux heures). Les traitements thermiques permettent d'obtenir des couches d'oxydes mixtes de fer/chrome surmontés d'oxyde de fer de quelques dixièmes de µm à quelques micromètres. Ils peuvent ralentir la consommation de l'oxygène du système sur des durées allant de quelques heures à quelques semaines. Les meilleurs résultats ont été obtenus de façon inattendue sur l'acier 304L.

Un premier modèle a été développé, basé sur une cinétique limitée par la diffusion dans la couche d'oxyde, prenant en compte la croissance de celle-ci et l'abaissement de la pression partielle d'oxygène, pour déterminer les constantes cinétiques de consommation de l'oxygène, afin de pouvoir extrapoler les résultats aux temps longs (quelques années d'utilisation du

capteur). Certains essais sont cohérents avec une limitation de la cinétique par la diffusion de cations chargés +III.

Les résultats montrent que les couches formées par le traitement thermique réalisé ne sont pas suffisantes pour limiter la consommation d'oxygène. D'autres matériaux ou traitements thermiques conduisant à des couches plus passivantes doivent être recherchés.

CM-06-1518

Influence d'une pré-déformation en torsion sur la fissuration assistée par l'environnement d'un acier ferrito-perlitique écroui en milieux aqueux

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-1518

A. Vancostenoble ¹, C. Bosch ¹, C. Duret-Thual ², D. Delafosse ¹.

¹Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne - Saint-Etienne (France), ²Institut de la Corrosion - Fraisses (France).

Les effets d'une pré-déformation en torsion sur la sensibilité à la fissuration assistée par l'environnement d'un acier ferrito-perlitique sont étudiés au moyen d'essais de traction lente réalisés en milieux aqueux à différents potentiels électrochimiques. Les résultats montrent que la sensibilité à la fissuration est considérablement augmentée avec la pré-déformation en torsion aussi bien à potentiel libre que sous protection cathodique. Les modifications de la microstructure, notamment la réorientation des lamelles de perlite par rapport à direction de chargement, jouent un rôle important. A potentiel cathodique, elles favorisent à la fois la diffusion de l'hydrogène le long de chemins où le nombre de barrières à cette diffusion a diminué, et le piégeage de l'hydrogène aux interfaces ferrite/cémentite, ce qui contribue finalement à amorcer de manière plus précoce une fissuration. A potentiel libre, la direction des lamelles de cémentite quasi-parallèle à la direction du cisaillement maximal, contribue à augmenter la vitesse de dissolution et la progression des fissures assistée par ce mécanisme.

KN-06-1521

Effet de l'hydrogène sur le comportement en fatigue oligocyclique d'un acier trempé revenu à haute limite d'élasticité

06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#KN-06-1521

C. Bosch ¹, F. Vucko ², D. Delafosse ¹.

¹Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne - Saint-Etienne (France), ²institut de la corrosion - Brest (France).

Le comportement en fatigue oligocyclique d'un acier HLE trempé revenu a été étudié à l'air et sous polarisation cathodique en milieu NaCl désaéré. Les analyses détaillées des courbes d'érouissage cyclique, des boucles d'hystérésis d'où contraintes internes et effectives ont été extraites, et de la durée de vie de l'acier sont présentées pour une gamme d'amplitudes de déformation plastique cyclique de 0.2% à 2.0%. Une attention particulière est portée sur le rôle de l'hydrogène introduit par PC sur l'évolution des contraintes internes et effectives en fonction de l'amplitude de la déformation plastique.

Quelle que soit l'amplitude de déformation plastique et les conditions d'hydrogénation, à l'air et sous polarisation cathodique, un adoucissement cyclique immédiat a lieu au cours des premiers cycles de fatigue avant d'atteindre un état stationnaire. A l'air, la contrainte effective évolue comme la contrainte totale avec une diminution légèrement plus importante, tandis que la contrainte interne atteint le plateau dès les premiers cycles. De plus, une augmentation de l'amplitude de la déformation plastique entraîne une augmentation de la contrainte effective, mais pas de la contrainte interne. Sous polarisation cathodique, la contrainte interne décroît plus fortement avant d'atteindre un état stationnaire sur le plateau, mais à un niveau plus élevé que celui atteint à l'air. La contrainte effective diminue de manière continue avec une vitesse plus élevée et des niveaux de contrainte plus faibles que ceux obtenus à l'air. Ces résultats sont mis en regard des mécanismes de développement des structures de dislocations en plasticité cyclique et du rôle de l'hydrogène sur la diminution de la durée de vie sous polarisation cathodique.

AF-06-1541

Caractérisation du gonflement et de la microstructure d'aciers représentatifs des internes de REP par irradiation aux particules chargées

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#AF-06-1541

B. Michaut ¹, B. Descamps ², J. Malaplate ¹, T. Jourdan ³, A. Renault ¹, C. Pokor ⁴, L. Fournier ⁵, F. Sefta ⁴.

¹CEA-DEN, Service de Recherches Métallurgiques Appliquées, Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux, CEA/SaclayF-91191 - Gif-Sur-Yvette (France), ²CSNSM-IN2P3, Université Paris Sud, Bâtiments 104 et 108 - Orsay Campus (France), ³CEA-DEN, Service de Recherches de Métallurgie Physique, CEA/SaclayF-91191 - Gif-Sur-Yvette (France), ⁴EDF R&D, MMC, Site des Renardières, 77818 - Môtet-Sur-Loing (France), ⁵AREVA NP, Tour AREVA, 1 place Jean Millier, 92084 - Paris La Défense (France).

Afin de prolonger le fonctionnement des réacteurs nucléaires à eau pressurisée (REP) de 40 à 60 ans, s'assurer de la bonne stabilité des structures internes sous irradiation est nécessaire. Les internes devraient alors avoir subi une dose pouvant atteindre ~120 dpa (déplacement par atome). Une telle dose en réacteurs à neutrons rapides, à 400°C, conduit à un gonflement macroscopique modéré. L'existence de ce gonflement des internes REP n'est aujourd'hui pas avérée, toutefois la prolongation à 60 ans ainsi que des facteurs potentiellement aggravants (transmutation et faible flux de neutrons rapides) pourraient conduire à un net gonflement. Cette étude sur le gonflement, phénomène qui se décompose en une période d'incubation (germination de cavités) suivie de l'apparition d'un gonflement macroscopique (croissance des cavités), porte sur des nuances en 304 hypotrempe (Hyp) et 316 écrouis (Ecr) typiques des matériaux d'internes. La caractérisation des états de réception révèle des microstructures proches en termes de tailles de grain et teneur en ferrite.

Les irradiations aux ions lourds permettent d'obtenir rapidement des doses élevées sans activation et sont utilisées pour reproduire les microstructures d'irradiation obtenues aux neutrons. Des irradiations à doses faibles (5 dpa) et modérées (jusqu'à 40 dpa) aux ions Fe (énergie 10 MeV, flux ~2x10¹² ions/cm²/s) sont menées à JANNuS pour investiguer le début du phénomène de gonflement. Des premières observations en microscopie électronique à transmission sur le 304 Hyp bas carbone confirment la formation de défauts d'irradiation, dont

des cavités (diamètre quelques dizaines de nm) (figure), indiquant un gonflement microscopique. Des modélisations en dynamique d'amas sont aussi menées pour affiner la paramétrisation afin de décrire l'évolution de la microstructure sous irradiation aux électrons, dans un premier temps.

KN-06-1548

Caractérisation de revêtements antidérapants pour pont d'envol de porte-avion

06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement - Inclut une Journée Industrielle du CEM

#KN-06-1548

A.C. Lasne ¹, C. Favennec ¹, C. Hubert ², J.P. Pautasso ³.

¹DCNS - Lorient (France), ²DGA - Balma (France), ³DGA - Bagneux (France).

Suite aux évolutions des réglementations environnementales et la mise en place de la réglementation européenne REACH, les revêtements peinture, et en particulier ceux comportant des fonctionnalités spécifiques aux navires militaires de la Marine Nationale, sont confrontés à une série d'obsolescences. Les revêtements antidérapants pour ponts d'envols et plateformes hélicoptères sont ainsi directement impactés.

Les revêtements homologués pour ces zones étaient jusqu'à présent des formulations développées par le Ministère de la Défense et sont devenus, de manière abrupte, obsolètes suite à l'arrêt de fabrication de l'un de leur composant. Ces revêtements participent directement au caractère opérationnel des navires, il a donc été nécessaire de mettre en place un programme de qualification de technologies alternatives.

Les exigences de qualification des revêtements de ponts d'envol de porte-avions sont nombreuses et particulièrement sévères. Elles doivent garantir :

- la haute durabilité pour les zones de roulage et de parking vis-à-vis de la performance anticorrosion,
- la sécurité des marins et des aéronefs vis-à-vis du risque de glissade sur ponts secs, humides ou huileux,
- la résistance du revêtement à l'abrasion, qui doit être en même temps peu abrasif pour les brins de catapulte,
- la résistance du revêtement aux impacts,
- la compatibilité des revêtements avec les trains d'appontage des aéronefs qui peuvent être fortement sollicités,
- la stabilité colorimétrique du revêtement et une faible réflectivité vis-à-vis des pilotes d'aéronefs.

Sur la base de ces exigences, une sélection de nouveaux candidats a été réalisée, basée sur des formulations commerciales ainsi que sur des reformulations d'anciens revêtements, en coopération avec différents fabricants de peinture.

Un programme de qualification a été élaboré, basé sur les standards OTAN (AEP 63) et sur les normes du Ministère de la Défense Français (NORMDEF) en étroite coopération entre la Marine, la DGA, le Service de Soutien de la Flotte, Dassault et DCNS.

L'étude a permis d'aboutir à la qualification de nouvelles solutions technologiques, mais a également mis en évidence de nombreuses incertitudes sur la représentativité et la reproductibilité des méthodes standards de caractérisation :

- de la performance anticorrosion,
- de la détermination de la profondeur de texture,
- de la mesure des coefficients de frottement,
- de la mesure du brillant spéculaire pour des revêtements antidérapants.

CM-06-1574

Effet de la température sur le contrôle et le monitoring par Ondes Guidées et Emission Acoustique,

**06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#CM-06-1574

S. Yaacoubi, W. Yaacoubi, M. El Mountassir, P. Brustolin.

institut de soudure - Yutz (France).

La détection des défauts dans les structures au moyen de la technique des ondes guidées et de la méthode d'Emission Acoustique, constitue un véritable challenge pour la technique le contrôle non destructif aussi bien que pour le SHM (Structural Health Monitoring). Les problèmes de détection de défauts sont accentués par des facteurs extérieurs qui peuvent rendre la tâche du contrôle ou Monitoring impossible. Ces facteurs extérieurs peuvent être l'humidité, la pluie, le vent, la température, fluide environnant ou acheminé par les pipes (par exemple, etc. Dans cette communication, on se focalise sur la température. Un modèle analytique expliquant comment la température peut impacter les données informatiques du contrôle / monitoring sera exposé. Un logiciel de traitement de signal et de compensation de l'effet indésirable de la température sera discuté. Des résultats expérimentaux sur des structures d'échelle 1/1 seront présentés.

Des méthodes de compensations de bruit causé par le changement de la température ont été développées, l'objectif de ce stage est de les implanter et faire une comparaison entre ces méthodes pour voir les avantages et les inconvénients d'une par rapport à l'autre.

CM-06-1621

Fluoropolymer coatings in harsh environments

**06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#CM-06-1621

H. Gjersoe Brouzes.

area manager - Kvistgaard (Danemark).

The presentation will share experiences gained in applying fluoropolymer coatings on different steel parts for preventing corrosion in sulphuric acid atmosphere.

The case study focuses on the advantages that a sulphuric acid plant can gain by using the Solvay coating system to manage corrosion, hereby showing how fluorocarbons can provide superior protection sulphuric acid in harsh environments as compared to steel alone.

Specific information will be provided about the application and its effectiveness.

As an applicator of fluorocarbon coating solutions since 1969, Accoat will share knowledge of coating process best practices in the chemical processing industry.

Finally, additional information will be provided to prevent corrosion within the oil and gas industry using coating technology DuPont™ StreaMax™. This coating technology provides flow solutions in another type of pipe systems: downhole production tubulars.

AF-06-1631

Modélisation numérique de l'endommagement d'un matériau à comportement fragile

06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement - Inclut une Journée Industrielle du CEM

#AF-06-1631

S. Khelifi ¹, N.E. Hannachi ², F. Khelfoune ¹.

¹USTHB - Alger (Algérie), ²UMMTO - Yizi-Ouzou (Algérie).

Les matériaux hétérogènes à matrice fragile se comportent de manière adoucissante, après la phase élastique du comportement sous l'effet d'un chargement mécanique. Cette phase due à la dégradation du matériau peut être modélisée par la mécanique de l'endommagement continu.

Dans ce travail, le modèle élastique endommageable de Mazars, spécifique au béton est utilisé, pour simuler le comportement du matériau. L'endommagement est représenté par la variable D qui vient pondérer le module d'Young. Le modèle est isotrope, mais cela ne compromet pas la prise en compte du comportement dissymétrique du béton vis-à-vis de la traction et de la compression. En effet, ceci est possible par le choix d'une surface seuil appropriée. Le modèle est implémenté dans un programme éléments finis travaillant avec interface GID, pour la simulation du comportement réel du matériau jusqu'à la ruine. Les résultats sont visualisés grâce à l'interface GID. L'application du programme à des structures simples montre la capacité du modèle à décrire avec précision le comportement d'un tel matériau. Cependant, le modèle se heurte à des insuffisances physiques et numériques dues d'une part à sa formulation locale et d'autre part à l'emploi de la méthode des éléments finis pour la résolution numérique.

L'objectif principale de notre travail est alors, de mettre en évidence les limites d'une telle formulation en exploitant les résultats issus de la simulation.

CM-06-1662

Modèle de détermination de la durée de vie d'un textile technique utilisé en façade de bâtiments à partir du suivi du vieillissement hydrolytique accéléré.

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-1662

I. Krimi, L. Wirbel, Z. Dakhli, Z. Lafhaj.

Ecole Centrale de Lille - Villeneuve D'ascq (France).

Les textiles techniques, utilisés dans le bâtiment, présentent des avantages techniques, environnementaux et architecturaux considérables. En effet, leur légèreté, leur résistance mécanique ainsi que leur souplesse permettent de donner des formes et des couleurs uniques aux façades des bâtiments, le tout porté par une structure légère, ce qui permet de réduire les impacts environnementaux de certains matériaux tel l'acier. Cependant, leur durabilité n'est pas suffisamment connue et définie par la littérature. Cette étude présente des indicateurs de performance sélectionnés à partir d'une analogie structurale avec le béton. Le textile étudié est dégradé selon un protocole expérimental de vieillissement hydrolytique accéléré qui a été mis en place au laboratoire. L'évolution des indicateurs de performance sélectionnés est suivie par des essais mécaniques et physiques, et une corrélation entre ces indicateurs est établie pour avoir un critère de fin de vie. Un modèle d'estimation de durée de vie, basé sur des méthodes d'extrapolation à partir du vieillissement accéléré, est présenté dans l'article, ce modèle permet de cerner la tenue des matériaux aux différentes sollicitations afin d'avoir une idée sur leur durabilité. Dans cet article, nous présenterons dans la première partie, le contexte de l'étude, son originalité et les principaux défis. La deuxième partie est dédiée à la description du dispositif expérimental qui a été mis en place pour l'étude de la durabilité du nouveau matériau. La troisième partie est consacrée à l'introduction du nouveau matériau, son concept, son rôle et ses principales propriétés et enfin la dernière partie sera consacrée à la présentation des principaux résultats et leurs analyses.

KN-06-1702

Les applications des aciers inox austénoferritiques: Première décennie des "Lean duplex"

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#KN-06-1702

F. Weisang-Hoinard ¹, E. Stark ².

¹Outokumpu AB - Torshalla (Suède), ²Outokumpu AB - Avesta (Suède).

L'acier inox austénoferritique LDX2101® a été développé afin d'offrir une alternative économique et optimisée d'un point de vue poids à l'acier duplex standard 2205 dans les environnements où ce dernier est surqualifié d'un point de vue résistance à la corrosion. Cette nuance est sur le marché depuis plus d'une décennie et est utilisée dans de nombreuses applications. D'autres producteurs d'inox ont développé des produits similaires basés sur le même profil que le LDX2101®. Nous illustrons comment utiliser les propriétés spécifiques de résistance à la corrosion et propriétés mécaniques de ces nuances à travers un certain nombre de cas concrets d'application du LDX2101® telles que:

Elements de génie civil tels que les ponts

Pipelines

Flexibles en Offshore

Ballons d'eau chaude domestiques et industriels

Reservoir de stockage et de transport

..

Nous discutons rapidement de la philosophie du développement de cette nuance duplex multi-usage et en illustrons les futures possibilités à travers un autre duplex à basse teneur en Ni récemment développé le LDX2404® et à travers la version améliorée du 2304, le EDX2304™.

CM-06-1705

Fluoropolymères dans la résistance à la corrosion – View d’ensemble de techniques d’applications pour les polymères partiellement fluorés

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#CM-06-1705

B. Neubauer ¹, G. Maggi ².

¹Solvay - Bruxelles (Belgique), ²Solvay - Bollate (Italie).

Les fluoropolymères ont été utilisés dans la résistance à la corrosion depuis presque 7 décades.

Les polymères partiellement fluorés ont souvent des meilleures propriétés de perméation et mécaniques que les polymères complètement fluorés.

Pour cette raison on peut les trouver dans les tubes pression, en couche protectrice sur l’acier ou comme revêtement anticorrosion à haute performance sur des composites à base de fibre de verre. Les différentes techniques sont souvent complémentaires.

Les polymères partiellement fluorés peuvent servir dans des domaines très différents comme pour la protection contre les fumées corrosives dans des usines de désulfuration ou semi-conducteurs, en désalination en contact avec l’eau de mer, dans des environnements très abrasifs, dans la production de médicaments ou d’aliments.

Le vieillissement de ces polymères est déterminé par différentes techniques en fonction de l’exposition dans l’application. Ainsi on peut effectuer des simple tests d’immersion, des tests de perméation ou d’exposition aux rayons UV ou autres.

La présentation donnera une vue sur les différentes technologies d’application et illustrera la variété des tests pour assurer une bonne tenue sur le terrain.

AF-06-1735

Contribution à la modélisation et l'identification de l'endommagement par fatigue dans les matériaux composites à matrice thermodurcissable

**06 - Corrosion, Vieillessement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM**

#AF-06-1735

N. Chaibi, M.E.A. Belouchrani, T. Saoudi.

Laboratoire Génie des Matériaux, Ecole Militaire Polytechnique - Alger (Algérie).

L'endommagement dans le cas des matériaux composites est caractérisé par des dégradations irréversibles préjudiciables. Il s'agit principalement de mécanismes de microfissuration de la matrice, des cohésions de l'interface et de rupture de fibres. Néanmoins, sous sollicitations cycliques la détérioration des composites s'opère dès les premiers cycles, et augmente progressivement jusqu'à la rupture finale.

Le présent travail consiste en une contribution à la modélisation et l'identification de l'endommagement par fatigue des composites à matrice thermodurcissable. A cet effet, le modèle proposé dans ce cadre a été formulé et implémenté dans un code de calcul éléments finis ANSYS à travers APDL. Pour ce fait, deux approches complémentaires ont été développées (expérimentale et numérique). Les essais de fatigue en traction-traction ont permis de prédire la cinétique d'endommagement permettant l'identification des paramètres du modèle. Une stratégie d'identification basée sur une technique inverse a été donc développée en faisant appel à la méthode d'optimisation de Levenberg-Marquardt pour la minimisation d'une fonction « objectif », qui est construite à partir de la somme des écarts quadratiques entre les grandeurs calculées et celles mesurées. Cette stratégie d'identification a permis enfin de déterminer quatre paramètres (sens longitudinal) du modèle.

AF-06-1741

MECANISMES DE DEGRADATION DE MATERIAUX A BASE DE SIO₂

06 - Corrosion, Vieillissement, Durabilité, Endommagement
- Inclut une Journée Industrielle du CEM

#AF-06-1741

N. Tahiri.

Ecole des Mines de Douai; Université Cadi ayyad Marrakech - Douai (France).

MECANISMES DE DEGRADATION DE MATERIAUX A BASE DE SIO₂

N TAHIRI^{1,2}, L KHOUCHAF², M ELAATMANI¹, A ZEGZOUTI¹, M Daoud¹

¹université Cadi Ayyad, Département de Chimie, Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech, Morocco.

²Université Lille Nord de France, Centre de Recherche de l'Ecole des Mines de Douai, Douai, France.

Résumé

La silice naturelle est un matériau qui présente un réel intérêt dans de nombreux domaines surtout celui du génie civile. C'est l'un des constituants principaux du béton, elle présente le squelette de ce matériau. Cependant, une réaction chimique qui s'appelle la réaction alcali-silice entre la silice réactive des granulats et les alcalins du ciment contenus dans la solution interstitielle entraîne des endommagements des bétons.

Les mécanismes réactionnels locaux de cette réaction consistent en une attaque et une destruction du réseau siliceux dans les granulats par les ions hydroxydes contenus dans la solution interstitielle, suivie de la création d'un gel expansif et donc l'endommagement du béton. Les éléments prédominants sont les ions alcalins, les ions hydroxydes, les ions calcium et les différentes formes de silice [1, 2].

Des études ont montré qu'une silice cristalline à réseau compact comme le quartz non contraint est résistante à l'attaque par la RAS [3]. En revanche, la présence des défauts dans la structure de la silice naturelle fait augmenter sa réactivité chimique.

Des études antérieures ont confirmé la présence des groupements silanols (défauts structuraux) dans la silice naturelle qui entrent directement dans l'étape d'initiation de la RAS

[4]. D'autres études ont montré que ce type de défaut peut être réduit par un traitement thermique [5]. D'après ces études, un traitement thermique de cette silice entraîne la réduction des silanols et la formation de nouveaux ponts siloxanes Si-O-Si.

L'objectif de ce travail consiste à améliorer la compréhension de la réactivité du granulat durant le déroulement de la dégradation et l'évolution de la structure au cours de l'attaque.

Référence

[1]: Khouchaf L, Boinski F, J. Vacuum 81 (2007) 599–603

[2]: Hamoudi A, Khouchaf L, Depecker C, Revel B, Montagne L, Cordier P, J. non Cryst.354 (2008) 5074–5078

[3]: Prezzi M, Monteiro P J M and Sposito G, J. ACI Materials 94 (1997) 10-17

[4]: Verstraete J, Khouchaf L, Bulteel D, Garcia-Diaz E, Flank A M and Tuilier M H, J. Cement and Concrete Research 34 (2004) 581–586

[5]: Schmidt P, Badou A and Fröhlich F, J. Spectrochimica Acta A 81 (2011) 552-559

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

7

Comportements mécaniques

07 - Comportements mécaniques

AF-07-1

Etude numérique et expérimentale de l'orientation de la chaîne moléculaire de PC durant le processus ECAE-90°

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-1

F. Zairi.

Laboratoire de Mécanique de Lille (LML), - Lille (France).

Dans ce travail, une analyse par éléments finis a été réalisée pour examiner le comportement de polymères amorphes tel que le polycarbonate extrudé par le processus ECAE. Un modèle de comportement viscohyperelastic - viscoplastique à base physique a été adopté dans le but de décrire le comportement de (PC) en grande déformation. Dans ce modèle les mécanismes de déformation sont divisés en une résistance intermoléculaire et une résistance de réseau moléculaire. Des essais de traction ont été réalisés à la fois en traction au moyen de la technique de la vidéo-traction dans une large gamme de vitesses de déformation et comparés au modèle. Expérimentalement, les tests par la technique de diffraction de rayons X au grand angle (WAXS) ont été effectués sur les échantillons extrudés afin d'analyser l'orientation progressive de la chaîne moléculaire durant le processus ECAE. Les résultats numériques sont en bon accord avec les observations expérimentales.

CM-07-9

Modélisation de la rupture intergranulaires: apport des simulations atomistiques

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-9

D. Tanguy.

Institut Lumière Matière CNRS UMR5306 Université Lyon 1 - Villeurbanne (France).

On commencera par reprendre la définition d'une "zone cohésive" en montrant le lien entre ses paramètres (niveau de contrainte maximale, ouverture critique) et le travail idéal de rupture et la taille de la process zone, dans le cas le plus simple (modèle de Barenblatt). Ensuite, on montrera les possibilités des simulations atomistiques pour calculer ces paramètres. Dans le cas de la rupture idéalement fragile, on peut simplement séparer rigidement deux blocs et mesurer l'énergie en fonction de la séparation, puis par dérivation, on obtient la loi traction/ouverture recherchée. Malheureusement, dès qu'on quitte le cas idéal, il devient difficile d'utiliser la séparation de blocs. Dès qu'il faut appliquer des relaxations, par exemple dans le cas de la séparation le long d'un plan de solutés (fragilisation par ségrégation), ou le cas d'un joint de grains, la courbe traction/ouverture dépend du nombre de plans relaxés. Van der Ven et Ceder ont tenté de résoudre ce problème en définissant des grandeurs d'excès, on décrira leur modèle, mais il ne semble fonctionner que dans des cas particuliers. D'un autre point de vue, on peut simuler la propagation de fissures fragiles par dynamique (ou statique) moléculaire. On donnera quelques exemples qui montrent que le chemin de fissuration peut dépendre du détail de la rupture des liaisons en pointe de fissure et que les surfaces de rupture ne sont pas forcément de faible énergie. Donc le travail idéal de rupture qui sert à définir, en partie, les paramètres de la zone cohésive, n'est pas lié à des énergies de surface simples (les surfaces sont définies par le processus de rupture lui même). Finalement, simuler à l'échelle atomique, de manière réaliste, peut être hors de portée des techniques actuelles, si le processus de rupture est lent. On conclura en donnant un exemple d'identification des paramètres sur un profil d'ouverture de fissure fragile intergranulaire obtenu par dynamique moléculaire (Yamakov).

A. Van der Ven and G. Ceder, Phys. Rev. B 67 060101

V. Yamakov et al. JMPS 54 (2006) p. 1899

AF-07-25

Comportement à l'indentation de matériaux composites à renfort naturel - Influence de la géométrie de l'indenteur -

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-25

B. Hachemane ¹, A. Bouarissa ², S. Dahmouni ², B. Bezzazi ¹.

¹Unité de Recherche Matériaux Procédés et Environnement, Université de Boumerdès - Boumerdès (Algérie), ²Département Génie des Matériaux, FSI, Université de Boumerdès - Boumerdès (Algérie).

L'important essor qu'ont pris les matériaux composites au cours de ces dernières années est principalement dû à l'alliance entre un bon comportement mécanique et une étonnante légèreté. Ils sont de plus en plus utilisés dans les domaines les plus stratégiques (aéronautique, naval, aérospatial, bâtiment ...). L'étonnante évolution de leur technologie fait d'eux les matériaux du futur par excellence. Nous remarquons qu'ils sont arrivés à supplanter des matériaux classiques (acier) même dans des fonctions structurelles. Contrairement aux matériaux conventionnels, les matériaux composites renforcés par fibres sont anisotropiques et non homogènes. Alors que l'anisotropie est responsable de la dépendance des propriétés des matériaux à l'orientation des fibres, la non-homogénéité cause une dépendance locale des propriétés mécaniques. La disparité de la rigidité combinée avec la faible résistance de la matrice, font que les matériaux composites soient sensibles au délaminage. En général, aussi grand est le degré de disparité de la rigidité entre les strates, la résistance au délaminage du composite stratifié est faible. Les matériaux composites renforcés en fibres naturelles ont de très bons potentiels de substitution des matériaux bois dans plusieurs applications. Le développement de matériaux environnementaux est une conséquence de : la biodégradabilité des fibres naturelles, leurs poids légers, leurs bas prix, leurs grandes résistances spécifiques comparativement au verre et au carbone et leur recyclage et leurs ressources naturelles renouvelables. L'utilisation des fibres naturelles dans le renforcement des matériaux composites est en constante augmentation.

Notre étude porte sur une analyse expérimentale du comportement mécanique d'un matériau composite soumis à des sollicitations d'indentation quasi-statique. Ce matériau composite est de type stratifié renforcé en fibres de jute, additionnées à la résine époxy. Afin d'étudier l'influence de la géométrie de l'indenteur, différentes formes de l'embout de ce dernier sont utilisées (plat, pointu, tronc-conique ...). Dans l'étude de l'effet de la forme géométrique de l'indenteur sur le comportement mécanique du stratifié jute/époxy, la forme de l'indenteur

influent énormément sur le comportement mécanique du composite suscité ainsi que sur l'énergie maximale transmise à la plaque stratifié lors de l'essai d'indentation.

CM-07-39

Fabrication et caractérisation par tomo X de matériaux poreux à surface spécifique contrôlée à base de fils ou de feuilles

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-39

E. Maire ¹, O. Bouaziz ², D. Fabregue ³, S. Cottrino ³, J. Adrien ³.

¹mateis insa de lyon - Villeurbanne (France), ²LEM3 - Metz (France), ³mateis insa Lyon - Villeurbanne (France).

L'exposé présentera un procédé simple de fabrication de matériaux poreux métalliques à surface spécifique contrôlée. Le procédé consiste à enchevêtrer des feuilles métalliques froissées ou des fils métalliques à l'intérieur d'un moule de volume contrôlé. Les propriétés mécaniques des matériaux résultants, en relation avec leur architecture, étudiées par tomographie aux rayons X, seront présentées. L'analyse de ces propriétés par simulation sera aussi décrite au moins dans le cas des matériaux fabriqués sous forme de fils.

KN-07-81

Elasticité non linéaire et Dilatance au-delà de la transition de Jamming

07 - Comportements mécaniques

#KN-07-81

A. Seguin ¹, C. Coulais ², O. Dauchot ³.

¹Univ. PSud / FAST - Orsay (France), ²Leiden Institute of Physics - Leiden (Pays-bas),
³ESPCI / Gulliver - Paris (France).

Nous explorons expérimentalement la réponse mécanique d'une couche simple de grains frictionnels bidisperses à une sollicitation de cisaillement inhomogène au-delà de la transition de Jamming. Nous gonflons un intrus à l'intérieur de l'empilement et nous utilisons des techniques de suivi de particules et de photoélasticité pour mesurer l'état de déformation local et l'état de contrainte local à l'échelle du grain. Nous déterminons expérimentalement les relations de comportement pour des déformations de l'ordre de 10^{-3} et pour des fractions volumiques d'empilement qui varient de 2% autour du point de Jamming. A cette transition, des effets non linéaires apparaissent : le module de cisaillement et le module de dilatance diminue lorsque la déformation augmente, jusqu'à une valeur de déformation critique où la linéarité effective est retrouvée. Les dépendances de la déformation critique et de la contrainte critique associée avec la distance au point de Jamming sont extraites avec une analyse d'échelle. Nous validons que les lois de comportement obtenues, quand elles sont injectées dans l'équation d'équilibre, conduisent au profil de déformations mesurées. Ces profils présentent une transition entre un régime linéaire effectif en zone proche de l'intrus et un régime non linéaire en zone lointaine. La longueur associée à cette transition diverge au point de Jamming.

AF-07-114

Analyse des conditions de coupe du perçage à sec d'un alliage d'aluminium (Al 7175-T5173) par la Méthode des surfaces de réponse

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-114

M.F. Ameer ¹, M. Habak ², M. Kenane ³, H. Aouici ¹.

¹Ecole Nationale Supérieure de Technologie - Rouiba Alger (Algérie), ²Laboratoire des Technologies Innovantes (LTI), IUT d'Amiens - Amiens (France), ³Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux, Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés USTHB, BP 32, El-Alia, Bab Ezzouar - Alger (Algérie).

The aim of this experimental study is to define the cutting conditions allowing the dry drill of (Al 7175-T5173) aluminum alloy to get good surface quality results. The experiments were performed under cutting conditions (different spindle speeds of 3000, 6000 and 9000 rev/min and feed rates of 1, 2 and 3 mm/s). Drilling tests were carried out using carbide, high speed steel (HSS) and TiN coated carbide drills. The Experiment Designs completed with a statistical analysis of variance (ANOVA) was applied. The results show that the thrust force is influenced principally by the spindle speed and feed rate. On the other hand, both feed rate and tool materials have statistical significance on the surface roughness. In addition, the objective of correlations between spindle speed and feed rate with the evolution of the machining parameters was established. These correlations were obtained by quadratic regression using the response surface methodology (RSM).

CM-07-CM-07-115

Propriétés élastiques effectives des matériaux nanoporeux à cavités sphériques et ellipsoïdales

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-115

X. Haller ¹, Y. Monerie ², S. Pagano ², P.G. Vincent ¹.

¹Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire et MIST - B.p. 3, 13115 Saint-Paul-Lez-Durance Cedex France (France), ²Laboratoire de Mécanique et Génie Civil et MIST - 860, Rue De St Priest, 34090 Montpellier, France (France).

Ce travail concerne la modélisation des propriétés élastiques effectives d'un matériau nanoporeux contenant des cavités sphériques et ellipsoïdales. L'application visée concerne le combustible nucléaire UO₂ fortement irradié, étudié par l'Institut de Radioprotection de Sûreté Nucléaire (IRSN) afin d'estimer la tenue des crayons combustibles lors d'un accident de réactivité. Ce matériau possède deux populations de cavités : des cavités intragranulaires sphériques et nanométriques et des cavités intergranulaires lenticulaires et micrométriques. Les travaux de dynamiques moléculaires de [1] ont montré l'existence d'un effet de surface à l'échelle des bulles nanométriques dans l'UO₂ qui influence le comportement élastique apparent.

Les modèles micromécaniques analytiques [2] sont ici étendus au cas d'un matériau avec : a/ deux populations de cavités, b/ des cavités de forme ellipsoïdales et c/ une distribution spatiale ellipsoïdale des hétérogénéités. Le modèle proposé dérive de l'approche par motifs morphologiques représentatifs [3]. Il est favorablement comparé aux modèles existants et met en évidence l'effet de taille des cavités et l'effet du rapport de forme des cavités ellipsoïdales. La figure ci-dessous présente l'évolution du module de compressibilité effectif normalisé par celui de la matrice dans le cas particulier d'un matériau contenant une seule population de cavités ellipsoïdales orientées aléatoirement de rapport de forme w en fonction de la longueur du grand axe b des ellipsoïdes pour une porosité de 10 %.

[1] Jelea, A., Colbert, M., Ribeiro, F., Trégliat, G. et Pellenq, R.-M. (2011). J. of Nucl. Mater., 415(2) : 210–216.

[2] Duan, H., Wang, J., Huang, Z. et Karimhaloo, B. (2005). J. of Mech. Phys. Solids, 53(7) : 1574–1596.

[3] Bornert, M. (1996). Thèse, ENPC.

CM-07-127

Caractérisation du comportement et de la rupture du béton à l'échelle de l'interface ciment-granulats

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-127

B. Mielniczuk¹, **M.S. El Youssoufi**², **F. Jamin**³, **M. Jebli**⁴, **Y. Monerie**², **C. Pelissou**⁵.

¹Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, IRSN, B.P. 3, 13115 Saint-Paul-lez-Durance, Laboratoire de Micromécanique et d'Intégrité des Structures MIST, IRSN-CNRS-Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ²LMGC UMR 5508 UM2-CNRS, Université Montpellier 2, Laboratoire MIST, IRSN-CNRS-Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ³LMGC UMR 5508 UM2-CNRS, Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ⁴Université Cadi Ayyad - Marrakech (Maroc), ⁵Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, IRSN, B.P. 3, 13115 Saint-Paul-lez-Durance, Laboratoire MIST, IRSN-CNRS-Université Montpellier 2 - Saint-Paul-Lez-Durance (France).

Pour certaines structures construites en béton, il est primordial d'assurer leur durabilité et leur bon vieillissement sur une longue durée. C'est par exemple le cas des enceintes de confinement des centrales nucléaires. Or le béton passe par une structuration progressive au cours de la réaction d'hydratation, accompagnée d'une évolution de ses propriétés. Le béton durci a une bonne résistance à la compression, mais il est sensible à la fissuration, qui affecte ses propriétés mécaniques et sa durabilité. L'apparition de fissures est souvent localisée à l'interface ciment-granulats, fragilisée par une porosité plus élevée et donc une résistance plus faible. Pour prédire l'endommagement du béton, il est important d'améliorer la connaissance du comportement de cette interface, notamment par une analyse fine des mécanismes de fissuration.

L'objectif de cette étude porte sur la caractérisation du comportement du béton à l'échelle de l'interface ciment-granulat lors de l'hydratation. Les interactions sont analysées expérimentalement lors d'essais mécaniques avec un dispositif spécifique. Les essais portent sur un doublet de grains sphériques de même diamètre (8 mm), en quartz ou en calcite, cimentés par une pâte de ciment portland. Le volume de pâte, le rapport Eau/Ciment et l'espacement entre les grains sont maintenus constants. Les échantillons sont conditionnés dans une atmosphère à température constante (20°C) et à humidité relative élevée (»100%), afin de minimiser l'évaporation et éviter le retrait de séchage. À différents stades de l'hydratation, des échantillons sont soumis à des essais de traction et de compression, enregistrés par une caméra rapide et un appareil photo. Les relations force-déplacement

permettent d'accéder à la raideur et à la résistance en traction et en compression. L'analyse des images permet de déterminer des grandeurs géométriques (ouverture fissure, longueur fissure, ...) nécessaires à la reconstruction de paramètres de fissures (comme la tortuosité) et à la cinétique de fissuration (temps de propagation de la fissure, vitesse d'ouverture de la fissure, vitesse moyenne et maximale de propagation, ...). Les résultats obtenus montrent que les propriétés mécaniques et la cinétique de fissuration sont fonction du temps d'hydratation et du type de sollicitation.

En plus d'une contribution à la compréhension du comportement du béton, une telle caractérisation des interactions mécaniques et physico-chimiques à l'échelle du lien cimenté devrait permettre à terme de proposer des lois d'interaction locales pour alimenter les modélisations numériques à l'échelle du Volume Élémentaire Représentatif (VER).

CM-07-146

Simulation en dynamique moléculaire du comportement mécanique des polymères et élastomères

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-146

M. Mahaud, L. Chazeau, C. Fusco, J. Morthomas, M. Perez.

INSA Lyon, MATEIS - Villeurbanne (France).

Les gaines des câbles électriques présentent une large gamme de composition, à la fois dans leur réseau élastomère et dans les additifs ajoutés. Pour mieux appréhender les propriétés mécaniques de ces élastomères qui sont assez mal comprises à l'heure actuelle, on réalise des simulations en dynamique moléculaire. Ces simulations reproduisent le comportement à l'échelle nano d'un polymère, d'un élastomère et, enfin, d'un élastomère chargé. Elles partent du domaine élastique pour aller jusqu'à la rupture. L'influence des paramètres extérieurs (température, vitesse de traction) et inhérents aux matériaux (longueur et nombre des chaînes, densité et répartition des réticulations, type, taille et répartition des charges...) sont considérés. Cette étude montre que l'architecture du réseau de particules, ainsi que la topologie des chaînes, influencent grandement le comportement mécanique global.

CM-07-158

Comportement mécanique de tôles métalliques ultra-minces pour la fabrication de connecteurs miniatures

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-158

C.H. Pham, S. Thuillier, P.Y. Manach.

2014 - Lorient (France).

La mise en forme par déformation plastique de pièces métalliques de très petites dimensions prend une place de plus en plus importante dans l'industrie (secteurs automobile et électronique en particulier), avec l'utilisation plus intensive de la conception virtuelle. Toutefois, quand l'épaisseur diminue, le comportement de la tôle devient dépendant du nombre de grains dans l'épaisseur et la rugosité devient un facteur influent. Dans ce cas, les connaissances et les techniques développées dans la fabrication des pièces de grandes dimensions ne peuvent pas s'appliquer directement pour fabriquer des petites pièces.

L'objectif de ce travail est de caractériser le comportement mécanique d'une tôle en acier inoxydable austénitique de type AISI 304 de 150 μm d'épaisseur, avec une taille de grains de 19 μm , afin de prédire numériquement, par la méthode des éléments finis, le phénomène de vrillage [1, 2]. Des essais de traction et cisaillement simple jusqu'à rupture et des essais d'inversion de la charge en cisaillement ont été réalisés, pour caractériser l'érouissage et l'effet Bauschinger. Une loi de comportement avec érouissage mixte associé à un critère de plasticité isotrope (von Mises) est retenue. Enfin, la rupture ductile se produit à l'échelle macroscopique perpendiculairement à la direction, et est associée à des cupules observées au microscope électronique à balayage. L'influence de l'épaisseur sur la géométrie de la surface rompue est discutée.

L'évolution de la rugosité en fonction de la déformation plastique est également mesurée pour tous les essais. Le rapport entre cette valeur et l'épaisseur de l'éprouvette devient de plus en plus important. Afin de mieux comprendre cet effet, un modèle hétérogène est développé pour prédire l'évolution de la rugosité, en utilisant le logiciel Abaqus. Les grains sont représentés par des cubes de côtés 19 μm , avec des lois de comportement différentes distribuées aléatoirement, en suivant une loi normale. Des comparaisons expérience/modèle de la rugosité sont présentées.

[1] C.H. Pham, S. Thuillier, P.Y. Manach; Twisting analysis of ultra-thin metallic sheets; Journal of Materials Processing Technology 214 (2014) 844– 855

[2] C.H. Pham, S. Thuillier, P.Y. Manach; Twisting of sheet metals; Proceedings of Numisheet, Melbourne, Australia, 6-10 January 2014

CM-07-172

Modélisation multi-échelle du comportement électrique de fils Cu/Nb nanostructurés et architecturés

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-172

T. Gu ¹, E. Hervé-Luanco ², H. Proudhon ², S. Forest ², O. Castelnau ¹.

¹ENSAM-PIMM - Paris (France), ²Mines-Centre des Matériaux - Evry (France).

Les fils composites nanostructurés et architecturés cuivre-niobium sont de bons candidats pour le bobinage des électroaimants pour la génération de champs magnétiques intenses; en effet, ces fils allient une limite élastique élevée et une excellente conductivité électrique. Ils sont élaborés par co-déformation (extrusion et étirage) d'un assemblage composite Cu-Nb. Avec 4

étages de co-déformation, nous obtenons ainsi une microstructure multiéchelle formée de fils élémentaires de cuivre de taille caractéristique nanométrique (cf figure).



Dans le cadre du projet ANR METAFORES, nous nous intéressons à la compréhension du lien microstructure-propriétés de ces composites. Nous présenterons ici l'étude de la conductivité électrique effective. Nous appliquons une méthode d'homogénéisation en champs moyens (modèle auto-cohérent généralisé) dans lequel nous considérons une microstructure formées de fils co-axiaux, avec des motifs répartis aléatoirement. Les résultats en terme de conductivité effective longitudinale et transversale sont comparés à des calculs de référence obtenus par Eléments Finis dans lequel l'aspect périodique de la microstructure expérimentale est pris en compte. Les effets de la taille des constituants (nm), de la température, ainsi que de la densité de dislocations, sur la conductivité locale sont pris en compte à l'aide d'une loi de Dingle. Les résultats théoriques et numériques obtenus, dans lesquels le caractère multiéchelle du matériau est pris en compte grâce à un processus itératif, sont comparés à des mesures expérimentales.

CM-07-175

Une approche numérique de type FFT pour le calcul des champs statiques de dislocations et de désinclinaisons généralisées

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-175

S. Berbenni, V. Taupin, K.S. Djaka, C. Fressengeas.

LEM3, UMR CNRS 7239 - Metz (France).

Une approche spectrale est développée pour résoudre les équations élasto-statiques de la mécanique des champs de dislocations et de désinclinaisons généralisées (appelées g-désinclinaisons) dans un milieu périodique. A partir d'une distribution spatiale donnée de densité de dislocations et/ou de densité de g-désinclinaisons dans un milieu élastique hétérogène ou homogène, les distortions élastiques incompatibles et compatibles sont obtenues respectivement à partir d'équations aux dérivées partielles de type Poisson et de type Navier résolues dans l'espace de Fourier. Les transformées de Fourier discrètes sont calculées numériquement par la méthode des Transformées de Fourier Rapide (FFT). Celle-ci permet d'obtenir les déformations, rotations, et courbures élastiques ainsi que les contraintes de Cauchy associées à une variété de défauts cristallins tels que les dislocations de type coin et vis, les désinclinaisons de type coin ainsi que des dipôles de désinclinaisons ou encore les pointes de macles considérées comme des dipôles de pures g-désinclinaisons. Des exemples numériques sont traités dans le cas de solides élastiques isotropes et en considérant une densité de défauts régularisée au sein de leur cœur. Afin de valider les résultats numériques, des comparaisons sont reportées par rapport à des résultats analytiques et des simulations de type éléments finis. Il est montré que la technique numérique employée permet d'éviter les phénomènes d'oscillations de Gibbs au voisinage du cœur des dislocations.

Remerciements: Les auteurs remercient le support financier de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) sous le Programme d'Investissement du Futur LabEx DAMAS référencé ANR-11-LABX-0008-01.

CM-07-178

Une méthode thermodynamique continue généralisée pour déterminer les contraintes superficielles cohérentes et incohérentes

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-178

R. Dingreville ¹, M. Hallil ², S. Berbenni ³.

¹Sandia National Laboratories - Albuquerque (États-unis), ²Université de La Rochelle, Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE) - La Rochelle (France), ³LEM3, UMR CNRS 7239, Université de Lorraine - Metz (France).

L'équilibre thermodynamique d'interfaces planes cohérentes, ou, incohérentes avec désaccord de réseau entre deux cristaux élastiques, est reformulé dans le contexte d'un milieu continu généralisé basé sur le concept de surface de division de Gibbs. A partir de la variation de la densité d'énergie interfaciale d'excès, deux types de contraintes superficielles d'excès ont été introduits : l'une cohérente et l'autre – nouvelle - considérée comme incohérente. Par ailleurs, une déformation transverse superficielle d'excès est également introduite. La contrainte superficielle cohérente et la déformation transverse d'excès sont représentatifs du travail nécessaire pour étirer l'interface, alors que la contrainte superficielle incohérente est représentative du travail nécessaire pour étirer un cristal par rapport à l'autre maintenu fixe en modifiant la structure interne de l'interface. Ces trois quantités thermodynamiques généralisent et étendent le travail récent de Dingreville et Qu [1] en caractérisant complètement le comportement élastique de joints de grains ou joints de phases cohérents et incohérents en fonction des déformations dans le plan de l'interface, de la contrainte transverse et de la déformation de désaccord de réseau initiale à l'interface. Le cas d'un comportement élastique et d'une déformation de désaccord de réseau dans le cas isotrope est traité analytiquement. Le cas particulier d'un comportement thermo-élastique interfacial est traité comme exemple. Ces exemples montrent les conséquences physiques apportées par les constantes d'origine élastique et thermique issues de la formulation, notamment en ce qui concerne le couplage entre la structure de l'interface et ses variables « process » thermodynamiques. Finalement, un exemple basé sur des simulations atomistiques pour une interface de type Cu/Cu₂O est reporté pour montrer la concordance de la formulation interfaciale généralisée avec les résultats atomistiques et pour souligner la dépendance de l'énergie interfaciale d'excès par rapport au degré d'incohérence de l'interface.

Références :

[1] Dingreville, R., Qu, J., 2008. Interfacial excess energy, excess stress and excess strain in elastic solids: Planar interfaces. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 56 (5), 1944–1954.

CM-07-182

Analyse de l'endommagement de matériaux cellulaires par tomographie aux rayons X et par modélisation par éléments finis

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-182

C. Petit, E. Maire, S. Meille, J. Adrien, L. Gremillard, S. Tadier.

INSA-Lyon, MATEIS CNRS UMR5510 - Villeurbanne (France).

Les matériaux cellulaires sont des matériaux multifonctionnels, qui peuvent être utilisés dans de nombreuses applications. Différentes échelles peuvent être utilisées pour les étudier. L'échelle mésoscopique correspond à l'architecture du matériau : distribution de la phase solide et des porosités, densité relative, taille des porosités et des cellules, etc. De nombreuses études existent sur le lien entre ces paramètres et les propriétés mécaniques. La tomographie aux rayons X est souvent utilisée en raison de l'information qu'elle apporte sur l'architecture des mousses. Mais, la microstructure des brins est aussi importante. Les caractéristiques microstructurales (présence de micropores ou de différentes phases dans les brins) ont une grande influence sur les propriétés macroscopiques. La « tomographie locale », qui consiste à placer l'échantillon près de la source de rayons X, permet d'obtenir des images à haute résolution. Les images à haute résolution apportent des informations sur la structure des brins qui ne peuvent pas être obtenues avec les images à basse résolution. Ensuite, des essais in-situ sont conduits dans le tomographe. Enfin, une modélisation par éléments finis est créée à partir des images tomographiques. Par conséquent, le comportement mécanique des matériaux cellulaires peut être expliqué en combinant les informations apportées par les différentes résolutions.

Nous présenterons des exemples de matériaux cellulaires céramiques et métalliques pour lesquels nous avons créé un « dialogue » entre les deux échelles dans le but d'expliquer le comportement macroscopique à partir de la microstructure.

CM-07-192

A homogenization method for brittle intergranular fracture of polycrystals

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-192

L. Benabou ¹, Z. Sun ².

¹Université de Versailles Saint Quentin-en-Yvelines - Versailles (France), ²Université de Technologie de Troyes - Troyes (France).

During tensile tests of a Cu-Ni-Si alloy, occurrence of dynamic embrittlement phenomenon leads to intergranular cracking. The mechanism involves stress-induced segregation of sulfur elements into the grain boundaries and is amplified by environmental and loading conditions, such as temperature increase and/or strain rate decrease as shown by Sun et al. (2008). Accumulation of embrittling elements at grain boundaries causes the transition from a ductile fracture mode to a brittle intergranular mode by reducing the grain boundary cohesive strength.

In order to analyze the effect of grain boundary decohesion on the overall behavior of the polycrystalline aggregate, we propose a multi-scale approach accounting for both grain boundary characteristics and crystal plasticity parameters. A self-consistent homogenization scheme, extended to take into consideration grain boundary degradation by use of a specific cohesive law, is presented following the approach developed recently in Benabou and Sun (2014). This approximate analytical model is less time-consuming than a full finite element computation of the real polycrystalline microstructure and allows easy identification of material parameters for the crystal (plasticity) and the traction-separation (fracture) constitutive laws.

A user program was developed to simulate the macroscopic response of the material given the number of grains, the distribution of crystallographic orientations and the constitutive laws of the different elements in the microstructure. The crystal plasticity model of Méric and Cailletaud (1991) is used for the grain interior behavior while the Smith-Ferrante cohesive zone model is adopted for the grain boundary behavior. All the material parameters involved in the constitutive laws can be identified from a single macroscopic tensile test.

AF-07-193

Caractérisation du pouvoir lubrifiant des huiles en frottement abrasif

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-193

M. Arbaoui ¹, F. Robbe-Valloire ².

¹Laboratoire de fiabilité des équipements pétroliers et matériaux - Boumerdes (Algérie),

²Laboratoire Tribologie-Matériaux - Saint-Ouen (France).

La solution pour diminuer les dégradations des surfaces mécaniques ainsi que le frottement consiste à introduire un troisième corps ou un lubrifiant dans le contact. Celui-ci se caractérise par une faible résistance au cisaillement tout en assurant la transmission des efforts normaux. Mais il est nécessaire, afin de juger de l'efficacité d'un lubrifiant, d'en connaître ou de pouvoir en évaluer la capacité lubrifiante.

Le but de ce travail est de mettre en évidence l'endommagement des propriétés d'un lubrifiant au cours de son utilisation et d'analyser son comportement à partir des observations du comportement des surfaces en contact. La finalité industrielle de cette étude est l'obtention d'un modèle permettant de prédire la durée de vie d'un lubrifiant ainsi que la validité expérimentale de ce modèle. Pour cela nous étudierons les différents modes de lubrification, en présence de pollutions abrasives, pour une huile neuve et usagée. Les propriétés de frottement ainsi que les propriétés de capacités de charge des lubrifiants liquides sont liées non seulement à la présence d'additifs spécifiques mais aussi à la rhéologie du lubrifiant dans les conditions de pression, de température et de vitesse de déformation qui règnent dans les contacts puisqu'elle détermine l'épaisseur du film d'huile en régime de lubrification hydrodynamique, élastohydrodynamique ou mixte. La classification des régimes est établie selon les courbes de Stribeck qui mettent en évidence les régimes de lubrification en fonction des conditions de fonctionnement, de l'épaisseur du film et de la rugosité des surfaces. Ces courbes représentent l'évolution du coefficient de frottement selon le paramètre de Sommerfeld ($\eta \cdot V / P$).

Le tribomètre pion / disque, utilisé pour ce travail de recherche, nous permet de caractériser rapidement de nombreuses solutions et d'obtenir les valeurs du coefficient de frottement pour les différents régimes de lubrification. Le contact entre les surfaces est de type plan/plan. Il est représentatif de nombreux cas pratiques de contact surfacique entre composants mécaniques. Le modèle est validé par l'analyse expérimentale des différentes paires de matériaux. Ce type d'appareillage a été choisi pour des raisons de simplicité de fonctionnement, de géométrie des éprouvettes, de rapidité de mise en œuvre des expériences alliées à une bonne reproductibilité des résultats.

CM-07-196

Caractérisation expérimentale de la plasticité introduite par la transformation de phase dans les réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircon

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-196

Y. Zhang, M. Boussuge, D. Ryckelynck.

Centre des Matériaux Pierre-Marie FOURT - MINES ParisTech - Evry (France).

Ce travail de thèse s'insère dans le programme ANR ASZTech, avec comme partenaire industriel principal Saint Gobain. Il concerne les réfractaires électrofondus à Très Haute Teneur en Zircon (THTZ), utilisés dans la fabrication de verres de haute qualité. Traditionnellement, ces réfractaires ne sont pas stabilisés et subissent donc, lors du refroidissement qui suit leur coulée, la transformation de phase de la zircon, qui opère autour de 1000°C. Des études précédentes ont prouvé que cette transformation, qui se traduit entre autres par une augmentation de volume de 4%, a des conséquences importantes sur la capacité de réalisation et la qualité finale des produits.

Un modèle numérique, permettant le calcul par éléments finis des contraintes dans un maillage 2D d'une section horizontale de dalle, pendant et après le refroidissement, a été précédemment développé [1]. Si celui-ci intègre l'enthalpie de solidification, le fluage, la rigidification élastique et l'endommagement, la prise en compte de la transformation de phase et de ses conséquences mécaniques n'a été qu'ébauchée.

Pour enrichir le modèle numérique, il s'agit donc, dans ce travail, de caractériser expérimentalement les effets de la transformation sur le comportement mécanique (module d'élasticité, endommagement, plasticité de transformation, résistance à la rupture,...), et d'en proposer un modèle implémentable dans un code de calcul par éléments finis.

La prise en compte de la plasticité introduite par transformation (TRIP) est cruciale pour assurer la robustesse et la fiabilité de notre modèle. Des essais de compression, de traction et de flexion à haute température ont été effectués pour caractériser les effets de la transformation, lorsqu'une contrainte est appliquée au matériau.

Références

[1] Laetitia PETRONI, Étude du refroidissement post-coulée de réfractaires électrofondus à Très Haute Teneur en Zircone (THTZ), thèse de doctorat en Sciences et Génie des Matériaux, MINES-ParisTech, 09 Septembre 2011.

CM-07-198

Compression rapide d'un explosif sur machine électro-magnétique

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-198

D. Picart ¹, A. Lefrançois ², J. Petit ², G. Le Blanc ², P.Y. Chanal ².

¹CEA - Monts (France), ²CEA - Gramat (France).

Il est nécessaire de connaître le comportement mécanique des compositions explosives pressées pour dimensionner les édifices pyrotechniques soumis à des environnements normaux ou bien pour prédire la réponse de ces matériaux lors d'agressions mécaniques (chute, impact, choc). Si le cas des chocs violents a fait l'objet de nombreuses études depuis quelques décennies, il n'en va pas de même en ce qui concerne les agressions intermédiaires. Dans ce dernier cadre, l'obtention de données mécaniques est particulièrement difficile tant les sollicitations peuvent être intenses et rapides. Depuis plusieurs années, le CEA développe ses moyens expérimentaux pour atteindre les régimes des hautes vitesses de déformation (103-105 s⁻¹) et des hautes pressions (100-500 MPa). Afin d'atteindre de très hautes vitesses de déformation, une campagne expérimentale a été réalisée sur une machine électromagnétique du CEA. Cette machine est basée sur la technologie des hautes puissances pulsées. La décharge rapide de quelques condensateurs permet de créer un courant intense dans une plaque et de la projeter par l'action de la force de Laplace. Un échantillon d'explosif, posé initialement sur la plaque, subit donc une forte et rapide compression. Les vitesses de la plaque (et donc de la face avant de l'échantillon) et de la face arrière de l'échantillon ont été mesurés par interféromètre Doppler fibré.

Ces essais ont été simulés à l'aide du code de calcul aux éléments finis Abaqus/explicit. La loi de comportement qui a été utilisée pour l'explosif est élasto-plastique. Une pression de 200-300 MPa est atteinte dans l'échantillon pour une vitesse de déformation moyenne de 4.104 s⁻¹. Compte tenu de la durée de la sollicitation et des mesures et de la taille des échantillons, l'équilibre des forces de part et d'autre de l'échantillon n'est pas atteint. La simulation montre de plus un phénomène d'écaillage se produisant rapidement compte tenu de la faible épaisseur de la plaque métallique. Il n'a donc pas été possible de mesurer directement les propriétés mécaniques du matériau. Par contre, une étude de sensibilité permet d'étudier l'effet de chaque paramètre sur la réponse numérique, comparé aux signaux expérimentaux.

CM-07-206

Modèle viscoélastique endommageable en grandes déformations pour les composites carbone/époxy à préformes textiles soumis à des sollicitations dynamiques

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-206

S. Treutenaere ¹, F. Lauro ¹, B. Bennani ¹, T. Matsumoto ², E. Mottola ².

¹UVHC, LAMIH, UMR 8201 - F-59313 Valenciennes (France), ²Toyota Motor Europe - B-1140 Bruxelles (Belgique).

L'utilisation des composites à préformes textiles dans l'industrie automobile ne cesse de croître. En effet, leur rigidité et résistance spécifiques élevées, leur drapabilité facilitant la fabrication de pièces complexes, ainsi que leur tenue à l'impact en font des matériaux de choix.

Les concepteurs automobiles disposent pour ceux-ci de modèles phénoménologiques dans les codes commerciaux qui reposent sur des hypothèses fortes, entraînant des imprécisions et un ajustement important des paramètres matériaux. Pour répondre à ces manques, un modèle permettant d'augmenter la prédictibilité des simulations d'impacts a été développé.

Une étude expérimentale de différents composites textiles (tissés et cousus), soumis à diverses sollicitations mécaniques atteignant des grandes vitesses de déformation, a mis en valeur les mécanismes physiques influençant le comportement mécanique comme la viscoélasticité, l'endommagement matriciel intra- et interlaminaire et la rupture des fibres.

Le modèle de comportement intralaminaire repose sur la description physique du comportement et est basé sur la formulation explicite du modèle d'endommagement matriciel proposée par l'Onera [1], étendu par le couplage d'un modèle viscoélastique conservant le schéma explicite direct. Les instabilités numériques (influence de la taille de l'élément, localisation) dues à l'intégration de la rupture des fibres et de son caractère adoucissant sont palliées par l'utilisation de l'approche « smeared crack » dépendante de la dimension caractéristique de l'élément.

Le passage à une forme incrémentale Lagrangienne totale est rendu nécessaire afin d'assurer la cohérence du modèle en grandes déformations par le respect de l'indifférence matérielle et de l'anisotropie matérielle. Cette formulation intègre de ce fait la rotation des fibres de la préforme textile lors des différentes sollicitations et prend en compte le phénomène de blocage

en cisaillement. L'identification des paramètres du modèle est de plus directe par l'utilisation de la déformation et de la contrainte nominales.

Les simulations numériques montrent une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux.

[1] MARCIN, Lionel. Modélisation du comportement, de l'endommagement et de la rupture de matériaux composites à renforts tissés pour le dimensionnement robuste de structures. 2010. Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1.

CM-07-219

Experimental Study of Crack Propagation in Ice under Impact Loading by Digital Image Correlation

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-219

L. Yao, H. Maigre.

Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures Institut National des Sciences Appliquées de Lyon - Villeurbanne (France).

In dynamic cases, since the crack propagates quickly in ice and sensitive to strain rate and temperature, the parameters governing crack propagation are difficult to determine. This paper presents a series of experiments on crack propagation in ice under impact loading for extracting crack propagate parameters by digital image correlation. The Split Hopkinson Bar is employed to apply the impact loading with a cooling chamber to control the temperature during the experiment. Because ice is a typical brittle material, it crushes in very small strain. In order to obtain one main crack, nylon bars of 20mm diameter are chosen to apply low impact and guarantee low impedance, dumping device is used to slow down the steep pulse and reduce the influence of non-uniform distribution of stress. The ice used in the experiments is ordinary ice, prepared by running water which provides the same results as deionized water and boiled water. The specimens are rectangular of dimensions 250mm × 90mm×40mm with notch and pre-crack. The typical crack path is: at first crack propagate as Mode I along the pre-crack direction; in the middle of specimen the crack branches, the main crack still propagate in horizontal direction, the others propagate in vertical direction; in the end the specimen break into several pieces. The processes of experiments are recorded by high speed camera. The crack tip position, the crack path can be decided precisely and the crack velocity can be calculated from the picture by using digital image correlation method. From the results try to determine the parameters governing crack propagation.

CM-07-223

Glissement cristallographique dans les cristaux hexagonaux soumis à une sollicitation multiaxiale

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-223

M. Darrieulat, A. Aoufi.

Ecole des mines de Saint-Etienne Laboratoire Georges Friedel UMR CNRS n° 5307 - Saint-Etienne (France).

Forger à chaud les alliages de titane ou de zirconium en trois passes successives d'amplitude et de vitesse égales mais de directions orthogonales entre elles conduit à un raffinement appréciable de la microstructure. Le procédé est peu exigeant en effort de forgeage car les contraintes diminuent d'une passe à l'autre.

Pour expliquer ce phénomène, on considère un cristal hexagonal et ses systèmes de glissement. Sa position initiale est définie par trois angles de Bunge ϕ_1 , Φ , ϕ_2 repérés par rapports aux axes de compression. La Figure donne un exemple d'évolution avec seulement les systèmes prismatiques, une sensibilité à la vitesse de déformation $m = 0.1$, des passes successives de $\Delta\varepsilon = 0.6$ et des valeurs initiales des angles de Bunge : $\phi_1 = 0$ (sans influence), $\Phi = 70^\circ$, $\phi_2 = 35^\circ$.

A chaque passe, l'inclinaison du pôle $\langle 00.1 \rangle$ augmente par rapport à la direction de forgeage. Le signe et l'amplitude des cisssions résolues $\tau_{g = 1..3}$ sont recueillis et il apparaît que :

- au changement de direction de forgeage, il est courant que systèmes soient activés dans le sens inverse du précédent (voir τ_1 et τ_3 sur le Tableau),
- au sein d'une même passe il peut y avoir rebroussement pour un système faiblement activé à cause de la rotation du cristal hexagonal autour de l'axe de compression. Le phénomène intervient lorsque l'angle qui mesure cette rotation prend certaines valeurs multiples de 15° .

Un système qui travaille successivement dans un sens puis dans l'autre s'adoucit par annihilation des dislocations. Ceci peut expliquer que la première passe soit systématiquement la plus dure.

AF-07-227

Effet des conditions de frittage SPS et naturel d'une nano-poudre d'alumine sur les propriétés mécaniques

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-227

H. Belghalem ¹, M. Hamidouche ², G. Bonnefont ³, G. Fantozzi ⁴.

¹doctorant - tebessa (Algérie), ²Professeur - Lyon (France), ³responsable SPS - Lyon (France), ⁴professeur émérite - Lyon (France).

Dans ce travail, nous avons fait une étude comparative d'une alumine obtenue par frittage naturel et d'une alumine obtenue par frittage SPS. La nano-poudre de départ est une alumine α (α -Al₂O₃) commercialisée par Baikowski (Baikalox-BMA15, France), avec une pureté de 99.99 % et une taille moyenne de grains de 150 nm.

Des échantillons ont été façonnés par coulage en barbotine. Ce dernier est choisi afin d'avoir des échantillons hautement densifiés. Pour ajuster le pH nous avons utilisé une solution d'acide chlorhydrique dilué pour obtenir un pH égal à 3. Cette barbotine est désagglomérée par broyage en jarre pour une durée de 24 heures avec des billes en alumine de différents diamètres. La barbotine a été coulée dans des moules en PVC sous forme de plaques, ces moules sont posés sur une plaque en plâtre. Pour éviter la fissuration, un séchage lent a été réalisé à 600°C. Le frittage naturel a été réalisé à différentes températures (1200°C, 1300°C, 1400°C et 1500°C) avec des temps de maintien de 1h et 3h. Des échantillons poreux ont été également préparés en ajoutant 5% d'amidon de blé comme porogène.

D'autre part, des échantillons ont été frittés par frittage «Spark Plasma Sintering (SPS)» par la voie sèche. La température de frittage est comprise entre 1150 et 1350°C avec un pas de 50°C, une vitesse de chauffage 100°C · min⁻¹ et un temps de maintien de 3 mn et 10 mn. Deux pressions ont été utilisées (25 et 50 MPa).

La densité apparente des échantillons frittés a été déterminée selon le principe d'Archimède.

Le module de Young a été mesuré à l'aide d'un appareil de type Grindo-Sonic, les échantillons ayant été étuvés pendant 24 heures.

La microstructure des frittés naturels et par SPS a été étudiée par microscopie électronique à balayage. Les résultats ont montré que le frittage SPS conduit à de meilleures caractéristiques mécaniques.

CM-07-282

Etude de la compaction de microsphères poreuses non consolidées d'oxyde métallique

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-282

P. Parant ¹, E. Remy ¹, S. Picart ¹, J.P. Bayle ², T. Delahaye ², O. Dugne ², I. Bisel ¹, C. Martin ³.

¹CEA Département RadioChimie et Procédés - Bagnols Sur Cèze (France), ²CEA Département de TEchnologie du Cycle du combustible - Bagnols Sur Cèze (France), ³Simap Grenoble INP CNRS - Saint Martin D'heres (France).

Cette étude porte sur la mise en forme de précurseurs d'oxyde métallique se présentant sous forme de microsphères non consolidées. Ces précurseurs sont destinés à la fabrication par pressage de pastilles céramiques de combustibles nucléaires dédiées à la transmutation des actinides mineurs dans les réacteurs à neutrons rapides.

L'objectif de ce travail est d'optimiser le procédé de mise en forme par pressage afin d'obtenir, après frittage, des pastilles céramiques homogènes, denses et non déformées *i.e.* ne nécessitant pas de rectification.

Les microsphères oxydes sont obtenues par minéralisation de résines échangeuses d'ions. Une fois chargées en cations métalliques ces résines sont calcinées afin d'éliminer le squelette carboné et former les précurseurs oxydes requis pour l'étape de mise en forme. Le comportement mécanique des microsphères synthétisées a été caractérisé par enregistrement de courbes d'écrasement et interprété par le biais de la modélisation par la méthode des éléments discrets. Cette modélisation est basée sur une approche multi-échelle avec une description de la microsphère sous forme d'un assemblage poreux d'agrégats sphériques. La conduite des simulations et leur ajustement avec les données expérimentales ont permis de déterminer les propriétés mécaniques des agglomérats telles que leur densité et module d'Young ainsi que de décrire leur mode d'assemblage à travers la taille relative de contact.

Des études de compaction en matrice tri-coquille ont ensuite été menées sur des lots de microsphères afin de caractériser le comportement mécanique sous contrainte des précurseurs en conditions réelles et d'optimiser le cycle de pressage. Ce comportement en matrice des microsphères a été étudié à partir du tracé des courbes de compressibilité, d'observations métallographiques des compacts crus et frittés obtenus, des mesures de densité et a été comparé au comportement du même composé se présentant sous forme pulvérulente.

En perspective, le comportement sous contrainte des microsphères dans la matrice sera abordé par le biais de la modélisation par la méthode des éléments discrets afin de décrire les interactions entre microsphères, interpréter leur devenir, et définir les pressions nécessaires à l'obtention d'une microstructure homogène et dense du compact cru.

AF-07-292

Effet du vieillissement thermique sur le comportement mécanique cyclique d'un alliage d'aluminium durcis par précipitation

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-292

F.X. Hoche ¹, L. Rémy ¹, P. Osmond ², L. Nazé ¹, A. Koster ¹.

¹Centre des Matériaux Mines de Paris - Evry (France), ²PSA Peugeot Citroën Automobiles - La Garenne Colombes (France).

Les culasses des moteurs diesel sont réalisées dans des alliages d'aluminium de fonderie car ceux-ci ont une faible densité, une bonne coulabilité ainsi qu'une très bonne conductivité thermique. Bien que la culasse atteigne rapidement une température stable lors de l'utilisation du véhicule, la succession de démarrages et d'arrêts du moteur provoque une plastification en compression suivie d'une traction de la zone du pontet inter-soupapes, favorisant ainsi l'amorçage de fissures. Les contraintes de « downsizing » (i.e réduction d'encombrement à iso-puissance), associées au durcissement des normes de dépollution, génèrent une augmentation des sollicitations thermo-mécaniques nécessitant une compréhension accrue du comportement de ces alliages sous ce type de chargement cyclique.

L'alliage faisant l'objet de cette étude est l'AlSi7Cu3,5Mg0,1. Il est durci par précipitation et l'exposition à des températures élevées est susceptible de faire évoluer les paramètres de la microstructure de précipitation. Les modifications de la nature des phases précipitées, de la morphologie et de la taille des précipités en fonction de la température et de la durée du vieillissement, ont été analysées par diffraction et imagerie en microscopie électronique en transmission. Les conditions de vieillissement étudiées correspondent à des temps de 100 à 300 heures pour une température de 150, 250 ou 300°C. Pour ces vieillissements, on identifie dans la matrice des précipités semi-cohérents des phases métastables θ' -Al₂Cu et Q' ainsi que des globules incohérents de Si.

L'effet de l'évolution de la microstructure de précipitation au cours du vieillissement sur le comportement viscoplastique de l'alliage a été analysé sur la base d'essais cycliques, sur éprouvettes vieilles dans les mêmes conditions que pour l'étude microstructurale, réalisés à température ambiante, 150°C et 250°C. Le cycle à R=-1 et vitesse de déformation 10⁻³ s⁻¹ comporte un palier de 150 secondes à déformation maximale en traction. La déformation maximale est portée de 0,6% à 0,8% après 20 cycles.

Le palier à déformation maximale donne lieu à une relaxation des contraintes dont les caractéristiques (vitesse de relaxation, contrainte relaxée) sont corrélées aux paramètres qui décrivent l'évolution de la microstructure avec le vieillissement.

AF-07-313

Renforcement de poutres fissurées et non fissurées en béton armé par collage de matériaux composites

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-313

M. Boumaaza ¹, A. Bezazi ², H. Bouchelaghem ², N. Zanache ³, S. Amziane ⁴, F. Scarpa ⁵.

¹Laboratoire de Génie Civil & Hydraulique LGCH, Université 8 Mai 1945 Guelma, BP 401 Guelma 24000, Algérie - Guelma (Algérie), ²Laboratoire de Mécanique appliquée et des nouveaux matériaux LMANM, Université 8 Mai 1945 Guelma, BP 401 Guelma 24000, Algérie - Guelma (Algérie), ³Laboratoire de Génie Civil & Hydraulique LGCH, Université 8 Mai 1945 Guelma, BP 401 Guelma 24000, Algérie. - Guelma (Algérie), ⁴Département Génie Civil Polytech Clermont Ferrand Université Blaise Pascal, UMR 6602, Institut Pascal BP 206, 63174 Aubière, France. - Clermont Ferrand (France), ⁵Advanced Composites Centre for innovation and Science (ACCIS), University of Bristol, BSB 1 TR Bristol, UK. - Bristol (Royaume-uni).

La réhabilitation et la maintenance des structures telles que les ponts existant sont devenues aujourd'hui une préoccupation croissante. En effet, ces infrastructures sont soumises à des conditions d'exploitation de plus en plus exigeantes. Ainsi, les charges de sollicitation effectives ne correspondent plus aux charges de calcul pour lesquelles les anciens ponts ont été conçus. Néanmoins, de nombreux éléments de structure ne répondent pas aux exigences actuelles, d'où la nécessité de leur renforcement ou/et réhabilitation. Le but de ce travail est de quantifier expérimentalement l'augmentation de la résistance que peut apporter le renforcement en forme de U des structures type poutres en béton armé par des matériaux composites. Pour ce faire, une étude expérimentale a été entreprise au laboratoire sur des poutres, sollicitées en flexion, renforcées par des matériaux composites constitués d'un tissu bidirectionnel en fibres de verre (TFV) de masse surfacique 500g/m² et une résine polyester. Les 18 poutres ont été fabriquées le même jour et dans les mêmes conditions selon la norme ASTM C78-00 au laboratoire ce qui assure, plus ou moins, les mêmes propriétés du béton pour tous les spécimens. Les propriétés mécaniques du béton, acier et le composite tissu/polyester ont été identifiés expérimentalement par des essais. Cette étude traite l'influence de l'orientation des fibres, à savoir (0/20), (0/30), (0/45) et (0/90), de l'enveloppe composite sur le comportement des poutres non fissurées ou encore fissurées par des préchargements de 40 ou 80 % de leur charge ultime avant le collage du composite. Des jauges d'extensométrie sont collées sur les poutres dans le but de mesurer les déformations par l'intermédiaire d'un pont de Wheatstone. Les performances de ce type de renforcement ont été très satisfaisantes, avec

des augmentations significatives de la résistance.

AF-07-314

Caractérisation mécanique des bétons polymères à base de résine renforcés par des granulats et de poudre de marbre

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-314

N. Zanache ¹, A. Bezazi ², H. Bouchelaghem ², M. Boumaaza ¹, S. Amziane ³, F. Scarpa ⁴.

¹Laboratoire de Génie Civil & Hydraulique LGCH, Université 8 Mai 1945 Guelma, BP 401 Guelma 24000, Algérie. - Guelma (Algérie), ²Laboratoire de Mécanique appliquée et des nouveaux matériaux LMANM, Université 8 Mai 1945 Guelma, BP 401 Guelma 24000, Algérie - Guelma (Algérie), ³Département Génie Civil, Polytech Clermont Ferrand Université Blaise Pascal, UMR 6602, Institut Pascal BP 206, 63174 Aubière, France. - Clermont Ferrand (France), ⁴Advanced Composites Centre for innovation and Science (ACCIS), University of Bristol, BSB 1 TR Bristol, UK. - Bristol (Royaume-uni).

Les bétons polymères sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles et dans le génie-civil, pour leurs excellentes propriétés mécaniques et pour leur faible masse volumique par rapport à celle des bétons ordinaires. Le travail proposé est une étude expérimentale du comportement mécanique du béton polymère sollicité en flexion statique et en fatigue cyclique. Ce béton est constitué d'une matrice en résine polyester renforcée par des granulats et poudre de marbre. Sept types d'échantillons composites sont préparés et dimensionnés selon la norme ASTM C580-02 où la matrice polymère est prise constante et représentant 14% de la masse totale. Les différentes combinaisons en granulats et poudre de marbre sont prises respectivement : (86/0), (0/86), (70/16), (16/70), (56/30), (30/56), (43/43). Les résultats obtenus des échantillons sollicités en flexion 3-points statique avec une vitesse de 3 mm/min ont montré que le composite (16/70) présente les meilleures propriétés mécaniques. Les essais de fatigue cyclique sont menés en contrôle-déplacement avec une forme d'onde sinusoïdale d'une fréquence de 1 Hz et pour différents niveaux de chargement r . Les essais de fatigue permettent de tracer l'évolution de la perte de charge (F/F_0) en fonction du nombre de cycle (N). Les boucles d'hystérésis des différents niveaux de chargement sont aussi identifiées en fonction du nombre de cycle ce qui conduit à l'évaluation de l'énergie dissipée E_d en fonction du nombre de cycle et du niveau de chargement r .

CM-07-317

Influence d'un pré-écrouissage monotone sur le comportement cyclique de matériaux présentant diverses énergies de faute d'empilement

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-317

G. Marnier, C. Keller, L. Taleb.

Groupe de Physique des Matériaux, INSA Rouen, Université de Rouen, CNRS UMR 6634 - St. Etienne Du Rouvray (France).

Les critères de fatigue, basés sur l'exploitation des courbes de Wöhler ou encore la règle de Miner [1], s'avèrent parfois inexacts. Des cas de ruines prématurées ont par exemple été observés sur les tuyaux constitutifs de circuits primaires de centrales nucléaires [2]. L'une des explications à ces phénomènes peut être liée à l'existence d'effets d'histoire de chargement [3].

Il a été montré que la courbe d'écrouissage cyclique d'un matériau n'est pas nécessairement unique [4] et qu'il peut donc exister une mémoire du pré-chargement. Ainsi, la réponse d'un matériau à une sollicitation cyclique peut varier suivant l'histoire vécue par celui-ci (pré-déformation, variations de trajet de chargement ou de température). Sous certaines conditions de chargement, cet effet mémoire se manifeste par un adoucissement incomplet du matériau pré-chargé par rapport au matériau vierge. La mise en place de structures de dislocations, résultantes de l'histoire antérieure et différentes de celles normalement établies lors du cyclage, pourrait être à l'origine de l'adoucissement incomplet du matériau [5].

Les travaux engagés sur ce thème visent à étudier l'influence d'un pré-écrouissage monotone de traction sur le comportement cyclique de matériaux présentant différentes énergies de fautes d'empilement et par conséquent des mécanismes de glissements de dislocations différents. Les matériaux choisis pour cette étude, un Cuivre pur (glissement dévié aisé), un alliage de Nickel-Chrome (glissement majoritairement planaire), et un acier austénitique inoxydable de type 316L (caractère mixte), seront étudiés pour différents niveaux de pré-écrouissage. Les résultats des essais mécaniques seront discutés en termes d'évolution des contraintes internes et effectives en lien avec les structures de dislocations formées pendant la phase de pré-écrouissage. Il sera ainsi possible d'étudier la persistance des structures de dislocations mises en place lors du pré-écrouissage au cours de sollicitations cycliques à différentes amplitudes de déformation imposée et de corréler ces évolutions avec l'existence ou non de l'effet mémoire.

- [1] Miner M.A., J. of Applied Mecha. 67 (A159-A164), 1945
- [2] Blondet E., Faidy C., 10th Intern. Conf. on Nuclear Engineering, Vol.1, 2002
- [3] Belattar A., PhD Thesis INSA de Rouen, 2013
- [4] Feltner C.E., Laird C.,Acta Met. Vol.15, (10) (p.1621), 1967
- [5] Taheri S., Hauet A., Taleb L., C. Kpodekon, Int. J. of Plast. Vol.15, (10) (p.1981), 2011

CM-07-326

Microfissuration induite par la viscoplasticité dans les céramiques nucléaires

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-326

B. Michel, T. Helfer, J. Soulacroix, J. Sercombe, M. Salvo.

CEA/DEC - Saint Paul Lez Durance (France).

Un des enjeux des études matériaux sur le combustible nucléaire concerne l'intégrité mécanique de la pastille afin de comprendre le lien entre l'endommagement à l'échelle microstructurale et le relâchement des produits de fission gazeux ou la dégradation du combustible en situation accidentelle. La question posée dans ces travaux porte sur l'origine de la micro-fissuration observée expérimentalement pour des conditions de sollicitations mécaniques induisant des contraintes macroscopiques de compression. L'analyse et les résultats proposés s'appuient sur une simulation numérique par éléments finis à l'échelle de l'agrégat polycristallin. Cette simulation permet une description statistique réaliste pour les principales caractéristiques de la microstructure (forme, taille et orientation des grains). Dans le domaine de sollicitation analysé la déformation inélastique de l'UO₂ est principalement liée aux mouvements des dislocations. Le modèle de plasticité cristalline utilisé prend en comptes les systèmes de glissement de la structure fluorine et est validé à partir de résultats expérimentaux sur mono-cristaux. Concernant la microfissuration une approche couplée comportement endommagement est utilisée suivant la méthodologie développée dans la référence [\[\[i\]\]](#).

Dans une première étape, les champs de contraintes microscopiques sont analysés pour expliquer l'amorçage de microfissures. La simulation permet de conclure que l'écroutissage intergranulaire, liés à l'anisotropie élastique et viscoplastique des grains [\[\[ii\]\]](#), induit des contraintes internes de traction supérieures au seuil de rupture de l'UO₂. Une étude de sensibilité à la vitesse de sollicitation permet une comparaison avec les tendances observées expérimentalement.

Une deuxième phase en cours consiste à simuler la propagation des micro-fissures en couplant le modèle de plasticité cristalline avec une loi d'endommagement volumique basée sur un critère de rupture dans l'espace des contraintes principales. Ces résultats pourront être validés par les observations expérimentales en terme de surface rompue et contribueront aux travaux actuels sur la fragmentation du combustible en situation accidentelle

[i] B. Michel, "3D fuel cracking modelling in pellet cladding mechanical interaction", EFM 75 (2008) 3581–3598.

[ii] J. Soulacroix "Approche multi-échelle de l'hétérogénéité de déformation du dioxyde d'uranium", CSMA, 2013

CM-07-327

Cellular materials made of stacked tubes: manufacturing process and material constitutive law under high rate loading conditions

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-327

G. Portemont ¹, C. Davoine ², B. Langrand ¹, V. Marcadon ², E. Deletombe ¹.

¹Onéra - The French Aerospace Lab - Lille (France), ²Onéra - The French Aerospace Lab - Chatillon (France).

Cellular materials are very promising as lightweight aeronautical materials thanks to interesting mechanical properties in terms of impact resistance. However, because of the processing routes and heat treatments used in the production steps, the material within the cell walls may behave differently from the bulk, and therefore the in situ mechanical properties are often unknown. The presented works aimed at investigating the link that exists between the processing of cellular architectures and the mechanical properties of their constitutive material. The studied cellular material is an Inconel 600® tube stacking brazed using a nickel-phosphorus alloy (Fig.1). In order to discuss the influence of the stacking process on the mechanical properties of its constitutive material, uniaxial tensile tests were performed at various strain rates on single tubular specimens for three different materials configurations. The first one was made of base metal material (Inco600BM), the second one was affected by the brazing heat treatment (Inco600HT), and the latest was submitted to the NiP layer deposition then followed by the brazing heat treatment (Inco600NiP). The different material configurations were characterised from quasi-static to dynamic loads and electron back-scattered diffraction analyses (EBSD) was performed.

A specific device had to be specifically developed for high strain rate testing of the tube specimens by using a hydraulic jack. It allows to properly clamp the specimen all around its section and to impose a uniaxial tensile loading at a given strain rate. Strain rate effects are measured for the hardening law of the Inco600 base material. The heat treatment acts as a recovery treatment on the plastic properties of the tube material, and eliminates viscous effects. EBSD post-mortem analyses of the tensile specimens show a strong texture, resulting from the tensile loading. A quite homogeneous intragranular misorientation is observed inside the grains, reflecting large plastic deformations. The parameters of a standard material hardening models have been identified for all material configurations (Fig.2). Future works will address the

experimental characterisation and the finite-element modelling of the mechanical behaviour of the cellular material as a whole.

CM-07-328

Un modèle thermo-visco-élastique pour les composites à matrices organiques sur une large gamme de vitesses de déformation et de températures

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-328

J. Berthe ¹, E. Deletombe ¹, M. Brieu ².

¹ONERA - The French Aerospace Lab - Lille (France), ²Ecole Centrale de Lille - Lille (France).

L'évolution de la réglementation environnementale entraîne une utilisation de plus en plus massive des matériaux composites à matrices organiques afin d'alléger les structures. Au cours du cycle de vie d'un avion, les éléments structuraux sont soumis à divers types de chargements mécaniques et thermiques. Le comportement de ces matériaux étant dépendant de la vitesse de sollicitation et de la température [1], il est nécessaire de tenir compte lors de l'optimisation de ces structures de ces dépendances afin de tendre vers la structure optimale. Afin de simplifier la prise en compte de chargements allant des basses aux hautes vitesses, ainsi que les variations de la température, un modèle thermo-visco-élastique est proposé et validé dans cette étude sur une large gamme de vitesses de sollicitations et de températures.

Ce modèle est basé sur une description spectrale des mécanismes visqueux à l'échelle mésoscopique et est connu pour être représentatif du comportement d'un stratifié sur une large gamme de vitesses de déformations [2]. L'extension de ce modèle sur une large gamme de températures repose sur la prise en compte de l'équivalence temps-température. Dans un premier temps, une caractérisation expérimentale de la dépendance à la température pour différentes vitesses de sollicitations sur des essais de traction dynamique est réalisée. Ces résultats sont complétés par la mise en évidence de l'équivalence temps-température à l'aide d'essais DMA. Ensuite, une analyse fine de ces essais est proposée afin d'extraire une loi permettant la description de l'équivalence temps-température. Cette loi est introduite dans le modèle au niveau de la description spectrale des mécanismes visqueux, conduisant à une description 3D de ce spectre. Le modèle proposé est identifié à l'aide d'essais dynamiques réalisés à l'ambiante et à différentes températures. Les résultats de cette identification démontrent que le modèle proposé dans cette étude est représentatif sur une large gamme de vitesses de déformation (10^{-5} s^{-1} à 100 s^{-1}) et sur une large gamme de températures, comprises entre -100°C à 25°C .

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient la DGA (Ministère de la Défense) pour le financement de ces travaux.

REFERENCES

- [1] D. Delsart, ONERA RT 99/52 DMSE/Y; 1999.
- [2] J. Berthe et al., Strain, 2013, 49, 257-266.

CM-07-331

Identification de critères d'amorçage de macro-fissure par la méthode de corrélation d'images

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-331

G. Portemont, B. Langrand.

Onéra - The French Aerospace Lab - Lille (France).

La Mécanique des Milieux Continus permet de décrire le comportement des matériaux depuis les transformations élastiques, jusqu'à l'amorçage de macro-fissure. Ce phénomène d'amorçage peut être traduit de façon phénoménologique par divers approches qui sont fondées sur un critère tel une déformation plastique (ou une contrainte) ultime, un endommagement critique, une énergie, etc. Cet article présente les recherches menées dans ce cadre pour une caractérisation expérimentale de ce type de critère d'amorçage, mais fondée d'une part sur l'exploitation de champ de déformation obtenus par mesure optique et d'autre part sur l'analyse de la triaxialité des contraintes et le paramètre de Lode à l'aide un couplage entre la mesure des tenseurs de déformation et un algorithme de plasticité à retour radial.

Des essais de traction sont réalisés sur des éprouvettes plates équipées ou non d'une entaille mécanique et la vitesse de déplacement appliquée à l'échantillon quasi-statique ou dynamique. Le champ de déformation est mesuré à partir de techniques de corrélation d'images numériques et d'un mouchetis noir/blanc déposé sur les éprouvettes. Préalablement, des études ont été réalisées pour analyser l'influence de paramètres de la méthode de mesure, telle la taille du mouchetis, la taille de la zone d'intérêt, pour évaluer le bruit et l'incertitude de la mesure.

Les champs de déformations mesurées sont analysés jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Les champs de contraintes sont alors déterminés à partir des cartographies des champs de déformations mesurés grâce à un algorithme à retour radial. Avec cette méthode, la triaxialité des contraintes et les déformations plastiques peuvent être analysées dans l'éprouvette en distribution de valeur locale ou en valeur moyenne sur le ligament de l'éprouvette par exemple. Les éprouvettes ayant été sollicitées à des vitesses de déformation quasi-statique et dynamique, la dépendance des critères de rupture à la vitesse de déformation peut ainsi être analysée directement. Les critères de rupture en déformation plastique ou en contrainte peuvent alors être caractérisés directement à partir de données expérimentales mesurées ou 'reconstruites' sans passer par une phase de modélisation EF. L'intérêt de cette méthode est de rendre également possible la comparaison des critères de rupture analysés en valeur soit locale

ou moyennée. D'autres développements en cours visent à introduire des modèles de comportement et d'endommagement couplés.

CM-07-340

Compression de micro-piliers pour caractériser le comportement mécanique de la couche nanocristalline induite par SMAT dans un acier 316L

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-340

Z. Sun ¹, D. Restraint ¹, B. Guelorget ¹, L. Waltz ².

¹ICD, P2MN, LASMIS, Université de Technologie de Troyes (UTT), UMR 6281, CNRS - Troyes (France), ²LMGC, Université Montpellier II, UMR 5508, CNRS - Montpellier (France).

Le procédé SMAT (Surface Mechanical Attrition Treatment) est une technique de traitement de surface par déformation plastique sévère qui peut générer une couche superficielle nanocristalline, sans modifier l'état microstructural du matériau à cœur. Grâce à l'introduction de cette couche nanocristalline, le SMAT permet au matériau traité de mieux résister à l'usure, à la corrosion et à la fissuration par fatigue. La caractérisation du comportement mécanique de cette couche nanocristalline s'avère difficile, compte tenu de sa très faible épaisseur (quelques dizaines de micromètres). Le développement récent de la technique de compression de micro-piliers offre une nouvelle voie pour étudier le comportement mécanique de cette couche nanocristalline.

Des micro-piliers de quelques micromètres de diamètres et d'une dizaine de micromètres de hauteur ont été usinés à l'aide de la technique par faisceau d'ions focalisé (FIB) dans des échantillons en acier inoxydable traités par SMAT. Ces micro-piliers ont ensuite été déformés à l'aide d'un indenteur plat monté sur un nano-indenteur afin de reproduire l'essai de compression standard à l'échelle micrométrique. Des courbes force-déplacement ont pu ainsi être obtenues pour les différents micro-piliers déformés. Des simulations numériques par éléments finis de l'essai de compression uniaxiale de micro-piliers ont été réalisées pour caler les paramètres d'un modèle de loi de comportement de la couche nanocristalline. La géométrie des micro-piliers après déformation plastique a été examinée à une échelle fine à l'aide d'un MEB FEG afin d'analyser les mécanismes de déformation. Les résultats ainsi obtenus sont confrontés aux résultats macro et mésoscopiques obtenus préalablement sur l'acier inoxydable SMATé.

CM-07-354

Textures de compression à chaud dans les alliages métalliques cubiques centrés

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-354

F. Montheillet ¹, D. Piot ¹, S. Primig ², J. Favre ³.

¹Ecole des Mines (SMS), Laboratoire Georges Friedel - Saint-Etienne (France), ²University of Leoben, Christian Doppler Laboratory for the Early Stages of Precipitation - Leoben (Autriche), ³ENSAM, LEM3 - Metz (France).

Des essais de compression uniaxiale (axisymétrique) à chaud ont été effectués sur un alliage de titane dans le domaine bêta et un acier inoxydable ferritique, et comparés à des résultats analogues obtenus auparavant sur un molybdène fritté. La contrainte d'écoulement ne varie en général que faiblement avec la déformation dans le domaine typique de l'essai de compression (déformation < 1). De même la microstructure ne présente que de faibles changements très progressifs, associés au phénomène de recristallisation dynamique continue caractéristique de ces matériaux cubiques centrés à forte énergie de défaut d'empilement, d'autant plus que la taille initiale des grains est élevée.

En revanche, des évolutions significatives de la texture cristallographique ont été mises en évidence par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD). Dans les deux premiers matériaux, le développement des fibres <111> et <100> d'axes parallèles à la direction de compression est observé. Les résultats analogues obtenus sur le molybdène montrent que la première croît plus rapidement que la seconde aux faibles déformations, alors que pour une déformation de 1 la fibre <100> devient largement dominante. La comparaison des textures des trois matériaux à déformation fixée voisine de 1 montre que cette tendance est d'autant plus forte que la contrainte d'écoulement, et donc le paramètre de Zener-Hollomon, est plus faible.

La formation des fibres <111> et <100> est bien reproduite par la mécanique des polycristaux. Pour expliquer la prédominance de la seconde aux grandes déformations à chaud, on avance généralement l'hypothèse que les grains <100>, moins écrouis que les grains <111>, croissent au détriment de ces derniers au cours de la déformation. Cet effet est d'autant plus sensible que la vitesse de déformation est plus faible (temps de migration plus long) et la température plus élevée (mobilité des joints plus grande). Un modèle simple est proposé pour rendre compte de ce phénomène. Il permet d'estimer la vitesse de migration des joints. Enfin, les distributions des désorientations typiques des alliages cubiques centrés déformés en compression à chaud comportent un maximum autour de 55°, qui s'explique bien par la juxtaposition des deux fibres <111> et <100>.

AF-07-396

Modélisation micromécanique du comportement plastique d'aciers au cours d'une transformation de phase diffusive

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-396

T. Otsuka ¹, R. Brenner ², B. Bacroix ³.

¹Nippon Steel and Sumitomo Metal Corporation - Futtsu, Chiba (Japon), ²Sorbonne Universités, UPMC, CNRS, Institut Jean Le Rond d'Alembert, UMR 7190 - Paris (France), ³Université Paris Nord, CNRS, Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, UPR 3407 - Paris (France).

Ce travail porte sur l'étude du phénomène de plasticité de transformation dans les aciers à l'aide d'une approche micromécanique. Nous considérons la transformation diffusive de la phase auténitique (structure cubique à faces centrées) en phase ferritique (structure cubique centrée) qui implique une variation de volume. Un modèle d'homogénéisation numérique utilisant la méthode FFT (Fast Fourier Transform) est mis en oeuvre dans le contexte de la plasticité cristalline couplée avec la transformation de phase. Celle-ci est prise en compte de manière très simple via un terme lié à la variation volumique dans le champ de polarisation (problème de type thermoélastique). La microstructure polycristalline de l'austénite est modélisée par une mosaïque de Voronoï contenant une répartition aléatoire de germes ferritiques et la cinétique de transformation est supposée isotrope. Le schéma numérique a été confronté avec succès à un résultat théorique exact, pour une microstructure isotrope, et différents modèles analytiques approchés.

Ce modèle numérique permet d'aborder avec des moyens de calcul raisonnables des problèmes de grande taille (nombre de grains) avec une microstructure complexe. Des résultats illustratifs sont présentés sur l'influence de l'écoulement cinématique, de l'état de contraintes résiduelles et de la texture cristallographique de l'austénite sur la plasticité de transformation.

KN-07-403

Etude de la recouvrance viscoélastique d'une surface d'un polymère vitreux en fonction de sa microstructure.

07 - Comportements mécaniques

#KN-07-403

A. Rubin, D. Favier, C. Gauthier.

Institut Charles Sadron - Strasbourg (France).

L'objectif de cette étude est la compréhension des mécanismes physiques/mécaniques de surface pilotant la recouvrance d'un polymère préalablement soumis à une contrainte normale par indentation d'un contact sphérique. Dans beaucoup d'applications les polymères techniques sont soumis à des contacts statiques entraînant un fluage dans le contact. Il est donc intéressant de comprendre le lien entre la microstructure du système polymère et sa cinétique de recouvrance de surface en fonction d'une déformation imposée. Cette connaissance permettra dans un second temps de pouvoir adapter la microstructure du système polymère en vue d'un contrôle fin de la cinétique de recouvrance.

Pour réaliser cette étude, le premier point clé est la méthode de caractérisation expérimentale de la recouvrance. Notre équipe a développé un ensemble de dispositifs expérimentaux dédiés à l'étude des mécanismes physiques pilotant la mécanique du contact sur surfaces de polymères sans être modèle dépendant dans l'analyse. Un premier montage adapté aux polymères transparents permet la mesure de l'aire de contact réelle lors du fluage et du volume résiduel de l'empreinte lors de la recouvrance. Les travaux de thèse de T. Chatel [1] sur PMMA ont permis d'identifier les comportements viscoélastiques linéaires ou non en fonction de la déformation, de la température, du temps de fluage... L'apparition dans le contact d'une déformation permanente localisée bloquerait les écoulements lors de la phase de recouvrance. L'étape actuelle est d'étendre cette étude aux polymères non transparents ou aux nanocomposites avec un second montage où la mesure de la recouvrance de l'empreinte est obtenue par une technique de déflectométrie optique. L'introduction d'une microstructure particulière pilote la réponse en déformation du système polymère et la réponse viscoélastique. Cette étude présentera l'influence de la microstructure sur la viscoélasticité.

[1] T. Chatel et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 44 (2011) 375403.

AF-07-407

Mesure du cisaillement de couches phospholipides confinées : nouvelle approche expérimentale par Recouvrement de Fluorescence après Photoblanchiment Périodique (FRAPP).

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-407

L. Fu, A. Rubin, D. Favier, T. Charitat, C. Gauthier.

Institut Charles Sadron - Strasbourg (France).

Le frottement d'une aspérité sphérique rigide sur une surface polymère conduit à un glissement (réponse viscoélastique) ou à une rayure (réponse plastique). Sous ce contact deux zones distinctes coexistent : une couche interfaciale fortement cisailée dont l'épaisseur est communément estimée à une centaine de nanomètres ; un volume cohésif, lieu de dissipation de l'énergie, assimilé à une sphère de rayon similaire à la largeur du contact. Les mécanismes physiques/mécaniques en jeu dans la zone cohésive lors du cisaillement d'un polymère vitreux confiné sont désormais mieux compris [1,2]. Le rôle de la couche interfaciale confinée est plus complexe et jusqu'à présent les moyens expérimentaux n'ont pas permis d'avoir des informations fiables sur le comportement de ce film mince (10-100nm).

La question fondamentale est de savoir s'il est possible de déterminer expérimentalement le taux de cisaillement dans cette zone interfaciale qui contrôle le cisaillement moyen dans le contact. Pour y répondre nous avons réalisé un couplage expérimental entre :

- un nanotribomètre intégrant la vision in situ du contact qui pilote le confinement ;
- un montage de FRAPP (Fluorescence Recovery After Patterned Photobleaching) qui permet l'étude de la diffusion de molécules.

Nous étudions dans un premier temps un confinement modèle de films ultra-minces pour obtenir expérimentalement des informations sur cette zone interfaciale en fonction de l'épaisseur de la couche considérée. Ces mesures donneront des précisions sur l'aspect physique du confinement.

Les premiers résultats ont été obtenus sur des tricouches de phospholipides DSPC. Ces résultats mettent en évidence la bonne sensibilité du montage [3]. L'étape actuelle est de caractériser l'influence de la vitesse et de la pression de contact sur la réponse de la couche. Ce montage montre un intérêt pour l'analyse de la zone interfaciale en confinement.

[1] B. Briscoe, In: K. Friedrich, Composite materials series Vol 1, Ed K. Friedrich, Elsevier - Amsterdam 1986.

[2] C. Gauthier et al., Tribology International 2001 - 34, 469–479.

[3] J. Davoust, et al., EMBP Journal 1982 - 1, 1233-1238.

CM-07-411

Homogénéisation numérique par FFT pour le comportement thermoélastique

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-411

J.B. Gasnier ¹, A. Ambos ¹, F. Willot ¹, H. Trumel ², D. Jeulin ¹.

¹Centre de Morphologie Mathématique, Mines ParisTech, 35, rue Saint-Honoré, F-77000 FONTAINEBLEAU - Fontainebleau (France), ²CEA, DAM, Le Ripault, 37260 MONTS - Monts (France).

On s'intéresse au comportement thermomécanique de matériaux énergétiques à microstructure polycristalline aléatoire, à base de triamino-trinitrobenzène (TATB). Le comportement élastique du cristal de TATB est fortement anisotrope et la dilatation thermique du polycristal, qui doit générer d'importantes contraintes internes, est irréversible.

On représente la structure polycristalline par un modèle de pavage aléatoire de type Johnson-Mehl. Le modèle est optimisé pour reproduire la granulométrie mesurée sur des images MEB de grandes dimensions. Les joints de grains sont dans un premier temps supposés rigides et infiniment résistants et les orientations cristallographiques sont attribuées par tirage aléatoire.

La réponse thermoélastique linéaire du matériau est alors calculée à l'aide d'un outil d'homogénéisation numérique périodique par FFT, sur des images 3D de taille croissante. On montre que le volume élémentaire représentatif (VER) est plus petit pour les sollicitations thermiques que pour les sollicitations mécaniques. Par ailleurs, le comportement prédit par le calcul est plus rigide que pour le matériau réel.

Dans ce dernier, les grains sont jointoyés par une petite quantité de polymère servant de liant. On modifie alors le modèle de microstructure virtuelle en disposant des couches de quelques voxels entre les grains, dotés d'une rigidité plus faible que celle des grains. Ceci a pour effet d'adoucir les propriétés macroscopiques prédites, et de les rapprocher des valeurs mesurées.

L'étude des champs microscopiques calculés montre de très fortes fluctuations et la présence de forts gradients localisés aux joints de grains, ce qui suggère un mécanisme d'accommodation des contraintes internes par microfissuration intergranulaire. A court terme, les travaux se porteront d'une part sur l'amélioration du modèle de structure aléatoire, d'autre part sur l'étude détaillée des champs locaux. A plus long terme, les travaux se focaliseront sur l'aspect non linéaire de comportement, et en particulier sur les mécanismes de microfissuration.

CM-07-414

Comportement mécanique en compression de céramiques poreuses anisotropes élaborées par congélation orientée : relation microstructure et déformation.

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-414

D. Hautcoeur ¹, A. Leriche ², C. Baudin ³, M. Gonon ⁴, V. Lardot ¹, F. Cambier ¹.

¹Belgian Ceramic Research Centre (member of EMRA), Avenue Gouverneur Cornez, 4, B-7000 - Mons (Belgique), ²LMCPA – UVHC Pôle Universitaire de Maubeuge Boulevard Charles de Gaulle 59600 - Maubeuge (France), ³Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Kelsen, 5, E-28049 - Madrid (Espagne), ⁴Umons-FPMs- Pôle Matériaux – Service Science des matériaux, Rue de l'Épargne 56- B-7000 - Mons (Belgique).

Les céramiques poreuses présentent de nombreuses propriétés d'intérêt telle une densité relative peu élevée et une faible conductivité thermique ou une grande surface spécifique et perméabilisé, etc. Néanmoins, leur usage est limité par des faibles propriétés mécaniques (module d'élasticité, résistance à la compression ...) liées à la porosité.

Les techniques traditionnelles de mise en forme comme le réplica, la méthode sacrificielle, les mousses etc. permettent d'obtenir des poreux isotropes avec des porosités comprises en général entre 80% et 40%. Leur tenue mécanique s'en trouve diminuée de manière importante. Une technique émergente de congélation orientée ou « ice templating » pour des suspensions aqueuses, est étudiée depuis une dizaine d'années. Elle permet d'élaborer des matériaux avec des porosités similaires mais présentant une organisation anisotrope de la structure. 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.

L'étude mécanique est réalisée sur des échantillons poreux en alumine. Ils sont caractérisés par une microstructure de type lamellaire avec des pores de morphologie elliptique de dimensions comprises entre 28 et 47 μm pour le petit diamètre et 190 -300 μm pour le grand diamètre et d'un taux de porosité global variant de 40 à 62%, selon les paramètres de mise en forme. Le taux de porosité des parois céramiques a été déterminé, il est typiquement estimé entre 7 et 14%.

L'objectif de cette étude est d'établir le lien entre les caractéristiques microstructurales (taux de porosité, gradient de porosité, taille des pores ...) et le comportement mécanique (résistance à

la compression, déformation ...) du matériau céramique poreux à structure anisotrope. La résistance à la compression varie typiquement entre 6 MPa et 200 MPa et de 0,2 GPa à 25 GPa pour le module d'élasticité apparent. Des analyses de la structure avant et après compression ont permis d'établir une relation entre la déformation sous contrainte et le gradient de porosité observé par radiographie X le long de l'axe de congélation.

Nous remercions le FSE et la DGO6 du «Service public de Wallonie» pour leur soutien financier (numéro de subvention de ECV320600FDOO7F/1017208/ECOPOR).

AF-07-416

Comportement mécanique de nanostructures InP/Si

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-416

E. Le Bourhis ¹, K. Pantzas ¹, G. Patriarche ², A. Itawi ², G. Beaudoin ², I. Sagnes ², A. Talneau ², D. Troadec ³.

¹Université de Poitiers - Poitiers (France), ²CNRS-LPN - Marcoussis (France), ³IEMN - Villeneuve D'ascq (France).

Les réseaux de télécommunications requièrent des débits de transmission de plus en plus élevés pour faire face à l'explosion du volume de données transportées ces dernières années. La fabrication de composants hybrides qui combinent des éléments actifs, réalisés en matériaux III-V tels que l'InP, et de guides, passifs réalisés en Silicium, est une voie prometteuse pour atteindre ces débits. Les techniques habituelles de collage se servent de couches oxydes pour coller les III-V sur le Silicium. Cette couche pénalise le composant final car elle induit des pertes optiques, thermiques et électriques.

Le collage hétéroépitaxial permet le transfert direct de composants réalisés en III-V sur le Silicium, sans couche intermédiaire d'oxyde. Dans la présente étude (ANR P2N 2012 COHEDIO), l'adhésion de membranes InP transposées sur Silicium par cette nouvelle technique est étudiée par la combinaison de la nano-indentation et de la microscopie en transmission à balayage (STEM).

L'étude a été menée sur des membranes InP d'une épaisseur de 450nm, transférées sur substrat Silicium par collage hétéroépitaxial. Le détail du transfert des couches d'InP utilisées dans cette étude est donné dans [1]. Les membranes ont ensuite été soumises à des tests de charge dans un nano-indenteur NHT de CSEM équipé d'une pointe Berkovich en diamant. La charge maximale de test a été variée entre 5mN et 50mN [2]. Des lames qui traversent les zones d'indentation ont été ensuite préparées par FIB pour l'observation en STEM.

Sous une charge de 20mN, on observe un empilement de l'InP et un décollement local de la membrane de part et d'autre de la zone indentée (identifiée par l'empreinte de la pointe d'indentation). Ce décollement résulte de la rotation des plans dans l'InP observée au voisinage de la zone indentée, de 16° en moyenne pour une charge appliquée de 20mN. La géométrie et la longueur de la fissure à l'interface InP/Si permettent, en particulier, de calculer l'énergie d'adhésion de la membrane [3]. Les premiers résultats indiquent que l'énergie du joint est de l'ordre de 0.6 J/m², ce qui indique une bonne reconstruction de l'interface InP/Si.

[1] A. Talneau et al., Appl. Phys. Lett., 102, 212101, 2013.

[2] E. Le Bourhis, Glass mechanics and Technology, 2nde Ed., Wiley, Weinham, 2014.

[3] K. Pantzas et al., Appl. Phys. Lett., 103, 081901, 2013.

CM-07-460

Etude du comportement mécanique des matériaux granulaires ductiles par la méthode des éléments finis multi-particules

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-460

N. Abdelmoula, P. Doremus, D. Imbault, B. Harthong.

Laboratoire 3SR - Grenoble (France).

La métallurgie des poudres est un procédé courant pour la fabrication de pièces industrielles. Parmi les variantes à ce procédé, on s'intéresse plus particulièrement à la phase de compression à froid pendant laquelle certaines poudres (fer, cuivre) subissent des déformations plastiques de grandes amplitudes (variation de la densité relative de 45% à plus de 95%). Le comportement mécanique des poudres métalliques ductiles est classiquement appréhendé par la méthode des éléments finis qui requiert des lois de comportement macroscopiques aptes à reproduire au mieux les évolutions des déformations et contraintes suivant le milieu granulaire considéré et les histoires de chargement imposées.

A ce jour, le modèle macroscopique le plus couramment exploité est le modèle de Drucker-Prager Cap qui est basé sur les notions de surface de charge et de potentiel. Néanmoins, des campagnes de mesures expérimentales ont montré les faiblesses de ce modèle parce qu'il ne reproduit pas correctement l'évolution des efforts au cours de la densification du massif de poudre. Pour dépasser ces limitations, on s'intéresse à améliorer les lois de comportement phénoménologiques dédiées à la description du comportement des poudres métalliques ductiles dont la précision et l'applicabilité sont limitées par la difficulté de la caractérisation des surfaces de charge et les lois d'écoulement puisque la pratique des essais en laboratoire est restreinte à un nombre limité de chemins de chargement. Dans ce but, la méthode des éléments finis multi-particules (MEFMP), qui consiste à modéliser un assemblage de particules maillées en éléments finis interagissant par contact, peut être utilisée avantageusement. La mise en œuvre de cette méthode assure notamment la description précise des variations de formes des grains soumis à de grandes déformations élasto-plastiques. Cette méthode permet de mettre en place une approche multi-échelles très puissante, permettant de remonter au comportement du milieu granulaire à partir du comportement du grain. Grâce à la robustesse de cette méthode et à la flexibilité offerte par l'approche numérique, il est possible de caractériser très finement les mécanismes d'écrouissage à partir de l'évolution des surfaces de charge en fonction du chemin de chargement, ainsi que l'écoulement plastique, et d'obtenir alors une base de données riche en vue de la formulation d'un modèle de comportement élasto-plastique.

CM-07-461

Modélisation morphologique et propriétés de transport d'anodes poreuses issues de piles à combustibles

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-461

B. Abdallah, F. Willot, D. Jeulin.

CMM - Fontainebleau (France).

Dans ce travail, nous nous intéressons à la modélisation morphologique et au calcul des propriétés de transport d'anodes poreuses. Ce matériau composite à deux phases solides assure la perméabilité, le transport ionique et la conductivité électrique dans les couches actives de piles à combustible. Dans un premier temps, nous traitons des images obtenues par microscopie à balayage à partir d'échantillons imprégnés. Les trois phases en présence, dont la porosité, sont segmentées. Nous étudions la microstructure dans une zone centrale à l'aide d'outils morphologiques. Celle-ci est stationnaire, isotrope. De plus, nous montrons que le milieu à trois phases peut être représenté, de manière générale, par des combinaisons, en l'occurrence des intersections, de deux modèles aléatoires indépendants. Des modèles booléens sont identifiés pour chaque modèle à l'aide de mesures morphologiques par érosion linéaire. Un modèle aléatoire 3D à trois phases est simulé et calculé par optimisation sur les images du matériau réel. À l'aide de méthodes numériques par Fourier (Wiegmann, 2007; Willot et al, 2014), nous calculons les propriétés de transport du matériau : perméabilité (équation de Stokes), conductivité ionique et électrique effective. Dans un dernier temps, nous calculons les volumes élémentaires représentatifs associés aux cartes des flux d'ions et de courant électrique dans les phases solides ainsi que l'écoulement du fluide dans la porosité.

Remerciements : David Masson, Anthony Chesnaud, Alain Thorel (Mines ParisTech); Massimo Viviani, Francesco Perrozzì (CNR, Genève, Italie); Laurent Dessemond, Guillaume Constantin (INP Grenoble)
The research leading to the results presented has received funding from the European Union's Seventh Framework Programme (FP7 /

2007-2013) for the Fuel Cells and Hydrogen Joint Technology Initiative under grant agreement 303429.

CM-07-464

Influence de la chimie sur les processus thermiquement activés dans la déformation d'alliage de cuivre à grains ultrafins.

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-464

Y. Champion ¹, J. Bourgon ¹, X. Sauvage ².

¹ICMPE-CNRS - Thiais (France), ²GPM-CNRS - Saint-Etienne Du Rouvray (France).

Les micro-mécanismes de la plasticité dans les alliages à grains ultrafins sont contrôlés par des interactions dislocations-dislocations et dislocations-joints de grains. La plasticité est étudiée par l'analyse de l'évolution des grandeurs liées au processus de glissement aux joints thermiquement activé. Un modèle analytique a été proposé sur la base de l'évolution du volume d'activation avec la vitesse déformation [Y. Champion, Mater. Sci. Eng. A 560 (2013) 315-320]. Au-delà d'une vitesse de déformation de l'ordre de 10^{-3} s⁻¹, modèle et observations montrent une inversion de sensibilité à la vitesse de déformation : m augmente avec la vitesse, comme cela est observé par exemple pour les polymères vitreux. Les relations décrivant l'évolution du volume d'activation et de la sensibilité à la vitesse de déformation (m) mettent en valeur un paramètre qui rend compte la variation de mobilité atomique intergranulaire avec la densité de dislocations. Un changement de structure des joints de grains doit donc produire des effets notables sur la sensibilité à la vitesse de déformation. Les propriétés des joints de grains du cuivre ultra fin (taille de grains 120 nm) ont été modifiées par faible addition d'argent (0.4% atomique). Des nanopoudres dopées à l'argent sont prétraitées sous hydrogène pour réduire l'oxyde de surface, puis frittées par frittage flash (SPS). L'argent a été choisi pour son influence sur la mobilité dans les joints de grains et l'absence d'effet sur le comportement mécanique tant qu'il est en solution solide ($c < 0,1\%$ atomique). Les solutions solides et ségrégation aux joints de grains ont été évaluées par des observations en sonde atomique tomographique et microscopie électronique en transmission. Des échantillons de taille millimétrique ont été découpés pour effectuer des essais de traction dans la gamme de vitesse $5 \cdot 10^{-6}$ s⁻¹ à 10^{-1} s⁻¹. L'évolution des grandeurs du processus thermiquement activé est en accord avec le modèle. Cette première approche de l'influence de la chimie sur le comportement d'alliages à grains ultrafins suggère des voies d'optimisation vers la fonctionnalisation de matériaux en vue d'applications spécifiques, comme par exemple la combinaison de résistance mécanique et conductivité électrique élevées. Des effets qui doivent être améliorés, comme la dissipation thermique issue du travail mécanique au niveau des joints de grains et produisant un adoucissement seront également discutés.

CM-07-488

Utilisation réciproque des lois de mélange simples pour l'obtention des paramètres rhéologiques d'une des phases connaissant ceux de l'autre phase et du biphasé

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-488

D. Piot, M. Semblanet, F. Montheillet.

ENSMSE - St Etienne (France).

En général dans les agrégats biphasés, le comportement mécanique des deux constituants est supposé connu, et les divers modèles de lois de mélange se donnent pour objectif de déterminer les paramètres rhéologiques de l'agrégat. En pratique, on se trouve fréquemment confronté à un problème qui peut être qualifié de réciproque : le comportement de l'agrégat, ainsi que celui de l'un des deux constituants étant connus, il s'agit d'évaluer celui du second constituant. C'est par exemple le cas des alliages biphasés de titane qui atteignent rapidement leur équilibre thermodynamique, et pour lesquels seuls sont accessibles à l'expérience le comportement de la phase β dans le domaine monophasé (au-dessus du *transus*), et celui de l'agrégat biphasé $\alpha + \beta$ (au-dessous de celui-ci). Il est alors possible d'obtenir par extrapolation vers les températures inférieures le comportement de β dans le domaine biphasé et d'en déduire celui de la phase α en utilisant une loi de mélange simple.

Dans la présente étude, nous appliquons de manière réciproque les lois de mélange statique, de Taylor et isoW à un alliage de titane β -métastable en supposant que les deux phases α et β ont un comportement viscoplastique avec la même sensibilité m de la contrainte d'écoulement à la vitesse de déformation, et donc également le mélange avec une localisation - homogénéisation linéaire. Nous connaissons les courbes $\sigma - \dot{\epsilon}$ du mélange et de la phase β , les consistances k du mélange et k_β de la phase β , ainsi que la fraction volumique f_β , et nous cherchons la consistance k_α de la phase α ainsi que sa vitesse de déformation $\dot{\epsilon}_\alpha$. Nous considérons le cas, comme dans le titane aux hautes températures, où $k_\beta < k < k_\alpha$ et $\dot{\epsilon}_\alpha < \dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_\beta$. L'hypothèse de Taylor donne une estimation *par défaut* de la consistance de la phase α tandis que l'hypothèse statique conduit à une estimation *par excès*. Les incertitudes induites, d'une part par les écarts entre le comportement réel du matériau et le modèle rhéologique en simple loi puissance, d'autre part par l'extrapolation du comportement de la phase β en dessous du *transus*, sont comparées à la distance entre les deux bornes provenant des simplifications de la transition d'échelles. Les variantes isoW fournissent des estimations évidemment situées entre les deux bornes précédentes.

CM-07-513

Modélisation des matériaux à particules hautement déformables

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-513

S. Nezamabadi ¹, F. Radjaï ¹, J. Averseng ¹, J.Y. Delenne ².

¹LMGC - Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ²IATE, INRA-CIRAD-Montpellier, Supagro - Université Montpellier 2 - Montpellier (France).

Les matériaux à particules hautement déformables intéressent de nombreux domaines tels que les cosmétiques, la chimie, la pharmacie, l'agroalimentaire... Il peut s'agir par exemple de pâtes colloïdales, de vésicules, de microgels ou de suspensions. Ces matériaux sont composés de particules élémentaires individuelles qui peuvent subir de grandes déformations sans rupture. À cet égard, ils diffèrent des matériaux à particules rigides dont le comportement plastique est essentiellement dicté par leur réarrangement. Dans le cas des particules molles l'adaptation de leur forme sous chargement favorise un meilleur remplissage de l'espace et modifie leurs propriétés d'assemblage. La compaction, le comportement en cisaillement et les propriétés de textures complexes des assemblages de particules molles au-delà de l'état "jamming" restent peu explorés à ce jour en raison de l'absence d'outils numériques et expérimentaux appropriés.

La méthode aux éléments discrets (DEM) est largement utilisée pour la modélisation des assemblages de particules en raison de sa capacité à prendre en compte leur distribution de taille, les propriétés physiques de contact et de frottement ainsi que des conditions complexes de chargement. Cependant, la DEM n'est pas adaptée à la simulation d'un comportement réaliste à l'échelle sub-particulaire, notamment en grandes déformations. Pour modéliser les propriétés mécaniques de particules molles ainsi que leurs interactions mutuelles, une nouvelle méthodologie est proposée. Cette méthodologie est basée sur une formulation implicite de la Méthode des Points Matériels (MPM) couplée avec la méthode de Dynamique des Contacts (CD). Dans cette approche, chaque particule est discrétisée en un ensemble de points matériels. À chaque pas de temps, l'information portée par ces points est projetée sur un maillage sous-jacent, permettant de résoudre les équations du mouvement. Cette solution est ensuite utilisée pour mettre à jour les informations associées aux points matériels. La formulation implicite permet une stabilité numérique inconditionnelle ainsi qu'un couplage efficace avec la résolution des contacts et du frottement. Un point important consiste à déterminer les variables entrant en jeu dans le calcul des contacts en même temps que celles associées au comportement volumique. Enfin, dans le cas d'assemblages 2D, on présentera une analyse détaillée du processus de compaction ainsi que l'impact du frottement sur l'évolution de la compacité.

AF-07-530

EFFECTS OF HEAT TREATMENT AND THERMO-CHEMICAL ON DIELECTRIC AND MECHANICAL BEHAVIOUR OF GLASS

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-530

I. Aouabed.

Doctorant - Sétif (Algérie).

summary

It is known that the condition of the highly modified material is indented in the vicinity of the cavity with the presence of plastic in the cavity area . Contact between the zone of plastic deformation and the elastic matrix constitutes a state of residual stress, in particular to the material surface . The stress field in the vicinity of an indentation is biaxial . They are voltage and in the tangential direction of compression in the radial direction . The tensile stress acting on the radial cracks as a propagation energy . These constraints are important to characterize. Their relaxation is essential to achieve consistent measures of toughness and subcritical propagation parameters .

In this study, we examined the state of residual stresses around a Vickers indentation in the glass case . We focused work on the influence of thermal and thermochemical treatments on the constraints and cracks generated by indentation.

We used the direct technique for measurement of radial cracks indentation . As against , residual indentation constraints were determined by photoelasticity . It appears that these residual stresses are relaxed as the radial cracks propagate over time (propagation under review) . Bending tests 4 points were conducted on samples and samples indented indented and treated. It was found that the residual stresses have a great influence on the results.

AF-07-537

Méthode de figeage découpage dans l'analyse expérimentale des contraintes

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-537

A. Bilek.

Enseignant - Tizi-Ouzou (Algérie).

L'analyse expérimentale des champs de contraintes développées dans les pièces mécaniques est très importante pour les concepteurs de machines. Dans les transmissions de couple ou de puissance plusieurs pièces mécaniques peuvent entrer en contact. Il est donc très important de connaître les contraintes et les déformations au voisinage et dans les zones de contact pour un bon dimensionnement des différents éléments.

Lorsque deux surfaces sont mises en contact, des sollicitations mécaniques sont imposées aux massifs et peuvent donner lieu à des dégradations. Afin d'évaluer l'usure ou plus précisément les dégradations telles que la formation des débris, l'amorçage et la propagation de fissure, il est important d'évaluer le type et l'amplitude des sollicitations mécaniques imposées.

C'est dans cette optique que le travail de recherche de l'impétrant trouve son intérêt.

La méthode de figeage découpage mécanique en photoélasticité tridimensionnelle a été utilisée pour déterminer les contraintes développées dans un cylindre birefringent sollicité par un effort de compression appliqué via un cylindre en acier. Les contraintes ont été déterminées dans différentes sections le long de l'axe du cylindre, particulièrement au voisinage de la surface de contact.

Les franges photoélastiques isochromes et isoclines ont été exploitées pour analyser les contraintes. Les zones de concentration des contraintes ont été bien déterminées. Les valeurs des contraintes de cisaillements ont été obtenues dans des zones bien choisies.

La méthode des éléments finis a été utilisée pour analyser les contraintes développées dans le cylindre. Les franges photoélastiques simulées et les valeurs des contraintes de cisaillement obtenues numériquement ont permis de faire une comparaison avec les résultats expérimentaux pour validation.

CM-07-558

Méthode d'Eigenerosion : mise en œuvre et extension aux matériaux hétérogènes. Application à la fissuration de matériaux cimentaires.

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-558

L. Bichet ¹, F. Dubois ¹, Y. Monerie ¹, C. Pelissou ², F. Perales ².

¹LMGC - Montpellier (France), ²IRSN - Saint-Paul-Lez-Durance (France).

Sur la base de l'approche variationnelle de la rupture de Francfort et Marigo [1], Pandolfi et Ortiz [2] ont proposé une modélisation de la propagation de fissures respectant le critère de Griffith. Cette méthode, appelée Eigenerosion, s'apparente à une méthode « killing element » avec un critère énergétique.

Les travaux proposés ici portent d'une part sur la mise en œuvre de la méthode et d'autre part sur son extension à la dynamique et aux matériaux hétérogènes.

Après avoir optimisé les estimateurs énergétiques, l'analyse des études paramétriques appliquées aux différents modes de propagation de fissures permet une compréhension fine de la méthode. En particulier, le calcul de l'incrément de fissure (basé sur un epsilon-voisinage) et l'influence du maillage (topologie et taille) sont étudiés. L'indépendance au maillage de la méthode ainsi que son faible coût de calcul -de l'ordre d'un calcul Éléments Finis sans rupture- sont mis en évidence. De plus, une méthodologie pour l'utilisation de la méthode et son application aux cas dynamiques sont proposées. Enfin, une extension aux matériaux hétérogènes est développée et appliquée à la fissuration de matériaux cimentaires (2D et 3D).

Tous les résultats obtenus sont cohérents avec la littérature.

[1] G.A. Francfort and J.-J. Marigo : Revisiting brittle fracture as an energy minimization problem. J. Mech. Phys. Solids, 1998 ; 46 : 1319-1342.

[2] A. Pandolfi and M. Ortiz : An eigeneration approach to brittle fracture. *Int. J. Numer. Meth. Engng* 2012 ; 92 : 694-714.

CM-07-584

Identification de modèles thermo-mécaniques de zones cohésives par approche inverse

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-584

T. Madani ¹, Y. Monerie ¹, S. Pagano ², C. Pélissou ³, B. Wattrisse ¹.

¹LMGC - Montpellier (France), ²CNRS - Montpellier (France), ³IRSN - Montpellier (France).

Durant leur vie en réacteur, les gaines de combustible nucléaire composé d'alliage à base de zirconium subissent d'importantes modifications de microstructure et passent progressivement d'un alliage monophasé métallique à un matériau fortement hétérogène. La prédiction de la tenue mécanique de telles microstructures complexes nécessite une modélisation fine des mécanismes d'endommagement locaux (inter et intraphases).

Au travers d'un modèle surfacique de traction-séparation, les approches numériques par zones cohésives permettent de rendre compte de ces mécanismes depuis l'amorçage des microfissures jusqu'à la rupture totale du matériau.

Le présent travail consiste à étendre l'approche récemment proposée par [1,2] pour identifier les lois cohésives représentatives de composites à matrice métallique et à inclusions fragiles.

Pour traiter ces applications à champs mécaniques hétérogènes et afin de construire des bilans d'énergie pertinents de l'initiation jusqu'à la rupture effective, les champs locaux de contraintes doivent être estimés en complément des champs cinématiques usuels. On propose ici d'estimer ces champs par une méthode d'identification utilisant les données cinématiques et thermiques issues de l'imagerie. La méthode proposée se base sur la minimisation d'une fonctionnelle de type « Erreur en Relation de Comportement » [3] dépendant de deux familles de paramètres : le champ de contraintes et les propriétés mécanique du matériau (élasticité, plasticité, endommagement).

La procédure d'identification a été validée en élasticité sur des géométries et des discrétisations quelconques . La méthode est actuellement en cours d'extension à la plasticité endommageable et à la prise en compte de quantités énergétiques de nature calorimétrique (sources de chaleur).

[1] V. RICHEFEU et al, Towards local identification of cohesive zone models using digital image correlation, European Journal of Mechanics - A/Solids 34 (2012) 38-51.

[2] S. WEN, Identification expérimentale de modèles de zones cohésives à partir de techniques d'imagerie thermomécanique, Thèse Université Montpellier 2, 2012.

[3] F. LATOURTE et al, Elastoplastic behavior identification for heterogeneous loadings and materials, Experimental Mechanics 48 (2008) 435-449

AF-07-594

Influence de l'expansion du trou sur le comportement mécanique des plaques trouées en Al 2024-T3

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-594

A. Boukhoulda, A. El Hennani.

laboratoire de recherche mécanique des structures et des solides - Sidi Bel Abbès (Algérie).

L'objet du dimensionnement des structures est généralement de faire en sorte que celles-ci résistent à leur chargement de service aussi longtemps que possible. Malheureusement, il arrive parfois des accidents provoqués par la ruine de ces structures bien que celles-ci aient été dimensionnées correctement du point de vue du chargement de service. Cette ruine peut se traduire tragiquement par la rupture brutale de la structure

Les ingénieurs ont commencé à s'intéresser à ce phénomène dès le début du XIX^e siècle suite à des accidents ayant provoqué la mort de nombreuses personnes. Historiquement, deux domaines ont fait l'objet d'une attention particulière : les transports maritimes et ferroviaires

Parmi les méthodes utilisées pour ralentir ou stopper une fissure, la méthode du perçage suivi d'une expansion à froid donne des résultats satisfaisants. La diminution de l'acuité d'entaille associée à l'introduction de contraintes résiduelles de compression conduit à une durée de vie résiduelle pouvant être équivalente voire supérieure à celle de la structure initiale. La surcharge qui génère, sans modifier la géométrie, à l'extrémité du trou ou de la fissure des contraintes résiduelles de compression est également largement utilisée.

Les paramètres influant sur la distribution des contraintes résiduelles sont le diamètre, le degré d'expansion et la géométrie de la structure. Des travaux dans ce sens ont montré la sensibilité au degré d'expansion. Dans ce travail nous étudions numériquement l'influence des paramètres : géométrie, propriétés du matériau et le degré d'expansion du trou sur les contraintes résiduelles et sur la zone plastifiée.

CM-07-601

Approche multi-échelle du comportement cyclique et de la durée de vie en fatigue du tantale

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-601

D. Colas ¹, S. Forest ², M. Mazière ², E. Finot ³, S. Flouriot ⁴, T. Paris ⁴.

¹Centre des matériaux - Mines ParisTech - Evry (France), ²Centre des Matériaux - Mines ParisTech - Evry (France), ³Université de Bourgogne - Dijon (France), ⁴CEA - Is-Sur-Tille (France).

Les matériaux métalliques à structure cubique centrée ont la particularité de présenter un mode d'endommagement en fatigue dépendant de la vitesse de déformation et de la température. En effet, l'activation thermique influence le mode de déformation plastique et par conséquent le mécanisme d'amorçage de fissure dans ce type de matériau. Pour une température d'essai plus faible que la température de début de palier athermique, le mode est intergranulaire, tandis qu'il est transgranulaire sur le palier athermique [1]. Le tantale est donc un matériau d'intérêt pour l'étude de ces différents mécanismes d'endommagement en fatigue.

Le travail présenté ici s'attache à étudier le comportement cyclique et les modes d'amorçages en fatigue du tantale. Une approche multi-échelles a été adoptée. Des caractérisations par mesures de champs locaux ont pu être réalisées lors d'un essai cyclique jusqu'au stade d'amorçage de fissures. Ces mesures permettent de quantifier l'hétérogénéité de déformation. Une modélisation polycristalline a été menée en parallèle. La modélisation a été réalisée sur des agrégats polycristallins utilisant des conditions de surface libre. Ce type de modélisation permet d'évaluer l'hétérogénéité de déformation à la surface et de montrer une activité plastique plus importante en surface qu'au centre de l'agrégat. Ces calculs ont permis de mettre en évidence un phénomène de rochet à l'échelle locale.

Enfin un critère de fatigue basé sur l'incrément de déformation plastique est proposé. Une confrontation a pu être faite entre les estimations de durée de vie et les résultats expérimentaux.

[1] « Aspects microstructuraux de la déformation cyclique dans les métaux et alliages C.C. et C.F.C, II : Saturation cyclique et localisation de la déformation » T.Magnin & al., Revues Phys. Appl. 19 (1984) pp 483-502.

CM-07-625

Effet de la diffusion de l'oxygène sur le comportement mécanique du Ti50A (Titane pur ASTM grade 2)

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-625

J. Baillieux ¹, D. Poquillon ¹, B. Malard ¹, C. Archambeau ², P. Emile ².

¹Université de Toulouse, CIRIMAT, INP-ENSIACET, 4 allée Emile Monso - BP 44362 - 31030 - Toulouse (France), ²AIRBUS, 316 route de Bayonne 31060 - Toulouse (France).

La bonne rigidité spécifique des alliages de titane alliés à leur tenue à la corrosion en font des matériaux très utilisés dans l'industrie aéronautique et spatiale. Cependant, ils sont sensibles à l'oxydation qui doit être prise en compte au-delà de 450°C pour des applications longues. En effet, la forte réactivité du titane avec l'oxygène conduit non seulement à la formation d'une couche d'oxyde en surface (TiO₂) mais aussi à une diffusion et un enrichissement en oxygène du métal sous-jacent [1]. Cette solution solide formée est plus dure et plus fragile que le métal initial. La profondeur de diffusion de l'oxygène dans le titane augmente avec la température et le temps d'exposition. L'oxygène est l'élément interstitiel le plus important dans les cas des alliages de titane car sa solubilité proche de 30%at agit directement sur la microstructure jusqu'à modifier les propriétés mécaniques de l'alliage [2]. Une fois oxydé, la zone enrichie en oxygène suit un profil de diffusion en teneur en [O] décroissante depuis l'interface métal/oxyde jusqu'au matériau d'origine. Le matériau n'est alors plus considéré comme homogène et se comporte comme un matériau à gradient de propriété mécanique tel un composite.

Dans le cadre de l'allègement des structures et de l'augmentation des rendements moteurs, les constructeurs aéronautiques sont soumis à des contraintes thermomécaniques qui influent sur le choix et le design des matériaux. L'augmentation de la température d'utilisation des moteurs impose une meilleure compréhension des phénomènes physiques induits sur les structures qui verront de nouvelles contraintes thermiques. Le contexte de cette étude se situe sur la quantification de l'effet de l'oxydation sur les pièces en alliages de titane que l'on retrouve autour du réacteur comme l'APF (Aft Pylon Fairing).

Le but de cette étude préliminaire est de caractériser à haute température l'évolution du comportement élastoplastique d'un alliage de titane commercialement pur (Ti50A) en fonction de la profondeur de la zone de diffusion de l'oxygène. Pour cela, des éprouvettes minces ont été préoxydées selon différents temps, puis étudiées en traction, fluage et par la technique d'analyse de fréquence de résonance acoustique afin de déterminer les variations de propriétés mécaniques en fonction de la teneur en oxygène.

[1] J.L. Murray and H.A Wriedt, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, (1987), 8(2), 148

[2] Z. Liu and G. Welsch, Metall. Trans A (1988) 19 (4), 1121

AF-07-627

Identification du comportement viscoplastique des tôles métalliques par essai de traction biaxiale dynamique sur éprouvette en croix

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-627

L. Wei, D. Guines, L. Léotoing.

LGCGM - INSA Rennes - Rennes (France).

La mise en forme de tôles métalliques met en jeu des phénomènes complexes qui dépendent de nombreux paramètres comme la géométrie des outils, la température, la vitesse, La simulation numérique est donc un outil intéressant facilitant l'optimisation des gammes de fabrication par la réalisation d'études paramétriques plus rapides et moins coûteuses. Néanmoins, le recours à la simulation numérique nécessite une connaissance précise du comportement élasto-viscoplastique des matériaux constituant les tôles métalliques, comportement généralement déterminé à partir d'essais de traction uniaxiaux. Or, pendant une opération de mise en forme, les tôles sont le plus souvent soumises à des sollicitations biaxiales qui conduisent de plus à des niveaux de déformation bien supérieurs à ceux atteints lors d'un simple essai de traction. De plus, suivant le procédé considéré, des vitesses de déformation dites « intermédiaires » peuvent être atteintes (de quelques dizaines de s^{-1}).

L'objectif principal de ce travail est de proposer l'identification du comportement élasto-viscoplastique de tôles métalliques pour des niveaux de déformation et des états de chargements biaxiaux correspondant à ceux rencontrés en mise en forme. Pour cela, un essai rhéologique de traction biaxiale dynamique permettant d'atteindre des niveaux de déformation de l'ordre de $50s^{-1}$ est proposé. Le dispositif expérimental repose sur l'utilisation d'une machine d'essai servo-hydraulique comportant quatre vérins dynamiques indépendants. La principale difficulté réside dans le choix de la forme de l'éprouvette à ce jour non standardisée.

A partir d'une étude paramétrique basée sur des simulations éléments finis de l'essai de traction biaxiale, une forme dédiée d'éprouvette en croix a été définie. La forme optimale retenue permet d'atteindre des niveaux de déformation plastique équivalente de l'ordre de 40%. Une base expérimentale constituée des mesures d'effort sur les deux axes de l'éprouvette et d'une mesure locale des déformations au centre de l'éprouvette a été établie pour un alliage d'aluminium 5086. Les champs de déformations dans la zone centrale de l'éprouvette sont obtenus par la technique de corrélation d'images. L'identification des paramètres de la loi

d'écrouissage isotrope du matériau est ensuite réalisée à partir d'une procédure inverse d'optimisation basée sur une minimisation de l'écart entre les grandeurs expérimentales et simulées des déformations au centre de l'éprouvette.

CM-07-628

Comportement à la rupture de céramiques à forte porosité

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-628

D. Staub ¹, P. Clément ¹, S. Meille ¹, V. Le Corre ², L. Rouleau ², J. Chevalier ¹.

¹INSA - Lyon (France), ²IFPEN - Solaize (France).

Les céramiques à forte porosité (supérieure à 30 vol%) sont utilisées dans une très large gamme d'applications industrielles : matériaux de construction, membranes de filtration, substituts osseux, matériaux pour la production d'énergie... Leur comportement mécanique, et notamment à la rupture, est souvent peu connu en comparaison aux céramiques denses d'une part et aux matériaux poreux à base de polymère ou de métal d'autre part. Ces matériaux doivent cependant supporter des sollicitations mécaniques complexes en usage.

Ce travail porte sur la caractérisation et la simulation des propriétés mécaniques de céramiques poreuses, en couplant des sollicitations impliquant des contraintes de traction (essai de flexion) ou bien de compression (notamment par l'intermédiaire de l'essai d'indentation instrumentée). L'évolution de paramètres descriptifs du comportement mécanique a été étudiée pour différentes compositions et différents taux de porosité. L'analyse de ces essais a été abordée par une approche analytique et numérique, afin notamment d'identifier les paramètres descriptif d'un critère de rupture.

Les mécanismes d'endommagement et de rupture sous les différents chargements ont été étudiés par tomographie aux rayons X et microscopie électronique à balayage pour différentes céramiques poreuses utilisées dans les applications de comblement osseux, de matériaux de construction ou de supports de catalyse.

Des spécificités de comportement des céramiques poreuses ont ainsi pu être mises en évidence. En traction, la présence de défauts contrôle le comportement à la rupture et le comportement est de type fragile. En sollicitation de compression, une capacité d'endommagement du matériau et une sensibilité à la pression hydrostatique sont notées, comme dans des roches poreuses.

Publications associées :

D. Staub, S. Meille, V. Le Corre, J. Chevalier, accepted in Oil&Gas Science and Technology 2014

P. Clément, S. Meille, J. Chevalier, C. Olagnon, Acta Materiala, vol. 61, pp. 6649-60, 2013

S. Meille, M. Lombardi, L. Montanaro, J. Chevalier, Journal of European Ceramic Society, vol. 32, pp. 3959-3967, 2012

CM-07-630

Comportement mécanique de mélanges polystyrène/polyamide-6 : influence de différentes voies de compatibilisation (copolymère, nanosilice modifiées, nanosilice Janus)

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-630

A.S. Caro-Bretelle, T. Parpaite, S. Corn, P. Ienny, R. Leger, B. Otazaghine, A. Taguet, R. Sonnier, J.M. Lopez-Cuesta.

Ecole des Mines d'Alès- C2MA - Alès (France).

La plupart des polymères sont immiscibles et leur mélange induit deux types de morphologies : co-continue ou sous forme de nodules dispersés dans une matrice formée par la phase majoritaire. L'interface entre les 2 polymères peut entraîner une décohésion souvent responsable de la chute de certaines propriétés mécaniques (déformation à la rupture, contrainte au seuil d'écoulement). Les systèmes sont alors généralement compatibilisés par l'ajout de copolymères, tels que des copolymères styrène-anhydride maléique (SMA), mais aussi et plus récemment par des nanoparticules fonctionnalisées avec du Y-MPS (méthacryloxypropyltriméthoxysilane) [1]. Le mélange étudié dans ce travail est un mélange polystyrène/polyamide-6 (PS/PA6). L'évolution du comportement mécanique du mélange (de fragile à ductile) est tout d'abord étudiée pour divers rapports PS/PA6 (20/80, 50/50, 80/20) à partir d'essais quasi-statiques de traction simple. Le mélange PS/PA6 20/80 présente un comportement ductile, caractérisé par un seuil d'écoulement autour de 4% de déformation. Il est sensible à la microstructure (dispersion/distribution des nodules de PS) et à la qualité de l'interface entre les deux phases polymères. Dans le mélange PS/PA6 20/80, différents agents de compatibilisation sont incorporés à 1,5% et 3% en masse (copolymère styrène anhydrique maléique SMA, silices modifiées MPS ou particules Janus SiO₂/PS) afin d'évaluer l'influence de la taille des nodules et de la qualité de l'adhésion nodules/matrice. Le module d'élasticité semble peu affecté par ces compatibilisants, contrairement à la contrainte au seuil d'écoulement. Une simulation numérique 3D par homogénéisation périodique est réalisée à l'aide d'un code aux éléments finis (ZeBuLON, Ecole des Mines de Paris). Le Volume Élémentaire Représentatif intègre une inclusion sphérique de dimension correspondant à la valeur médiane du diamètre mesurée par granulométrie laser et/ou de microscope électronique à balayage. Le comportement de la phase PS est élastique et celui du PA6 est élastoplastique, les paramètres respectifs de ces lois sont obtenus à partir d'essais en traction

simple. Le VER ainsi formé est sollicité de façon périodique et l'interface obéit à une loi de type cohésive. Les paramètres décrivant cette loi cohésive sont identifiés pour les mélanges PS/PA6 20/80 compatibilisés ou non. Leur évolution est à relier à la qualité de l'adhésion matrice/nodules.

[1] Parpaite T, Polymer, under reviewing.

CM-07-644

Etude du comportement mécanique de composites oxyde/oxyde

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-644

C. Ben Ramdane ¹, A. Julian-Jankowiak ², P. Diss ¹, F. Bouillon ¹, C. Julien ², M. Parlier ².

¹HERAKLES - Le Haillan (France), ²Onera - Châtillon (France).

L'amélioration des performances des turboréacteurs implique une augmentation de la température de fonctionnement. Pour cela, il est nécessaire de recourir à de nouveaux matériaux plus thermostables. Les composites à matrice céramique (CMC) et plus particulièrement les composites oxyde/oxyde semblent être de bons candidats. En effet, les composites alumine/alumine, sont intéressants en raison de leur coût raisonnable. Dans le cadre du Programme de Recherche Concerté (PRC) Composites (DGAC-Safran-Onera-CNRS), l'objectif de cette thèse est de comprendre les mécanismes d'endommagement de composites alumine/alumine afin d'accélérer leur maturation.

La démarche a consisté, dans un premier temps, à déterminer les propriétés mécaniques et les limites d'un matériau alumine/alumine à renfort bidimensionnel. Pour cela, les matériaux à renfort bidimensionnel, réalisés à l'Onera (figure), ont été soumis à différentes sollicitations mécaniques dans plusieurs directions. Il en ressort qu'à température ambiante, les propriétés mécaniques élémentaires (module, résistance) du matériau alumine/alumine étudié sont généralement meilleures que celles mentionnées dans la littérature. La deuxième étape a été d'identifier les mécanismes d'endommagement de ces composites plus finement. Pour ce faire, des observations ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) sur des matériaux sains et après sollicitations en traction et en compression à différents niveaux de contrainte. En parallèle, des essais de traction in-situ dans un MEB ont été mis en place afin d'accéder à la chronologie des événements. Ces différentes observations ont montré que le principal mode d'endommagement du matériau à renfort bidimensionnel était le délaminage. L'objectif est maintenant de s'appuyer sur ces résultats afin d'optimiser le procédé d'élaboration du matériau.

AF-07-647

Méthode de détermination des contraintes par diffraction des rayons X dans les polycristaux.

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-647

S. Dufrenoy ¹, T. Chauveau ¹, R. Brenner ², B. Bacroix ¹.

¹LSPM – CNRS, Université Paris 13 - Villetaneuse (France), ²Institut Jean Le Rond d'Alembert, CNRS - Université Pierre et Marie Curie, UMR 7190 - Paris (France).

La DRX offre un moyen non destructif d'évaluation des contraintes induites par les traitements thermomécaniques. Dans ce travail, nous présentons un ensemble d'outils permettant de les évaluer pour différentes sources d'anisotropie et de contraintes.

Premièrement, nous présentons la simulation d'un essai mécanique sur un alliage de titane à l'aide d'un modèle micromécanique [1] pour différentes textures. Ainsi, il est possible de déterminer la déformation élastique $\langle \varepsilon \rangle$ moyennée dans un volume diffractant donné par les angles de positionnement de l'échantillon sous le faisceau de rayons X incident (Φ , Ψ). Cela est fait à différents stades de la déformation : élasticité et plasticité sous charge, état final déchargé. L'état de contraintes est déterminé à chaque étape en introduisant si nécessaire des contraintes de deuxième ordre [2].

Par la suite, une adéquation à l'expérience est réalisée par des mesures DRX résolues en temps (traction in situ sur un alliage de titane) réalisées à l'aide d'un diffractomètre portable (INELTM Xsolo) équipé d'une source ponctuelle de type Cu et d'un détecteur CCD 2D. L'analyse des résultats expérimentaux est faite avec le logiciel MAUD [3]. Pour un chargement purement élastique, nous observons une bonne cohérence entre les déformations expérimentales extraites de l'analyse MAUD, et les déformations calculées par le modèle à partir du chargement macroscopique, en tenant compte des contraintes résiduelles initiales déterminées par MAUD (cf figure jointe). La confrontation des données obtenues dans le domaine plastique démontre l'importance de la prise en compte des contraintes du deuxième ordre.

Références :

[1] J.W. Hutchinson, Proc. R. Soc. Lond. A319 (1970), 247

[2] A. Baczmanski, N. Hfaiedh, M. François, K. Wierzbowski, Mater. Sci. Eng. A501 (2009)

[3] Maud - Materials Analysis Using Diffraction, <http://www.ing.unitn.it/~maud/>

CM-07-649

Modélisation aléatoire du contour des sections de fibres de lin à partir d'analyse d'images

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-649

C. Mattrand, A. Béakou, K. Charlet.

IFMA - Aubière (France).

Les fibres d'origine végétale connaissent actuellement un regain d'intérêt, notamment dans les secteurs du transport, du bâtiment et des loisirs. Elles constituent des solutions alternatives intéressantes aux renforts synthétiques dans les composites compte tenu de leur caractère renouvelable mais également en raison de leurs propriétés spécifiques comparables à celles de certaines fibres telles que le verre. Cependant, ces fibres possèdent une structure hiérarchisée complexe et exhibent une grande variabilité morphologique et mécanique. Cette variabilité se propage à travers les différentes échelles de description du composite suivant des mécanismes encore mal maîtrisés.

Un effort doit ainsi être fourni pour quantifier l'ampleur des dispersions des propriétés macroscopiques des composites totalement ou partiellement renforcés de fibres naturelles. Le recours au « virtual testing » semble ici opportun pour analyser le transfert des variabilités observées à l'échelle de la microstructure à l'échelle du produit et identifier les sources les plus influentes. Ceci requière nécessairement un cadre probabiliste multi-échelle.

Dans cette communication, nous proposons d'aborder un élément particulier du problème général. Il s'agit de la modélisation de la variabilité des sections de fibres naturelles.

Contrairement aux fibres synthétiques, les fibres naturelles se caractérisent par la présence conjointe de fibres élémentaires et de faisceaux. Pour le lin, la proportion de fibres individuelles varie de 70 à 90% selon les variétés. Leurs contours extérieurs présentent également des formes très variables d'une fibre à une autre et d'un faisceau à un autre.

Chaque contour, extrait d'une image après segmentation, est modélisé à l'aide d'une fonction appelée descripteur de forme qui synthétise l'information sur la forme du contour. Deux descriptions sont ici choisies : par rayon entre les points du contour et son centre puis par coordonnées complexes. L'impact de ce choix sur la qualité de la modélisation est décrit. Ensuite, cette fonction est développée sur une base de Fourier tronquée dont les coefficients sont considérés comme aléatoires. Les paramètres et le type de distribution sont calibrés à

partir d'une large collection de fibres et faisceaux. La simulation de Monte Carlo est enfin utilisée pour générer des fibres virtuelles. Les statistiques des paramètres morphométriques des fibres observées et virtuelles sont comparées afin de juger la pertinence de l'approche.

CM-07-691

Extension de l'Analyse Linéaire de Stabilité pour une prédiction de la statistique de longueurs inter-strictions dans un barreau en extension dynamique

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-691

S. El Mai ¹, S. Mercier ², A. Molinari ², J. Petit ¹.

¹CEA - Gramat (France), ²Univ. Lorraine - Metz (France).

L'Analyse Linéaire de Stabilité (ALS) a été largement utilisée dans le but de décrire l'évolution du mode dominant apparaissant lors de la striction multiple dans plusieurs configurations comme l'expansion d'anneaux, de tubes et de sphères. Toutefois, loin de ne montrer qu'une unique fréquence de localisation, les observations expérimentales et numériques font apparaître une large distribution de longueurs inter-strictions.

L'objectif de ce travail est d'étendre le point de vue classique de l'ALS (à savoir détection du mode dominant) afin de tenir compte de la contribution de tous les modes de perturbation lors de la déformation. Nous nous attacherons à suivre l'évolution de tous ces modes qui permettent de définir les sites potentiels de strictions (ou pré-strictions). La configuration de cette étude se limite au cas de l'extension dynamique d'un barreau cylindrique. Celle-ci correspond physiquement à une configuration d'expansion d'un anneau fin.

Cette approche permet d'identifier une distribution de distances entre pré-strictions. Il est alors possible de suivre statistiquement l'évolution temporelle des distances entre sites potentiels de strictions, depuis le profil initial des perturbations jusqu'à l'apparition d'un domaine centré autour d'une distance dominante correspondant au mode dominant déterminé par l'approche classique de l'ALS. Le cadre de cette approche reste cependant, pour l'instant, limité au développement de petites perturbations et n'a pas pour objectif de décrire précisément les localisations.

CM-07-698

Loi de traction et tenue en fatigue d'un revêtement aluminium projeté plasma

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-698

G. Huchet ¹, S. De Vito ¹, E. Estrade ¹, T. Le Bihan ¹, W. Rmili ², F. Chalon ², M. Ranganathan ².

¹CEA DAM, Le Ripault - 37260 Monts (France), ²LABORATOIRE DE MECANIQUE ET RHEOLOGIE, Polytech' Tours DMS - 7 Av. Marcel Dassault 37200 Tours (France).

La projection thermique est une des voies d'élaboration explorées par le CEA Le Ripault pour réaliser des revêtements céramiques et métalliques épais. La caractérisation des performances mécaniques est essentielle pour évaluer la durée de vie des pièces revêtues face à des sollicitations cycliques d'origine thermique et/ou mécanique.

Cette étude porte sur la tenue d'un revêtement autoporté millimétrique élaboré par projection plasma à partir de poudres d'aluminium allié. Le comportement non linéaire à la traction est mis en évidence au moyen d'essais monotones et cyclés (Figure 1). La rupture fragile se produit pour une déformation de $0,38 \pm 0,04$ %, par propagation instable de fissures entre lamelles. La limite de fatigue en traction répétée est évaluée à 50 MPa.

La loi de fissuration da/dN est identifiée à partir d'essais normalisés CT. A rapport de charge nul, une fissure s'amorce en fond d'entaille pour un facteur d'intensité de contrainte supérieur à $1,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Au-delà, le matériau présente un profil classique de propagation de fissure par fatigue. Les analyses fractographiques dans la zone de fatigue montrent un double mode de rupture avec un parcours inter- et intra-lamellaire, avec notamment observation des grains colonnaires qui constituent les lamelles (Figure 2).

CM-07-710

Simulation du comportement d'élastomères à fort taux de charges

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-710

P.A. Toulemonde, J. Diani, P. Gilormini.

ENSAM - Paris (France).

Simulation du comportement d'élastomères à fort taux de charges

Paul-Aymé Toulemonde*, Julie Diani, Pierre Gilormini
*Correspondant : Paul-Ayme.TOULEMONDE@ensam.eu

Laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux, UMR 8006 CNRS, Arts et Métiers ParisTech, 151 bd de l'hôpital, 75013 Paris, France

Cette étude a pour but d'identifier les mécanismes qui régissent le comportement d'élastomères à fort taux de charges (jusqu'à 70% en fraction volumique) sous sollicitations mécaniques. Compte-tenu du fort taux de renforts, de la non-linéarité de comportement des élastomères et de la décohésion à l'interface charge-matrice, une modélisation micromécanique est difficile à mettre en œuvre. Une approche numérique par la méthode des éléments finis à l'aide du logiciel Abaqus est donc retenue.

Une structure composite idéale est constituée de sphères rigides réparties périodiquement selon réseau hexagonal dans matrice hyperélastique neo-hookéenne. L'interface charge-matrice est décrite par un modèle de zone cohésive. On étudie l'influence des paramètres suivants sur le comportement macroscopique du composite : fraction volumique de charges, taille des charges, distribution bimodale de la taille des charges, propriétés de l'interface charge-matrice...

Les résultats numériques obtenus sont confrontés à des mesures effectuées sur des matériaux de laboratoire (réseaux acrylates renforcés par des billes de verre) et des matériaux industriels (propergols).

CM-07-713

Simulation of dense granular suspensions

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-713

L. Amarsid ¹, F. Radjaï ², J.Y. Delenne ³, F. Perales ⁴, Y. Monerie ².

¹IRSN PSN, CE Cadarache - MIST, CNRS-IRSN-Université Montpellier 2 - St Paul-Lez-Durance, Montpellier (France), ²MIST, CNRS-IRSN-Université Montpellier 2 - LMGC - Montpellier (France), ³IATE, INRA-CIRAD-Montpellier - Montpellier (France), ⁴IRSN PSN, CE Cadarache - MIST, CNRS-IRSN-Université Montpellier 2 - Cadarache St Paul-Lez-Durance, Montpellier (France).

We analyze the shear flow of dense granular materials composed of circular particles and immersed in a viscous fluid by means of molecular dynamics simulations interfaced with the Lattice Boltzmann Method. A homogeneous flow of the suspension is obtained through periodic boundary conditions and by directly applying a confining pressure on the granular phase and shearing the fluid phase. The steady-state rheology may be described in terms of effective friction coefficient and packing fraction of the suspension as a function of the ratio of viscous shear stress to confining pressure (frictional description), on one hand, and in terms of normal and shear viscosities of the suspension as a function of the packing fraction (viscous description), on the other hand. We show that the simulation data are consistent with both descriptions and in close agreement with the corresponding scaling laws observed in recent experiments. This dual description implies that the friction coefficient is a function only of the packing fraction. Indeed, we find that all our friction data versus packing fraction for different values of fluid viscosity collapse on the same curve.

CM-07-718

Utilisation du développement d'une instabilité plastique sous pression pour la caractérisation de la loi de comportement sous pression d'un matériau

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-718

C. Bolis, D. Counilh, B. Savale.

CEA - Bruyères Le Châtel (France).

Durant les expériences sous choc, la pression et la vitesse de déformation peuvent atteindre des niveaux importants (jusqu'à quelques Mbar et 10^8 s^{-1}). Les résultats de ces expériences sont généralement simulés à l'aide d'une équation d'état et d'une loi de comportement qui sont généralement ajustées sur des expériences à basse pression et faible vitesse de déformation. Si l'effet de cette dernière peut être étudié par une équivalence temps / température, l'effet de la pression doit être interpolé ou validé à l'aide de mesures indirectes comme des vitesses de surface libre.

Dans ce travail nous présentons la méthode que nous avons mise en œuvre pour valider une loi de comportement sous pression en utilisant le développement d'une instabilité plastique contrôlée par une compression isentropique. Cette loi de pression est générée par la détente de produits de détonation. Un dispositif expérimental adapté nous permet de mesurer la croissance du défaut à trois différents temps sur une unique expérience et a été testé sur différentes géométries de cible.

A l'aide de différentes expériences, nous montrerons comment nous validons notre loi de comportement ou comment nous l'adaptions à ces pressions et vitesse de déformation.

CM-07-737

Propagation numérique d'une fissure via X-FEM dans un matériau de Gurson

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-737

J.P. Créte¹, P. Longère², J.M. Cadou¹.

¹UBS/LIMATB - Lorient (France), ²ISAE/DMSM - Toulouse (France).

Ce travail a pour but de reproduire numériquement la propagation d'une fissure au sein d'un matériau dont la rupture résulte de l'amorçage, de la croissance et de la coalescence de cavités. Dans cette optique, une méthodologie est proposée combinant un modèle de type Gurson modifié, permettant de rendre compte de l'écroutissage et de l'endommagement ductile du matériau, et la méthode des éléments finis étendus (X-FEM). Ces deux points ont été implantés dans le code de calculs par éléments finis Abaqus via des routines utilisateurs (UMAT, UEL).

Le modèle de plasticité-endommagement considéré dans notre étude a été proposé par Longère et al. [1] afin de reproduire la croissance de vides induite par le cisaillement, ainsi que la prise en compte des effets combinés de l'écroutissage, de l'adoucissement thermique et de la viscoplasticité.

Cocernant la formulation X-FEM, la technique utilisée consiste à augmenter significativement le nombre de points d'intégration, voir Elguedj et al. [2], dans chaque élément fini pour capturer la propagation de la fissure.

Pour atténuer la dépendance au maillage, la transition d'un milieu continu endommagé à la propagation de la fissure est définie en considérant des quantités moyennées au sein d'une pastille située en pointe de fissure, comme réalisée par Haboussa et al. [3].

La fissure s'amorce dès que l'énergie stockée autour de la pointe de la fissure atteint une valeur critique. Dans la lignée des travaux de Huespe et al. [4], la formation de la fissure est supposée résulter d'un processus de localisation de la déformation et l'orientation de la fissure est de fait déduite d'une analyse de bifurcation, voir [5] pour plus de détails.

La performance de la méthodologie est évaluée en considérant la simulation numérique d'une plaque fissurée symétriquement et asymétriquement dans le cas d'un chargement en traction. Des comparaisons avec d'autres méthodes numériques et avec des résultats expérimentaux sont également menées.

- [1] P. Longère, A.G. Geffroy, B. Leblé and A. Dragon. *Int. J. Dam. Mech.*, Vol. 21, 1020-1063, 2012.
- [2] T. Elguedj, A. Gravouil and A. Combescure. *Comput. Meth. Appl. Mech. Engng.*, Vol. 195, 501-515, 2006.
- [3] D. Haboussa, T. Elguedj, B. Leblé and A. Combescure. *Int. J. Frac.*, Vol. 178, 195-213, 2012.
- [4] A.E. Huespe, A. Needleman, J. Oliver and P.J. Sanchez. *Int. J. Plas.*, Vol. 25, 2349-2365, 2009.
- [5] J-P. Crété, P. Longère and J.M. Cadou. *Comput. Meth. Appl. Mech. Engng.*, in press.

CM-07-745

Modélisation du comportement dynamique d'un superalliage monocristallin

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-745

L. Roux ¹, H. Chalons ², D. Nelias ¹, H. Maigre ¹.

¹LaMCoS - INSA Lyon - Lyon (France), ²Turbomeca - Bordes (France).

Lors de la phase de certification d'un turbomoteur, il doit être démontré qu'une rupture de pale de rotor ne conduit pas à un effet dangereux au sens de la navigabilité. Cette démonstration est faite en général par un essai au banc coûteux car partiellement destructif. Grâce à l'amélioration des moyens de simulation, il devient possible de prédire la réponse transitoire de la structure soumise à ce type de chargement complexe.

L'outil LS-DYNA a été choisi pour résoudre ce problème de dynamique rapide par la méthode des éléments-finis utilisant un schéma d'intégration explicite. La connaissance du comportement à grande vitesse de déformation et à rupture des matériaux constitutifs des pales est alors primordiale. Si ces données existent dans la littérature pour les matériaux de compresseur en alliages de titane à température ambiante, peu d'études sont publiées sur le comportement dynamique des superalliages à base Nickel monocristallins couramment utilisés dans les étages de turbine à des températures de l'ordre de 1000°C. Une campagne expérimentale sur un monocristal est menée pour caractériser le comportement dynamique anisotrope et à rupture du matériau. D'abord, des essais de compression dynamique sur barres d'Hopkinson sont réalisés à l'ambiante et à chaud pour identifier les paramètres de lois élasto-viscoplastiques du type Johnson-Cook. L'anisotropie résultante de la structure cristalline du matériau est ensuite mise en évidence par des essais d'indentation et la technique de mesure des champs de déformation par stéréo-corrélation d'image. Ces essais mettent en évidence la localisation des déformations plastiques au niveau de plans denses, conséquence du mouvement des dislocations sur différents systèmes de glissement. Enfin, une campagne de tirs sur plaques à haute température est réalisée pour caractériser la rupture du matériau. Les premiers résultats d'impacts témoignent de ruptures ductiles de la plaque par pétalisation et seront analysés par corrélation d'image post-mortem. Ces données expérimentales servent de moyen de calibration puis de validation pour la simulation en dynamique rapide et sont directement exploitées dans l'application industrielle de perte d'une pale. Les modèles tridimensionnels ainsi développés améliorent grandement la prédiction des efforts transitoires dans la structure liés à l'impact d'une pale rompue sur les pales suiveuses et permettent, in fine, de mieux comprendre la cinématique globale du phénomène.

CM-07-750

Modélisation thermo-mécanique d'un contact sous sollicitations tribologiques

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-750

J. Rivière ¹, M. Renouf ², Y. Berthier ¹.

¹LaMCoS - Villeurbanne (France), ²LMGC - Montpellier (France).

Lorsque l'on s'intéresse à la modélisation du comportement thermo-mécanique d'une interface tribologique, la littérature offre peu de modèles permettant de prendre en compte les transferts de chaleur tels que la conduction, la génération ou encore le rayonnement dans un contact en présence d'une interface roulante. Cette interface, communément appelée "troisième corps" en tribologie, est connue pour ses différents rôles mécaniques mais moins bien pour ses rôles thermiques. Une des raisons, outre les difficultés à instrumenter un contact, est que peu (ou pas) de modèles permettent de décrire simultanément le comportement thermo-mécanique d'un milieu continu (les corps en contact) endommageable et d'un milieu discontinu (l'interface).

Si les méthodes par éléments discrets sont bien appropriées pour modéliser le comportement mécanique de milieux divisés, comme les grains, les sols ou les maçonneries, leur utilisation pour représenter un milieu continu équivalent est plus récente et moins triviale. La subtilité réside dans le choix des lois d'interaction entre éléments qui sont fonctions de la microstructure, de l'endommagement possible ou de l'hétérogénéité du milieu. Dans ce cas, il est possible de décrire tous les stades d'endommagement d'un milieu en partant d'un état initial continu où les particules sont liées entre elles jusqu'à un milieu discret où les particules sont libres.

Dans la littérature, les approches thermo-mécaniques au sens discret ne permettent pas de décrire un comportement thermique dans un milieu continu équivalent bidimensionnel. Nous établissons ainsi un modèle de transfert thermique par conduction ne dépendant pas de l'arrangement spatial des éléments. Les résultats sont ensuite comparés à une approche continue type éléments finis. Le cas d'un milieu endommagé lors d'un cisaillement est abordé afin de considérer les différents états d'endommagement possibles entre continuité et discontinuité de la matière.

CM-07-778

Présentation du générateur de code MFront : application aux lois de comportements mécaniques et benchmark à l'aide de Code-Aster

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-778

T. Helfer ¹, J.M. Proix ², B. Michel ¹.

¹CEA DEN/Cad/DEC/SESC/LSC - St Paul Lez Durance (France), ²EDF R&D/AMA/Groupe T64 - Clamart (France).

La plate-forme PLEIADES, co-développée par le CEA, Areva et EDF, est dédiée à la simulation du comportement thermomécanique sous irradiation d'éléments combustibles ou absorbants. Cette plate-forme s'appuie sur plusieurs outils de résolution thermomécanique (Cast3M, solveur FFT, solveur dédié au crayon combustible). La capitalisation et le partage des connaissances matériau entre ces différents outils au sein de la plate-forme, est un enjeu important, en particulier pour les propriétés matériau et les lois de comportement mécanique. Par ailleurs, nous pouvons noter que les lois de comportement mécanique du combustible nucléaire deviennent de plus en plus complexes et multi-échelles (du monocristal à l'échelle de la pastille combustible) : voir à ce propos la communication de Michel et al. Dans la même session.

Dans ce cadre, il a été développé au sein de la plate-forme PLEIADES un outil nommé MFront qui permet, à partir d'un fichier contenant essentiellement des équations physiques, de générer du code C++. MFront se veut simple d'emploi et doit garantir que le code généré soit robuste, fiable et performant numériquement.

MFront peut gérer des propriétés matériau, des lois de comportement mécanique ou des modèles de physico-chimie. Cette communication se focalisera principalement sur les lois de comportement mécanique qui ont fait l'objet d'une attention particulière du fait de leur variété et de leur complexité. Nous y montrerons que MFront est un outil générique qui permet de traiter de nombreux phénomènes mécaniques (viscoplasticité, plasticité, endommagement, orthotropie, modèles de plasticité cristalline, etc...) pour différents types de loi (petites déformations, transformations finies, zones cohésives).

Nous présentons également les résultats d'un important benchmark fait par l'équipe de développement de Code-Aster (<http://www.code-aster.org>) qui permet de juger des performances numériques des lois générées.

CM-07-784

Identification et exploitation d'un modèle d'endommagement non-local dans la transition fragile-ductile d'un acier faiblement allié

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-784

J.P. Mathieu, G. Blatman.

EDF R&D - Moret-Sur-Loing (France).

On se propose d'illustrer l'utilisation d'une version non-locale d'un modèle d'endommagement de Rousselier afin de simuler le comportement d'éprouvettes de diverses géométries : traction (TC), axisymétriques entaillées (AE), ténacité (CT) , flexion 3 points (SENB). Ces modélisations visent à obtenir un champ de contraintes réaliste à différentes températures, qui pourra être exploité pour développer et valider des modèles d'approche locale fragile de la rupture dans la transition ductile-fragile (de -150 à -40°C), pour diverses éprouvettes de géométries et de tailles différentes.

Tout d'abord, on développe un ensemble d'outils modulaires (maillages, mises en données) pour modéliser chaque type d'éprouvette à différentes températures. Une loi élastoplastique à 2 écrouissages isotropes, avec une représentation phénoménologique du palier de Lüders observé en traction à basse température, est choisie. Elle est identifiée sur les éprouvettes TC et AE en fixant les paramètres physiques et en ajustant les paramètres phénoménologiques par optimisation, afin de reproduire au mieux les courbes expérimentales y compris dans la phase de localisation de la déformation plastique.

Le modèle d'endommagement non-local est ensuite identifié à partir de la ruine des éprouvettes AE observée expérimentalement aux plus hautes températures. Il reste à déterminer une taille de maille et un paramètre de régularisation adaptés pour tirer profit de la non-dépendance à la taille de maille propre à la modélisation non-locale, tout en se recalant sur la vitesse de propagation de déchirure ductile d'une des éprouvettes à haute température (CT12.5). La recherche d'un compromis entre temps de calculs et finesse des résultats est ici critique, les aspects endommageant et non-local rendant les simulations relativement coûteuses.

Cependant, une fois le compromis trouvé, les résultats sur l'ensemble des éprouvettes (pour toutes tailles, géométries et températures d'essai) permettent une description très satisfaisante

du comportement macroscopique dans les zones d'intérêt pour les études dans la transition ductile-fragile.

En conclusion, quelques résultats intéressants issus des simulations seront présentés, ainsi qu'un bilan de l'utilisation des modélisations non-locales pour des calculs 3D avec une propagation ductile conséquente (nécessitant des moyens de calculs importants). L'utilisation de ces résultats dans une approche locale de la rupture fragile sera esquissée dans les perspectives.

CM-07-822

Analyse de la sensibilité à la vitesse de déformation d'un béton cellulaire du quasi statique au régime sous choc

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-822

J. Mespoulet, P.L. Hereil, F. Plassard.

THIOT INGENIERIE - Puybrun (France).

L'évolution des normes thermiques en génie civil a entraîné l'avènement du béton léger autoclavé. Ce matériau, élaboré par génération d'hydrogène dans une matrice de sable, de chaux, de ciment, d'eau et de poudre d'aluminium est ensuite autoclavé pour obtenir une structure à porosité ouverte de cristaux de Tobermorite avec des microcellules inférieures à 0.5 mm et des macrocellules de diamètres compris entre 0.5 et 2 mm. Sa résistance mécanique en fonction de la masse volumique nominale en condition quasi statique est connue. En revanche, peu de recherches ont été entreprises sur l'évolution de son comportement en dynamique en terme d'amortissement vis à vis d'un choc mécanique ou d'une onde de souffle.

Cette étude présente les résultats expérimentaux obtenus au sein du laboratoire de physique des chocs de l'entreprise THIOT INGENIERIE pour un béton cellulaire de marque YTONG^(TM) à porosité comprise entre 75 et 80 %. Les essais couvrent une large gamme de vitesses de sollicitation (supérieure à 10^4 s^{-1}) avec des échantillons de diamètre 200 mm à l'aide de la presse dynamique JUPITER et du lanceur TITAN. Cette presse est adaptée aux matériaux à grande aire surfacique avec un effort maximum généré de 220 kdaN en quelques ms pour des échantillons pouvant atteindre 1 m de diamètre.

CM-07-827

Analyse et simulation numérique de l'essai de pliage en U sur tôle métallique polycristalline

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-827

S. Ayadi, H.T. Nguyen, Y. Charles, M. Gaspérini.

LSPM-CNRS - Villenatteuse (France).

L'essai de pliage en U est un essai non normalisé, inspiré des essais de corrosion sous contrainte, qui constitue l'un des moyens de caractérisation de la fragilisation par l'hydrogène des matériaux métalliques. Il consiste à prédéformer plastiquement par flexion une éprouvette de tôle métallique, maintenue en forme de U par mise en place d'un boulon. L'éprouvette ainsi chargée mécaniquement est ensuite immergée dans une solution électrolytique ; la production d'hydrogène en surface, sa pénétration dans l'éprouvette et son interaction avec le matériau est alors susceptible de produire une rupture différée.

Une simulation numérique par éléments finis de cet essai a été réalisée, afin d'analyser finement les champs mécaniques et les champs de concentration d'hydrogène dans l'éprouvette déformée, avec prise en compte des interactions entre l'hydrogène absorbé et la plasticité. Grâce à l'utilisation d'une loi de plasticité cristalline et de la définition à l'aide de scripts python d'une structure polycristalline par partition de Voronoï dans la zone potentielle de rupture, soumise aux conditions de chargement issues d'un calcul élément fini global (procédure 'submodelling'), le calcul permet d'accéder aux hétérogénéités induites par l'anisotropie de comportement local.

Dans ces calculs, la concentration locale d'hydrogène est supposée composée d'une partie diffusible assistée par le champ de contrainte et d'une partie piégée dépendant de la déformation plastique [1]. Les équations de couplage, ainsi que le comportement anisotrope de plasticité cristalline ont été implantés dans le logiciel EF (Abaqus) grâce à des procédures utilisateurs en fortran [2].

Une étude paramétrique des conditions d'essai a permis d'analyser quantitativement l'évolution des champs mécaniques au cours des différentes étapes de l'essai mécanique, et de la concentration d'hydrogène à la fin du pliage en U.

Les simulations numériques ont été confrontées à des résultats expérimentaux d'essais de pliage en U obtenus sur des polycristaux d'acier ferritique.

[1] R.A. Oriani, The diffusion and trapping of hydrogen in steel. Acta Metallurgica, 1970. 18(1): p. 147-157.

[2] Abaqus V6.8 User Subroutine Reference Manual, paragraph, Dassault Systems, 2008.

KN-07-828

Rupture de l'alliage de titane Ti-6Al-4V sous taux de triaxialité négatif : micro-mécanismes et effet de la vitesse de chargement

07 - Comportements mécaniques

#KN-07-828

P. Longère ¹, A. Dragon ², T. Millot ³.

¹Institut Clément Ader - Toulouse (France), ²CNRS Pprime - Poitiers (France), ³DCNS - Indret (France).

Dans de nombreuses applications industrielles, incluant la mise en forme et l'usinage, ou événements accidentels, incluant la collision et l'impact, des fissures peuvent se former et se propager sous des états de triaxialité des contraintes faibles et négatifs.

L'étude de la rupture des matériaux sous faibles taux de triaxialité est donc d'un intérêt majeur tout en restant un défi tant du point de l'investigation expérimentale que du point de vue de la modélisation numérique.

Le travail présenté vise à améliorer la compréhension des micro-mécanismes à l'origine de la rupture des matériaux métalliques (ici l'alliage de titane Ti-6Al-4V) sous l'effet de chargements combinés cisaillement-pression à basses et hautes vitesses de chargement.

Des essais ont ainsi été menés à basses et hautes vitesses de déformation sur différentes géométries d'éprouvettes de Ti-6Al-4V de cisaillement par compression permettant de couvrir une gamme de taux de triaxialité des contraintes allant de -0.2 à -0.5.

Des essais d'impact sur tranche de plaque entaillée de type Kalthoff et Winkler (KW) ont également été réalisés en vue d'étudier la capacité d'arrêt de fissure du matériau étudié.

L'investigation expérimentale de la rupture des échantillons de cisaillement-compression montre que la rupture ultime du matériau est la conséquence d'un processus de rupture ductile. A haute vitesse de déformation, la localisation de la déformation dans des bandes de

cisaillement adiabatique précède l'endommagement par croissance de cavités et conduit à une rupture prématurée, i.e. à une ductilité moindre à haute vitesse qu'à basse vitesse.

La cinématographie ultra-rapide et l'étude fractographique des essais d'impact de type KW montrent que la fissuration est la conséquence d'un processus complexe d'interactions d'ondes conduisant à une propagation en Modes I et II.

S'appuyant sur les observations expérimentales, un lien sera fait entre les mécanismes de dégradation constatés et certains modèles constitutifs existants, voir p.ex. [1] et [2], en vue d'une modélisation unifiée.

[1] Longère P., Dragon A., 2013, Description of shear failure in ductile metals via back stress concept linked to damage-microporosity softening, Eng. Fract. Mech., 98, pp.92-108

[2] Longère P., Dragon A., Deprince X., 2009, Numerical study of impact penetration shearing employing finite strain viscoplasticity model incorporating adiabatic shear banding, J. Eng. Mat. Tech., ASME, 131, pp.011105.1-14

CM-07-831

Comportement dynamique des matériaux poreux contenant des vides sphéroïdaux

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-831

C. Sartori ¹, S. Mercier ¹, N. Jacques ², A. Molinari ¹.

¹LEM3 - Metz (France), ²ENSTA Bretagne - Brest (France).

La modélisation de la rupture des matériaux ductiles, et notamment la prise en compte de la forme des cavités, est un point qui a reçu une attention particulière dans la littérature. De récents travaux ont montré que les effets dynamiques peuvent aussi influencer considérablement sur la rupture des matériaux ductiles. Jusqu'à présent, l'effet de forme des cavités sur le comportement des matériaux poreux lors de chargements dynamiques n'a pas été pris en compte. Nous proposons donc de développer un modèle de comportement pour les matériaux poreux incluant effets dynamiques et effets de forme des cavités.

Le modèle développé s'appuie sur la procédure d'homogénéisation dynamique introduite par Molinari et Mercier [1], dans laquelle la contrainte macroscopique est la somme de deux contributions : une contrainte statique et une contrainte dynamique induite par les accélérations locales de la matière à proximité des vides.

Dans ce travail, le volume élémentaire représentatif (VER) contient un vide sphéroïdal allongé inséré dans une matrice ; la surface extérieure du VER étant ellipsoïdale confocale. Le VER est soumis à une vitesse de déformation homogène à sa frontière extérieure. On considère un chargement axisymétrique et l'orientation des vides coïncide avec les axes principaux du chargement. Basée sur le champ de vitesse proposé par Gologanu et al. [2], une formulation semi-analytique de la contrainte dynamique est proposée. Celle-ci fait intervenir la forme du vide (fraction volumique, géométrie du VER) et dépend de manière quadratique du tenseur des vitesses de déformation et linéairement de la dérivée temporelle de ce même tenseur des vitesses de déformation (voir Sartori et al. [3]).

Des résultats obtenus par calculs éléments finis (EF) avec le logiciel ABAQUS/ Explicit ont permis de valider le modèle proposé. Plusieurs valeurs de porosité et différentes intensités du chargement dynamique ont été testées. Des résultats récents seront aussi proposés pour des vides aplatis.

Références :

- [1] Molinari, Mercier, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 49, 1497-1516, (2001).
- [2] Gologanu, Leblond, Devaux, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 41, 1723-1759, (1993).
- [3] Sartori, Mercier, Jacques, Molinari, Mechanics of Materials, sous presse, disponible en ligne, (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.mechmat.2013.12.006>

AF-07-872

Etude des vibrations induites dans les connecteurs par utilisation d'un vibromètre laser et la dégradation des matériaux à l'interface de contact

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-872

J. Labbé ¹, E.A. Rochdi ¹, F. Le Strat ², E. Carvou ¹, C. Plouzeau ².

¹Université - Rennes (France), ²Renault - Guyancourt (France).

Les vibrations dans un véhicule peuvent induire des mouvements relatifs entre la partie mâle et femelle d'un connecteur. Même si ce phénomène est maintenant connu, il reste de nombreuses questions : Qu'en est-il du transfert de ces vibrations sur et à l'intérieur du connecteur ? Quelles en sont les conséquences sur l'état de surface aux points de contact ?

De nombreuses études sur la connectique attestent qu'un mouvement relatif du contact de quelques micromètres entraîne une dégradation par la création d'un troisième corps issu du revêtement, appelé le fretting-corrosion [1]. Cette cause a pour conséquence 60% des problèmes de conduction électrique dans le secteur automobile [2]. Les vibrations induites dans un connecteur sont peu renseignées [3].

Généralement, l'étude de la conduction électrique et de la zone de contact à l'interface entre deux parties métalliques se réalise suivant un axe de vibration à des amplitudes et fréquences données.) Les amplitudes des mouvements sont communément contrôlées et imposées par le dispositif vibrationnel en utilisant un capteur de déplacement.

Dans le cas d'un connecteur, des mouvements au niveau de la zone de contact sont induits, et leurs caractéristiques (amplitude de déplacement, fréquence...) ne sont pas accessibles directement par des mesures sur le dispositif. Pour cela, un banc d'essai a été mis en place avec l'utilisation d'un vélocimètre-laser de surface. Ce dispositif non-intrusif utilise l'effet Doppler généré par l'interaction entre 2 faisceaux lasers incidents et le mouvement de la cible pour mesurer une vitesse, de laquelle est déduit le déplacement. Ce procédé utilise une direction de mesure orthogonale à la direction de la vibration. Ceci permet de déterminer tous les déplacements à l'intérieur d'un connecteur via un orifice, en complément de mesure de déplacements usuels sur le connecteur. La mesure de la tension de contact est réalisée en parallèle afin de suivre l'évolution de la conduction électrique au fur et à mesure de la dégradation mécanique.

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt de l'utilisation du vibromètre In-Plane pour la mesure des déplacements des connectiques. Les résultats seront corrélés par la suite avec les données expérimentales du comportement des matériaux.

[1] A. Bouzera, IEEE Electrical Contacts, Holm conference, 2010, p. 101-107.

[2] Y.W. Park, Tribology International, 2009, pp. 682–689

[3] G.T. Flowers, IEEE Electrical Contacts, Holm conference, 2005, pp. 82-88

AF-07-879

COMPORTEMENT EN FLEXION DES RENFORTS TISSES A BASE DE FIBRES DE LIN DESTINES A L'EMBOUITISSAGE

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-879

A. Bassoumi, J. Gillibert, G. Hivet, P. Ouagne.

Laboratoire PRISME, Pôle F2ME - Orleans (France).

Le comportement en flexion des renforts était généralement négligé durant la simulation de l'emboutissage des pièces non-développables par opposition à la traction et au cisaillement. En revanche, des études sur la simulation de la mise en forme [1] ont montré que la rigidité en flexion est un paramètre critique par rapport aux déformations hors-plan des tissus imprégnés ou secs qui peuvent se manifester à l'échelle mésoscopique (bouclage de mèche) et macroscopique (plis).

La rigidité en flexion était considérée depuis longtemps pour le textile habillement. Dans ce cadre, [2] a exposé une revue critique des différents modèles avec diverses hypothèses sur le comportement des fils. Néanmoins, la relation entre les rigidités fil et tissu s'est avérée complexe. De l'autre côté, peu de travaux se sont intéressés aux renforts pour composites [3-4-5].

Notre travail expérimental a été mené sur un banc de flexion basé sur le principe de cantilever avec un module optique [5]. Par méthode directe, on accède à des données comme les moments-courbures ou la rigidité pour une longueur donnée. L'étude se concentre d'abord sur une meilleure compréhension de la relation entre le comportement en flexion de la mèche et celui du tissu. Dans ce cadre, une étude préliminaire de l'influence de divers états de chargement de la mèche était examinée. Ensuite, des modèles géométriques pour les cellules élémentaires étaient élaborés. Finalement, un modèle prédictible de la rigidité d'un tissu donné à partir de celle de la mèche et de l'armure est proposé. Afin de valider le modèle, différentes armures de base et des mèches de divers paramètres et structures ont été considérés. Dans un deuxième temps, l'influence de la composition (hybride et pure lin) et des conditions environnementales ont été étudiés.

Références

[1] Hamila 2007, *Simulation de la mise en forme des renforts composites mono et multi plis*, INSA Lyon.

- [2] Ghosh et al 1990, *The Bending Behaviour of Plain Woven Fabrics. Part1 A Critical Review*, J. Textile Inst, 81: 245-254
- [3] Lomov et al 2003, *Carbon composites based on multiaxial multiply stitched preforms. Part2 Kes-f characterisation of the deformability of the preforms at low load*, Composites Part A, 34: 359-370.
- [4] Yu et al 2005, *Analysis of flexible bending behavior of woven preform using non-orthogonal constitutive equation*, Composites Part A, 36: 839-850.
- [5] Bilbao et al 2009, *Experimental Study of Bending Behaviour of Reinforcements*, Experimental Mechanics, 50: 333-351.

CM-07-904

MULTISCALE INVESTIGATION OF SLOW CRACK PROPAGATION IN POLYMER GLASSES

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-904

Y. Nziakou ¹, B. Bresson ¹, A.C. Genix ², M. George ², M. Ciccotti ¹, J.L. Halary ¹.

¹ESPCI ParisTech, SIMM Lab. -UMPC/CNRS/ESPCI UMR 7615, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05 - France - Paris (France), ²UM2, L2C Lab. -CNRS/UM2 UMR 5221, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05 - France - Montpellier (France).

Glassy polymers are widespread in technical applications due to the combination of high stiffness and toughness with a relatively low density.

We present here an innovative investigation technique for studying the damage mechanisms in the process zone of several kinds of glassy polymers. Since fracture is inherently a multiscale problem, in order to model the macroscopic toughness, we need to propagate a stable stationary crack with a very well defined geometry. This is obtained by an adaptation of the DCDC (Dual Cantilever Drilled Compression) technique. We then need to characterize the flow and dissipation of mechanical energy from the macroscopic scale to the molecular level at the crack tip, and we perform this by combining optical measurements and in-situ AFM (Atomic Force Microscopy) for very slow propagating fractures. We then extract strain fields at different scales by Digital Image Correlation and combine these informations through mechanical modeling and Finite Element Simulations.

The present results are related to crack propagation into bulk polymers such as PMMA and Epoxy resins. Next coming developments will include multiphase polymers and confinement into fiber composite materials.

AF-07-905

Comportements rhéologiques de matériaux bitumineux enrichis en fines

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-905

A. Fabre Des Essarts ¹, A. Dony ¹, J.N. Roux ², V. Gaudefroy ³.

¹ESTP-IRC - Cachan (France), ²Laboratoire Navier - Champs-Sur-Marne (France),

³IFSTTAR - Bouguenais (France).

Les enrobés bitumineux, dont sont constitués les revêtements de chaussées, se composent d'un squelette granulaire (87% en volume, avec une granulométrie étendue) et d'un liant bitumineux (13% en volume) qui est un solide viscoélastique aux températures de service de la chaussée (de -10 à 40°C) mais un fluide considéré newtonien aux températures de fabrication et de mise en œuvre des enrobés (de 130 à 170°C).

Depuis une dizaine d'année, les préoccupations environnementales amènent les professionnels routiers à axer leurs recherches sur l'abaissement des températures de fabrication et de mise en œuvre des enrobés bitumineux à chaud (de 30 à 50°C). Ces nouveaux enrobés, dits tièdes, ont fait apparaître sur les chantiers routiers des problématiques qui n'existaient pas dans le cas des enrobés classiques à chaud, à savoir les problématiques de maniabilité lors de la mise en œuvre mécanisée mais aussi et surtout manuelle, dues en grande partie aux propriétés visqueuses des liants bitumineux et à leur thermo susceptibilité.

L'étude présentée dans cette communication s'intègre dans un travail de thèse qui vise à étudier le comportement de ces enrobés tièdes aux températures de mise en œuvre et, pour cela, à développer une démarche de caractérisation et d'évaluation de la maniabilité, évaluation que ne permet aucun des essais classiques pratiqués en France sur les enrobés à chaud. Le travail expérimental global de la thèse se fait à travers une approche multi-échelle : à savoir sur le liant bitumineux, sur le mastic (mélange liant + fines), sur le mortier (mélange liant + fines + sable) et sur l'enrobé.

Cette communication se focalisera sur une étude en viscosité menée aux échelles du liant et du mastic bitumineux (pour différents taux de fines) à l'aide d'un DSR (Dynamic Shear Rheometer), en utilisant des géométries plan/plan et cylindre/ailette. Seront présentés la mise en place d'un protocole d'essai cohérent, notamment pour les mesures sur les mastics bitumineux, et l'analyse des résultats obtenus et des différents comportements.

CM-07-911

Analyse de l'effet d'échelle et de la vitesse de déformation sur des mousses de polyuréthane soumises à des sollicitations dynamiques : Comparaison expérience/calcul

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-911

F. Plassard, J. Mespoulet, P.L. Hereil.

Thiot-Ingenierie - Pyubrun (France).

Les matériaux amortissants tels que les mousses de polyuréthane prennent de plus en plus d'importance dans la conception des produits de la vie courante mais aussi des systèmes soumis à des conditions extrêmes (protections anti souffle, milieu spatial, ...). Ces polymères alvéolaires sont élaborés lors de la réaction exothermique de polymérisation par dégazage chimique ou mécanique. Pour une composition donnée, les propriétés mécaniques en quasi-statique sont connues et dépendent directement de la densité apparente. En revanche, la sensibilité de ces matériaux à la vitesse de sollicitation n'est pas aujourd'hui clairement établie.

Cette étude présente les résultats expérimentaux obtenus par l'entreprise THIOT INGENIERIE pour des mousses PU de marque KUVOTEC pour des densités comprises entre 100 et 500 kg/m³. La plage intermédiaire (de 10 à 100 s⁻¹) a pu être investiguée avec des échantillons de grandes dimensions (diamètre 200 mm) à l'aide de la presse dynamique JUPITER (200 t en 3 ms). Les résultats obtenus montrent une influence significative de la vitesse de déformation sur la limite d'écoulement de ce matériau poreux. Ces travaux ont conduit à la fiabilisation des modèles de comportement de ces mousses dans le logiciel LSDYNA.

AF-07-912

Etude de la microstructure et de l'endommagement de composites injectés à matrice PEEK renforcée de fibres de carbone

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-912

O. Guiraud ¹, J. Crevel ², C. Bellot ³.

¹Novitom - Grenoble (France), ²Université de Toulouse - Albi (France), ³ACRDM - Tarbes (France).

Durant ces dernières décennies, les matériaux composites ont vu un très grand essor dans le domaine de l'aéronautique en vue d'alléger les structures tout en gardant de bonnes propriétés mécaniques. Les besoins en pièces de petites et moyennes tailles sont croissants. Ainsi, les procédés utilisés dans le domaine automobile pourraient être utilisés pour la fabrication de ces pièces. Cependant, ceci passe par une maîtrise et la fiabilité des procédés utilisés.

La première partie de cette étude sera axée sur la caractérisation des microstructures obtenues en faisant varier différents paramètres lors de l'injection. Aussi, les taux de fibres ainsi que leurs longueurs seront étudiés dans les pièces afin de s'assurer de leurs homogénéités spatiale et morphologique. De plus, une étude par tomographie synchrotron a permis de déterminer l'orientation tridimensionnelle des fibres dans les pièces injectées. Ces caractéristiques intrinsèques à la fabrication des pièces sont responsables des propriétés mécaniques induites par les paramètres du procédé. Ces techniques permettent d'acquérir des données utiles à la compréhension du comportement et de l'endommagement du matériau. In fine, ces mêmes données peuvent être utilisées pour l'optimisation et la validation des modèles micromécaniques.

La deuxième partie sera axée sur l'étude de l'endommagement de ces matériaux à l'aide de traction monotone ou cyclée suivie par thermographie infra-rouge. Des analyses de tomographie synchrotron in-situ ont également été réalisées sur les essais de traction cyclée afin de suivre l'évolution de la plasticité et de l'endommagement macroscopique dans le matériau.

AF-07-914

Impact sur complexe isolant inox/contre-plaqué/mousse polyuréthane

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-914

L. Caetano ¹, B. Galpin ², A. Penin ¹, V. Grolleau ¹, J.D. Capdeville ³.

¹LIMatB - Lorient (France), ²Saint Cyr Coëtquidan - Saint Cyr Coëtquidan (France), ³GTT - Saint-Rémy-Lès-Chevreuse (France).

Accidents nucléaires, dangerosité des micro-particules émises lors de la combustion du charbon et du pétrole, instabilité politiques en Europe de l'est sont autant de raisons à la forte augmentation de la demande en méthane et de son transport maritime par méthanier. Celles-ci pourraient créer des points froids sur la coque et altérer l'intégrité du navire. Ces bateaux, conçus comme d'immenses vases isothermes maintenant le Gaz Naturel Liquéfié GNL à l'état liquide à -163°C à pression ambiante, ont une durée de vie d'une quarantaine d'année. Leurs cuves sont des cubes de près de 35m de côté souvent constitués d'une peau en acier inox et isolés de la paroi du navire par un sandwich contreplaqué (CP) de 12mm - mousse polyuréthane de 300mm – CP de 9mm.

L'étanchéité de ces cuves doit être garantie. Or, elles sont exposées à des risques de perforation durant leur utilisation entraînant des fuites de méthane. Des études sur ce risque sont alors menées. Pour l'évaluer, une série d'essais d'impact originaux (notamment impact sur catapulte de 2kJ, ou 5kg @ 30m/s) est menée à température ambiante et cryogénique, en dynamique et en quasi-statique. Les premiers résultats mettent en avant l'importance du CP entre l'inox et la mousse dans l'absorption d'énergie due au choc : un CP de 12 mm peut participer à la dissipation de près de 40% de l'énergie cinétique du projectile et empêcher la perforation. Ce résultat et l'absence de données bibliographiques sur le comportement en compression dynamique cryogénique selon la direction radiale du bois ont motivé la présente étude du comportement dynamique du CP à l'impact à l'ambiante comme en condition cryogénique.

Après un rappel des résultats des essais d'impacts de type poinçonnement hémisphérique sur le sandwich inox-CP au moyen de la catapulte, nous présenterons la campagne expérimentale de compression hors plan réalisée aux barres de Hopkinson à l'ambiante et en cryogénie pour atteindre des vitesses de déformation comprises entre 100s⁻¹ et 1000s⁻¹. De la même manière nous présenterons les résultats obtenus en quasi-statique où l'on utilise une machine hydraulique de compression pour couvrir une gamme de vitesse de déformation allant de 1/1000 à 1/s. Les influences de la température de -190°C à l'ambiante et de l'humidité relative du CP de quelques % jusqu'au point de saturation des fibres sont étudiées.

Enfin, une modélisation numérique de l'impact du complexe isolant est proposée et validée par les résultats expérimentaux.

CM-07-931

Caractérisation élastique de bois de différentes densités par Spectroscopie Ultrasonore Résonnante (RUS)

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-931

R. Longo ¹, D. Laux ¹, S. Pagano ², T. Delaunay ¹, E. Le Clezio ¹, O. Arnould ².

¹IES - Université Montpellier 2/CNRS UMR 5214 - Montpellier (France), ²LMGC - Université Montpellier 2/CNRS UMR 5508 - Montpellier (France).

L'utilisation du bois comme matériau est un enjeu important pour les économies d'énergie et pour le stockage de carbone extrait du CO₂. Matériau anisotrope compétitif vis à vis des composites à fibres, c'est dans ses usages hauts de gamme, en substitution à d'autres matériaux de structure, qu'il permet le plus d'économies d'énergie et d'obtenir la plus grande valeur ajoutée. Il faut alors trier et qualifier la ressource en bois en disposant, entre autres, de ses caractéristiques mécano-physiques anisotropes comme ses constantes élastiques. Elles sont au nombre de 9 car le bois est usuellement considéré comme orthotrope à l'échelle millimétrique. Les techniques de caractérisation classiques requièrent généralement de recourir à plusieurs échantillons prélevés dans différentes directions. Néanmoins, du fait de la variabilité du bois au sein d'un même arbre, la cohérence des données obtenues sur différents échantillons n'est pas assurée.

Le but de nos recherches est d'utiliser la spectroscopie ultrasonore résonnante (RUS) [1] pour obtenir les 9 constantes élastiques à partir d'un unique échantillon de bois. Cette technique consiste à mettre en résonance un échantillon de forme connue du matériau, à mesurer ses fréquences propres et à identifier par une méthode inverse ses coefficients d'élasticité.

Nous avons donc adapté cette technique au cas du bois [2], en utilisant des signaux d'excitation à phase optimisée et un système de mesure basé sur la vélocimétrie laser, capable de mesurer les fréquences propres et les déformées modales sur plusieurs faces de l'échantillon [3]. Un programme spécifique d'identification inverse est en cours de développement sur des échantillons de bois de densité balayant quasiment toute la gamme possible.

Ce projet a été soutenu financièrement par le Labex NUMEV (Université Montpellier 2).

1. A. Migliori, J.L. Sarrao, "Resonant Ultrasound Spectroscopy", Wiley, New York, 1997.
2. R. Longo, T. Delaunay, D. Laux, M. El Mouridi, O. Arnould, E. Le Clézio, "Wood elastic characterization from a single sample by resonant ultrasound spectroscopy", Ultrasonics, 52(8):

971-974,

2012.

3. R. Longo, D. Laux, S. Pagano, T. Delaunay, E. Le Clézio, O. Arnould, "Elastic characterization of a large density range of wood by Resonant Ultrasound Spectroscopy (RUS): a comprehensive study", submitted to Wood Science and Technology.

CM-07-933

Etude des mécanismes de déformation d'un alliage réfractaire à haute entropie de mélange

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-933

J.P. Couzinié ¹, I. Guillot ¹, L. Perrière ¹, L. Lilensten ¹, T. Chauveau ², G. Dirras ², Y. Champion ¹.

¹Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE), UMR 7182, CNRS & Université Paris-Est Créteil - Thiais (France), ²Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire des Sciences, des Procédés et des Matériaux (LSPM) - Villetaneuse (France).

Alors qu'il a longtemps été considéré que les alliages métalliques constitués d'un grand nombre d'éléments principaux généraient des microstructures complexes souvent fragiles, Yeh et al. ont récemment suggéré que des systèmes d'alliages formés d'au moins 5 éléments métalliques en proportion quasi-équiatomique (entre 5 et 35%) et possédant des entropies de mélange élevées favoriseraient la formation de solutions solides simples [1]. Ces alliages dits « de haute entropie » (AHE) présentent un large spectre de microstructures et de propriétés (mécaniques notamment), pour certains très nettement supérieures aux alliages « classiques ».

Parmi les pistes explorées, les AHE réfractaires à base de Ta, Nb, Mo, Hf, W peuvent présenter un intérêt important, notamment dans l'industrie aéronautique et/ou militaire de par la stabilité de leur microstructure à des températures bien supérieures à 1000°C, ainsi que leurs propriétés mécaniques spécifiques, au regard des valeurs de résistances mécaniques très élevées. Les premières études de AHE à partir de ces éléments sont très récentes [2] et les résultats très prometteurs. Cependant, à l'heure actuelle et à la lumière des données récentes de la littérature, aucune analyse microstructurale fine des mécanismes régissant la déformation plastique de ces alliages réfractaires n'a été effectuée.

Dans cette étude, nous explorons une nouvelle classe d'alliages réfractaires de haute entropie de mélange basée sur les éléments Ti, Zr, Nb, Hf et Ta. L'alliage, de composition quasi-équimolaire, a été élaboré par fusion à arc électrique. Une analyse par diffraction des rayons-X de l'état brut de coulée révèle une structure désordonnée cubique centrée et une microstructure dendritique. Le comportement mécanique de l'alliage a également été caractérisé à température ambiante par des essais de compression complexes (charge/relaxation/décharge). Ces essais permettent de dégager les composantes effective et interne de la contrainte appliquée et reflètent les processus locaux de déformation [3]. Les résultats, associés à des observations fines en microscopie électronique en transmission, donnent des informations

détaillées sur les mécanismes de déformation de ces alliages réfractaires à haute entropie de mélange.

[1] J.W. Yeh et al. *Advanced Engineering Materials*; 6: 299-303 (2004).

[2] O.N. Senkov et al. *Intermetallics*; 18 (9); 1758-1765 (2010).

[3] X. Feugas. *Acta Materialia* 47 (13), 3617–3632 (1999).

CM-07-948

Perforation de plaques d'aluminium : analyses à faible vitesse et extension à grandes vitesses

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-948

L. Antoinat ¹, R. Kubler ¹, G. Achard ¹, J.L. Barou ², P. Viot ², L. Barrallier ¹.

¹Arts et Métier PArisTech - Aix En Provence (France), ²Arts et Métier PArisTech - Bordeaux (France).

Perforation de plaques d'aluminium : analyses à faible vitesse et extension à grandes vitesses

La perforation de plaques en alliage d'aluminium 2024 (épaisseur 2 mm) par un poinçon conique est présentée ici. Des essais sur puits de chute instrumentés sont effectués à faible vitesse (jusqu'à 6.9 m/s). Les résultats sont analysés en termes de vitesses de perforation, de force d'impact et de nombres de pétales. Des observations à faible vitesse et des mesures de champs par stéréo-corrélation d'images sous la plaque impactée permettent de d'observer les mécanismes de fissuration et de déterminer la déformation de la tôle lors de l'impact. Un modèle éléments finis (EF) coque de perforation est présenté. Les lois de comportement de Johnson Cook en viscoplasticité et de Johnson Cook pour la rupture sont utilisées pour le comportement de l'alliage d'aluminium. Les paramètres du modèle sont calibrés sur les vitesses résiduelles, les courbes d'effort et la propagation de fissure. Les résultats permettent d'obtenir une meilleure compréhension des différents pics d'effort. La simulation EF prédit les déformées mesurées jusqu'à quelques instants avant la rupture.

Ce modèle numérique de perforation est utilisé pour une extension de la présente étude à des grandes vitesses de perforation (entre 100 et 1000 m/s). Il est observé qu'il existe deux types de transition entre différents modes de perforation. La première transition est le passage d'un mode de perforation par pétalisation vers un mode par fragmentation des pétales. La deuxième transition est le passage vers un mode de fragmentation de la cible sans propagation de fissure ni pétalisation. Ces transitions sont identifiées via l'analyse de la propagation des ondes de choc sur le modèle EF et à l'aide d'une approche analytique proposée dans ce travail.

CM-07-1009

Modélisation autocohérente des matériaux hétérogènes élasto-viscoplastiques : une approche à champs translatsés

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1009

C. Mareau ¹, S. Berbenni ².

¹Arts et Métiers ParisTech - Angers (France), ²LEM3, UMR CNRS 7239, Université de Lorraine - Metz (France).

La méthode autocohérente [1] est un des outils permettant de faire le lien entre les mécanismes de déformation à l'échelle locale et le comportement macroscopique effectif. Si la méthode autocohérente a été initialement développée pour des comportements locaux linéaires, des extensions ont été proposées pour différentes classes de comportements non-linéaires : élastoplasticité [2] et viscoplasticité [3].

Dans le cas de l'élastoviscoplasticité, des difficultés supplémentaires apparaissent à cause des différents ordres de dérivation dans la loi de comportement. Une des solutions consiste à recourir aux techniques à champs translatsés introduites par Paquin et al. [4] pour s'affranchir de ces difficultés. Dans ce travail, un modèle autocohérent à variables internes est développé en suivant une démarche similaire à celle de [4]. Néanmoins, à la différence de la formulation sécante de [4], le modèle repose sur une linéarisation affine de la loi d'écoulement viscoplastique. La validation du modèle est réalisée en comparant les résultats de calculs effectués sur des polycristaux à des solutions de référence déterminées par la méthode FFT pour différents chargements thermomécaniques (traction, cyclique, fluage). La comparaison montre que la formulation affine proposée conduit à une description du comportement macroscopique plus proche de la référence que celle obtenue à partir de la formulation sécante de [4] (figure 1). Aussi, comparativement à la formulation sécante, l'état de contrainte-déformation à l'échelle des grains est plus conforme aux prévisions de la méthode FFT avec la méthode affine.

[1] Kröner, E., 1958. Zeitschrift Fur Physik 151, 504.

[2] Hill, R., 1965. J. Mech. Phys. Solids 13, 89-101.

[3] Hutchinson, J.W., 1976. Proceedings of the Royal Society of London A 348, 101-127.

[4] Paquin, A., Sabar, H., Berveiller, M., 1999. Archive of Applied Mechanics 69, 14-35.

CM-07-1015

Écoulement de pentagones non frottant

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1015

E. Azema ¹, F. Radjai ¹, J.N. Roux ².

¹LMGC Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ²Ifsttar Laboratoire Navier - Marnes La Vallée (France).

Les systèmes désordonnés de grains non frottant représentent l'archétype des matériaux amorphes constitués d'un ensemble de particules insensibles à l'agitation thermique, avec des interactions de très courtes portées comme les suspensions concentrées mais aussi certains verres. Par simulations numériques discrètes, on s'intéresse aux propriétés macroscopiques et microstructurales de systèmes granulaires cisailés composés de pentagones réguliers non frottant, en variant systématiquement le nombre inertiel I . Loin de n'être qu'une simplification numérique, un empilement de grains non frottant peut être (dans une certaine mesure) assimilé à une pâte granulaire dense où le seul effet du fluide est d'introduire des interactions de lubrification entre paires de grains proches. Nous montrons que, même en absence de frottement local, les systèmes possèdent un frottement macroscopique lequel augmente avec I , alors que la compacité décroît. A l'échelle microscopique, nous montrons que l'anisotropie géométrique (liée au réseau de contact) et celle des chaînes de forces, ne contribuent pas de manière égale au frottement global. En particulier, l'anisotropie des chaînes de forces domine aux faibles I (principalement due aux contacts face-face), alors que l'anisotropie géométrique prévaut aux plus grandes valeurs (due à la perte de connectivité des particules). Mais de manière intéressante, l'augmentation du frottement macroscopique résulte essentiellement de l'augmentation de l'anisotropie géométrique.

AF-07-1017

CARACTERISATION D'UNE STRUCTURE ENTAILLEE LONGITUDINAL SOUS PRESSION EN ACIER P264GH

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-1017

H. Moustabchir ¹, Z. Azari ², S. Hariri ³.

¹ESIM-FST-Errachidia- UMI - Errachidia (Maroc), ²LaBPS-ENIM-Metz-UPV - Metz (France),
³DTPCIM-ENSM-Douai - Douai (France).

Résumé :

Le phénomène de rupture est un événement dont la prise en compte est d'importance cruciale, de toute évidence, pour les problèmes liés à la sécurité des constructions. Il est donc important de caractériser expérimentalement les matériaux, à savoir le module d'Young, la limite d'élasticité et la ténacité ou la résistance à la rupture.

Cet article présente les techniques expérimentales de caractérisation d'une structure de type pipe, pour évaluer sa fiabilité et la technique numérique par la méthode des éléments finis.

Nous avons réalisé des essais statiques de traction, des essais dynamiques Charpy (Tenacite), des essais nous pression.

L'objectif de cet article est de calculer le Facteur d'Intensité de Contrainte par la méthode volumétrique dans le domaine élastoplastique et déterminer la ténacité réalisant un essai de Charpy.

Abstract :

The phenomenon of rupture is an event whose taking into account is of crucial importance, obviously, for the problems involved in the safety constructions. It is thus important to characterize materials in experiments, namely the Young modulus, the elastic limit and tenacity or the rupture strength.

This article presents the characterization experimental techniques of a structure of the pipe type, to evaluate its reliability.

We carried out tests traction statics, dynamic tests Charpy (Tenacity), hardness tests, pressure test.

The objective of this article is to calculate the stress intensity factor by the volumetric method in the elastoplastic field, to determine tenacity carrying out a test of.

CM-07-1028

Caractérisation du comportement non linéaire de réfractaires flexibles en utilisant la corrélation d'images et le recalage par éléments finis

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1028

Y. Belrhiti ¹, O. Pop ², A. Germaneau ³, J.C. Dupré ³, P. Doumalin ³, M. Huger ¹, T. Chotard ¹.

¹Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS UMR CNRS 7315) - Limoges (France), ²Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes (GEMH) - Limoges (France), ³Institut Pprime, CNRS - Poitiers (France).

La flexibilité des matériaux réfractaires, définie comme leur aptitude à la déformation avant la rupture, est un paramètre essentiel à l'amélioration de leur tenue aux chocs thermiques. Cette propriété peut être développée en modifiant la microstructure du matériau. En effet, dans le cas du titanate d'aluminium ($TiAl_2O_5$), la maille orthorhombique confère aux grains une dilatation thermique anisotrope selon les trois axes cristallographiques et conduit à une microstructure microfissurée après frittage. Ce réseau de microfissures va engendrer, lors d'une sollicitation mécanique, un comportement mécanique non-linéaire. Ce dernier 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. La caractérisation mécanique actuelle de ce type de comportements est obtenue en utilisant les techniques classiques qui sont valides pour les matériaux dont le comportement est purement élastique linéaire. C'est pour cette raison que l'apparition des méthodes optiques de mesures de champs est considérée comme une solution qui permettra une caractérisation mécanique optimale de ce type de matériaux.

Le travail présenté ici est consacré à l'étude de ce comportement non linéaire du $TiAl_2O_5$ grâce à des essais de flexion quatre-points associés à la technique de corrélation d'images numériques pour déterminer les champs cinématiques de déplacements et de déformations. Cette méthode optique sans contact permet de mesurer le degré de similarité entre l'image déformée et celle de référence. Les champs mesurés seront comparés avec les champs simulés en utilisant la méthode de recalage par éléments finis. Cette méthode permet la détermination des propriétés élastiques du matériau.

Les champs de déformations expérimentaux mettent en évidence le caractère dissymétrique du comportement mécanique en flexion du TiAl_2O_5 entre les efforts de traction et de compression. Comme conséquence de cette dissymétrie, la position de la fibre neutre va se déplacer au fur et à mesure que la charge appliquée augmente. Enfin, à partir des champs de déplacements obtenus par corrélation d'images, la méthode de recalage par éléments finis a été développée et utilisée pour identifier l'évolution des propriétés élastiques du matériau pendant l'essai en utilisant une loi de comportement non linéaire.

CM-07-1044

Estimation des contraintes locales dans un monocristal d'acier austénitique par micro-diffraction Laue et EBSD à haute résolution angulaire

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1044

E. Plancher ¹, L. Saintoyant ², D. Loisnard ², J. Stodolna ², E. Bosso ², J.B. Marijon ³, J. Petit ⁴, O. Robach ⁵, N. Rupin ², V. Favier ³, C. Maurice ⁶, O. Castelnau ³.

¹Arts et Métiers ParisTech / EDF / Ecole des mines de Saint-Etienne - Paris (France), ²EDF - Moret-Sur-Loing (France), ³Arts et Métiers ParisTech - Paris (France), ⁴Université Paris Ouest - Paris (France), ⁵CEA - Grenoble (France), ⁶Ecole des mines de Saint-Etienne - Saint-Etienne (France).

L'étude mécanique des polycristaux à l'échelle du grain s'est fortement enrichie des mesures de champs de déformations totales par corrélation d'image. Aujourd'hui, les techniques de diffraction permettent également de mesurer les déformations élastiques, donnant ainsi accès à l'état local des contraintes [1]. Ces mesures restent cependant sujet à de nombreux artefacts qui tendent à surestimer les contraintes présentes dans les métaux, en particulier s'ils sont déformés plastiquement [2,3].

Dans ce travail, la précision des mesures de déformations élastiques par micro-diffraction Laue [4] et EBSD à Haute Résolution angulaire (HR-EBSD) [3,5] est investigué. L'échantillon utilisé est un monocristal d'acier austénitique. Ce monocristal a été fléchi in-situ dans le domaine plastique, sur la ligne CEA-CNRS « BM32 » de l'ESRF. L'état de contrainte hétérogène qui se développe dans l'épaisseur de l'échantillon a été déterminé au cours de l'essai par micro-diffraction Laue. Le profil de contraintes résiduelles a ensuite été mesuré par HR-EBSD puis comparé aux données synchrotron.

La comparaison des mesures par micro-diffraction Laue et HR-EBSD montre un bon accord entre les résultats. Des écarts sur les tendances et la dispersion des mesures de certaines composantes du tenseur des déformations élastiques existent néanmoins. Ils sont attribués à la différence de profondeur de matière analysée (~50nm en EBSD contre ~70µm en micro-diffraction Laue), à la différence de sensibilité sur les composantes de ce tenseur entre l'HR-EBSD (10^{-4}) et la micro-diffraction Laue (10^{-5} dans sa version haute résolution [5]) et à la difficulté de reproduire à l'identique les conditions géométriques entre deux acquisitions.

Les grandeurs mécaniques (limite d'élasticité, module d'écroissage) identifiées à partir des profils de contraintes mesurés par micro-diffraction Laue sont cohérentes avec les caractéristiques physiques du matériau. L'étendue des zones plastifiées (en traction et en compression) mises en évidence sur les profils de contraintes coïncide avec celle des zones couvertes de traces de glissement, observées en surface par microscopie électronique à balayage.

References

- [1] S. Villert et al., *J. Microsc.*, 2009.
- [2] T.B. Britton et al., *Ultramicroscopy*, 2010.
- [3] C. Maurice et al., *Ultramicroscopy*, 2012.
- [4] G.E. Ice and R.I. Barabash, In: *Dislocations in Solids*, Elsevier, 2007.
- [5] A.J. Wilkinson et al., *Ultramicroscopy*, 2006.
- [6] J. Petit et al., *Procedia IUTAM*, 2012.

CM-07-1065

Observation en MET in situ de la déformation plastique de fils d'aluminium sub-microniques

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1065

M. Legros, F. Momprou.

CEMES-CNRS - Toulouse (France).

A partir d'un eutectique Al/Al₂Cu, nous avons isolé des fils d'aluminium par attaque chimique différentielle. Cette technique permet de ne pas introduire de défaut de structure ou d'irradiation qui peuvent affecter les propriétés mécaniques. Ces fils ont ensuite été déformés par microscopie électronique en transmission (MET) et à balayage (SEM) in situ pour observer l'évolution de la structure de dislocations sous contrainte. A partir de mesures de courbures de dislocations mobiles qui donnent la contrainte locale et de mesures par micro-cellules de force sur chaque fil, nous avons pu montrer pour la première fois que les effets de taille observés sur le comportement mécanique des petits mono-cristaux sont dus à l'activation de sources de dislocation spirales. Ces sources sont plus proches de la surface dans les fils les plus fins, ce qui nécessite une courbure accrue des dislocations et donc une augmentation directe de la contrainte nécessaire à la déformation plastique.

Momprou et al, *Source-based strengthening of sub-micrometer Al fibers*, Acta Materialia 2012.

CM-07-1070

Influence du trajet de chargement sur le comportement d'un matériau métallique

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1070

K.D.B. Soho ¹, X. Lemoine ², F. Abed-Meraim ³, H. Zahrouni ¹.

¹LEM3 - Labex DAMAS - Metz (France), ²LEM3 - Arts et Métiers ParisTech - Metz (France),
³LEM3 - Arts et Métiers ParisTech - Labex DAMAS - Metz (France).

Pour la simulation numérique des procédés de mise en forme, les logiciels de calcul par éléments finis commerciaux sont parmi les plus couramment utilisés. Cependant, ces codes de calcul ont certaines limitations ; en particulier, ils contiennent essentiellement des lois de comportement phénoménologiques ne permettant pas de rendre compte des mécanismes physiques de plasticité qui ont lieu à des échelles plus fines ainsi que de l'évolution de la microstructure. Dans ce contexte, on se propose de coupler le code de calcul Abaqus et LAM3 avec des simulations micromécaniques basées sur la plasticité cristalline et un schéma de transition d'échelles autocohérent [1].

Cette stratégie de couplage [2] sera appliquée à la simulation du procédé de laminage afin d'estimer l'influence du trajet de chargement sur l'évolution des caractéristiques mécaniques. Le suivi de certains trajets de déformation, sélectionnés au cours du procédé de laminage, permettra également de prédire l'évolution de la texture du matériau ainsi que d'autres paramètres liés à sa microstructure. Nos résultats numériques seront comparés aux données expérimentales sur des aciers ferritiques fournis par Arcelormitall.

Références :

[1] P. Lipinski and M. Berveiller, "Elastoplasticity of micro-inhomogeneous metals at large strains," *Int. J. Plast.*, vol. 5, no. 1, pp. 149–172, 1989.

[2] S. R. Kalidindi and L. Anand, "An approximate procedure for predicting the evolution of crystallographic texture in bulk deformation processing of fcc metals," *Int. J. Mech. Sci.*, vol. 34, no. 4, pp. 309–329, 1992.

AF-07-1081

MAINTENANCE PREDICTIVE ET PREVENTIVE BASEES SUR L'ANALYSE VIBRATOIRE DES ROTORS

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-1081

A. Boukhoulda.

Laboratoire De Recherche Mécanique Des Structures Et Des Solides Université Djilali Liabès de Sidi Bel-Abbès Faculté des sciences de l'ingénieur - Sidi Bel Abbès (Algérie).

Les pannes imprévues sont quelques fois très coûteuses. La perte de production pendant les réparations engendre un manque à gagner qui peut affecter les bénéfices de l'entreprise. Il devient évident que de telles pannes ne doivent pas être tolérées. Pour régler ce problème, on utilise la maintenance conditionnelle (analyse vibratoire). L'analyse vibratoire est un des moyens utilisés pour suivre la santé des machines tournantes en fonctionnement. A partir des vibrations régulièrement recueillies sur une machine tournante, l'analyse vibratoire consiste à détecter d'éventuels dysfonctionnements et à suivre leur évolution dans le but de planifier ou reporter une intervention mécanique. Pour que la maintenance conditionnelle soit efficace, il faut des mesures précises et fiables de l'état des machines. Un certain nombre de variables des machines peuvent être utilisées : la température, la pression d'huile. Cependant, l'expérience a montré que le paramètre le plus fiable qui donne le plus précocement et de la meilleure façon l'état de détérioration d'une machine tournante est la vibration. Toutes les machines vibrent et, au fur et à mesure que l'état de la machine se détériore (balourd, défaut de roulement ou de palier etc....) le niveau de vibration augmente. En mesurant et en surveillant le niveau de vibration produit par une machine, on obtient un indicateur idéal sur son état. Si l'augmentation de vibration de la machine permet de détecter un défaut, l'analyse des caractéristiques de vibration de la machine permet d'en identifier la cause. On peut ensuite en déduire avec précision le délai avant qu'il ne devienne critique.

Notre travail est consacré à l'étude du comportement vibratoire des machines tournantes, avec une application de la maintenance prédictive et préventive.

AF-07-1086

Une formulation incrémentale pour le calcul du comportement viscoélastique du bois sous humidité variable

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-1086

O. Saifouni, S.L. Nguyen, R. Moutou Pitti, J.F. Destrebecq.

Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut Pascal - Clermont Ferrand (France).

Le bois possède une particularité présentée par sa nature hygroscopique et son caractère différé. Dans ce travail, une nouvelle formulation viscoélastique incrémentale en relaxation basée le modèle de Maxwell à paramètres variant en fonction de l'humidité est développée. Une deuxième méthode pour le calcul des contraintes viscoélastiques sous humidité variable, basée sur le principe de superposition de Boltzmann, est rappelée (Fig 1). Cette méthode est exacte mais elle est coûteuse en terme de temps de calcul et de mémoire de stockage.

Un exemple d'application des deux méthodes sur des courbes expérimentales est proposé. Un modèle de Maxwell à paramètres variables est tout d'abord identifié (Fig 2a). Les deux méthodes pour le calcul de la courbe de relaxation de la contrainte sous deux cycles d'humidité sont appliquées (Fig 3).

La comparaison des courbes (Fig 3) a montré la validité et l'efficacité de l'approche viscoélastique incrémentale proposée.

AF-07-1089

Analyse du comportement mécanique des poutres à gradient variable type FGM

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-1089

L. Hadji ¹, T. Hassaine Daouadji ¹, Y. Tlidji ¹, E.A. Adda Bedia ².

¹Université Ibn Khaldoun - Tiaret (Algérie), ²Université de Djillali Liabes - Sidi Bel Abbas (Algérie).

Dans ce papier, une théorie de cisaillement des poutres d'ordre élevé est développée pour l'analyse statique des poutres à gradient de propriétés type FGM. La théorie présentée n'exige pas des facteurs de correction de cisaillement, et donne lieu à des variations parabolique des contraintes de cisaillement transversale à travers l'épaisseur pour satisfaire les conditions des contraintes de cisaillement nulles dans les faces supérieur et inférieur de la poutre. Dans cette étude on suppose que le module de Young de la poutre varie dans le sens de l'épaisseur selon une simple loi de puissance P-FGM. Les équations d'équilibre pour la poutre FGM ont été trouvées en appliquant le principe des travaux virtuels. La solution de type Navier à été utilisé pour obtenir les résultats en terme des déplacements et des contraintes normales et de cisaillement à travers l'épaisseur de la poutre. Différentes théories de cisaillement d'ordre élevé et la théorie classique des poutres ont été utilisés. La validité de la présente théorie est montrée en comparant certains résultats obtenus avec ceux disponibles dans la littérature. Dans ce papier, une théorie de cisaillement des poutres d'ordre élevé est développée pour l'analyse statique des poutres à gradient de propriétés type FGM. La théorie présentée n'exige pas des facteurs de correction de cisaillement, et donne lieu à des variations parabolique des contraintes de cisaillement transversale à travers l'épaisseur pour satisfaire les conditions des contraintes de cisaillement nulles dans les faces supérieur et inférieur de la poutre. Dans cette étude on suppose que le module de Young de la poutre varie dans le sens de l'épaisseur selon une simple loi de puissance P-FGM. Les équations d'équilibre pour la poutre FGM ont été trouvées en appliquant le principe des travaux virtuels. La solution de type Navier à été utilisé pour obtenir les résultats en terme des déplacements et des contraintes normales et de cisaillement à travers l'épaisseur de la poutre. Différentes théories de cisaillement d'ordre élevé et la théorie classique des poutres ont été utilisés. La validité de la présente théorie est montrée en comparant certains résultats obtenus avec ceux disponibles dans la littérature.

AF-07-1096

Rugosité 3D et l'usure des nanomatériaux frittés en service obtenus par compression isostatique à chaud

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-1096

T. Sayah ¹, K. Hamouda ¹, A. Babichev ².

¹Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés U.S.T.H.B, B.P. 32 EL-Alia, Bab Ezzouar - Alger (Algérie), ²Université technique d'Etat de Rostov - Rostov (Russie, fédération de).

Cette étude a pour but de caractériser la topographie de matériaux frittés obtenus par des essais d'usure. Il s'agira dans un premier temps de s'intéresser à l'évolution de l'usure en fonction des charges appliquées et de caractériser les différentes rugosités qui se dégagent des observations AFM. Les observations de l'état de surfaces obtenues par AFM sont rarement étudiées, en raison de la complexité des phénomènes d'usure responsables de l'enlèvement de matière.

La compression isostatique à chaud (CIC) est le seul procédé qui permette d'élaborer des échantillons totalement denses. A partir de poudre de Cr-Fe-Mo-Ni-Ti-W compactée de façon isostatique à froid, on obtient un échantillon en cru qui est placé dans un conteneur. Un cycle de CIC à une température de 1500°C et avec une pression d'argon de 150 MPa est alors appliqué à cet échantillon. Par ailleurs, la taille des grains des échantillons densifiés a été analysée par microscopie électronique à balayage, par EBSD.

Les essais de frottements secs réalisés ont révélé la coexistence de plusieurs mécanismes d'usure : polissage des grains de carbures, abrasion, adhésion et la formation possible d'un tribofilm.

Les matériaux frittés élaborés en services engendrent un état de surface (couche écrouie, état de contraintes résiduelles et rugosité) très différent de celui issu d'un essai d'usure normalisée. L'objectif est de proposer une méthodologie permettant de prédire l'amorçage de fissure de fatigue en prenant en compte les différentes caractéristiques de l'état de surface.

Cette hétérogénéité consiste en un réseau dendritique (phase ductile) séparé par une dispersion inter dendritique fragile (phase-carbures et phases finement ou grossièrement précipitées).

Les résultats obtenus seront proposés pour déterminer si les mécanismes d'endommagement qui leurs sont associés suivent des lois de comportement tribologique et d'établir des corrélations liant les conditions d'usure à la rugosité des matériaux frittés étudiés.

CM-07-1107

Comportement à l'impact de matériaux composites lin/époxyde

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1107

L. Guillaumat, S. Liang.

ENSAM - Angers (France).

Ce travail se focalise sur des matériaux à base de fibres de lin et résine époxyde soumis à des impacts faible masse. Leur comportement dynamique ainsi que leur tolérance aux dommages en compression après impact ont été étudiés. Les comportements quasi-statique et en fatigue ont été assez largement étudiés mais peu d'études concernent l'impact.

Les plaques composites en lin/époxy ont été fabriquées par thermocompression dans une presse chauffante. Les éprouvettes présentent deux séquences d'empilement différentes de type Quasi-Isotrope [0/90/45/-45]2s et [90/0/-45/45]2s.

Un impacteur de 2,044 kg avec un à embout hémisphérique de 16 mm de diamètre est utilisé. L'énergie d'impact est réglée par la hauteur de chute : 2 à 10 joules par incrément de 2 J. L'éprouvette est posée sur deux appuis cylindres de diamètre 35 mm écartés de 100 mm. Les plaques non impactées et impactées à différents niveaux d'énergie sont ensuite soumises à un essai de compression pour estimer leur résistance après impact (CAI). Des essais de flexion sont réalisés afin de comparer le comportement dynamique et quasi-statique. Des observations microscopiques ont permis d'identifier le niveau d'endommagement présent dans les différentes éprouvettes.

Tous les résultats montrent le rôle prépondérant de la raideur de la plaque. Plus celle-ci est importante et plus l'endommagement est important. La force de contact augmente également et le temps de contact impacteur – composite diminue avec l'augmentation de cette raideur. Les propriétés résiduelles suivent également cette influence.

Les essais quasi-statiques donnent des résultats très proches des impacts ce qui était attendu. La seule différence réside dans la génération, en dynamique, d'oscillations résultantes de modes propres activés par le choc.

Figure 1 Comparaison essais quasi-statique et dynamique pour 8J.

CM-07-1109

Fragmentation des particules au cours de la compaction : une approche numérique

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1109

D.H. Nguyen ¹, É. Azéma ¹, F. Radjai ¹, P. Sornay ².

¹Université Montpellier 2, CNRS, LMGC 34095 Cedex 5 Montpellier, France - Montpellier (France), ²CEA, DEN, DEC, SPUA, LCU, F-13108 Saint Paul lez Durance, France - Cadarache (France).

Dans ce travail, nous proposons une approche numérique basée sur la méthode de Dynamique des Contacts pour simuler la fragmentation des particules au cours de la compaction. Dans cette approche, les particules sont des agrégats cohésifs de fragments polygonaux irréductibles. Le cas de la rupture d'une seule particule est utilisé pour tester la méthode, l'influence des paramètres du modèle (cohésion interne et frottement) ainsi que l'influence de la discretisation du maillage. Nous trouvons que la résistance d'une seule particule augmente à la fois avec la cohésion interne et le frottement. Nos résultats sont conformes à la distribution de Weibull avec une variabilité qui augmente avec le degré d'irrégularité du maillage. Nous appliquons ensuite notre méthodologie pour étudier la compaction oedométrique d'un assemblage de particules. Nous analysons l'évolution de la compacité, de la granulométrie et des formes des particules en fonction de la contrainte appliquée. Nous montrons que le seuil de rupture de l'assemblage granulaire se met à l'échelle avec la cohésion interne des particules, mais il dépend aussi de la distribution de la taille initiale et des formes des particules. L'évolution de la distribution de taille passe par des périodes successives de broyage intense des particules, caractérisé par des instabilités menant à l'éclatement des particules, et des périodes de faible activité de rupture. La distribution de taille des particules évolue vers une distribution en loi de puissance dans la gamme de tailles des particules intermédiaires. Fait intéressant, quelques grosses particules survivent malgré le processus de broyage continu. Cela s'explique par la répartition homogène des forces due à la présence de petites particules entourant les plus grosses. Le rapport d'aspect moyen des fragments tend vers le nombre d'argent ($\sqrt{2}$) quelque soit les formes initiales.

CM-07-1122

Simulation de l'initiation des fissures de fatigue le long des bandes de glissement persistantes

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1122

M. Sauzay, J. Liu.

CEA - Saclay (France).

Un des mécanismes de microfissuration les plus couramment observés consiste en la localisation de la déformation sous forme de bandes de glissement persistantes (BGPs), suivie de la croissance d'extrusions et enfin d'une fissuration aux interfaces entre BGPs et matrice alentour.

Ce mode d'endommagement est simulé par calculs par éléments finis cristallins. La matrice obéit à l'élasticité cristalline tandis que les BGPs dans lesquelles se localise la déformation plastique obéissent à des lois élastoplastiques cycliques. L'identification des paramètres repose sur les boucles d'hystérésis des monocristaux bien orientés de cuivre ou d'acier 316L et la mesure des fractions volumiques de BGPs.

Le taux de production de lacunes est évalué lui aussi à l'échelle des BGPs grâce aux mesures de résistivité après cyclage, avec ou sans recuit consécutif. La diffusion des lacunes vers la matrice est simulée grâce à l'équation de Fick, ce qui induit une dilatation libre croissante dans les BGPs.

Enfin, la décohésion le long des interfaces est simulée grâce à un modèle de zone cohésive. Le paramètre d'entrée essentiel est la valeur de l'énergie de rupture définie comme le double de l'énergie de surface. Cette dernière dépend du métal ou de l'alliage, de la surface considérée (plan {111}) et de l'environnement (adsorption d'oxygène ou d'eau contenus dans l'air...). Une bibliographie a permis de se baser sur des valeurs expérimentales ou issues de calculs ab-initio.

Les calculs d'extrusion mettent en évidence les effets suivants :

- croissance des extrusions beaucoup plus rapide si le vecteur de Burgers traverse la surface libre (facette de type B) du fait d'une accommodation plastique facilitée ;
- hauteur d'extrusion proportionnelle au nombre de cycles, à la longueur de la BGP, à son épaisseur, ainsi qu'au sinus de l'angle entre BGP et surface libre.

Ces résultats sont en accord avec de nombreuses observations de la littérature. Les vitesses de croissance calculées sont proches des valeurs mesurées sur cuivre et acier 316L.

Les résultats des simulations sur l'initiation des fissures donnent aussi des prédictions en bon accord avec les nombres de cycles à initiation mesurés sur ces matériaux, sous forme mono- ou polycristalline, quelle que soit la taille de grains et sous atmosphère inerte ou air.

Des formules analytiques ont été déduites de nombreuses simulations numériques basées sur une grande variété des paramètres d'entrée, permettant un usage aisé de cette modélisation.

KN-07-1123

Homogénéisation en mécanique des matériaux : quelle complexité de la microstructure pour quelles grandeurs d'intérêt ?

07 - Comportements mécaniques

#KN-07-1123

M. Sauzay ¹, J. Liu ¹, F. Rachdi ¹, T. Ghidossi ², L. Signor ², P. Villechaise ².

¹CEA - Saclay (France), ²Institut P' - Chasseneuil Du Poitou (France).

Cette étude vise à évaluer la complexité de la microstructure polycristalline nécessaire à une simulation fiable du comportement macroscopique et de la distribution des contraintes et déformations plastiques moyennes par grain.

L'étude se restreint à l'élastoplasticité cristalline et aux microstructures polycristallines d'aciers austénitiques qui présentent une forte variabilité de la taille de grains, de nombreuses macles de recuit de forme très allongées et peu de texture cristallographique.

Les deux grands types d'homogénéisation sont utilisés :

- homogénéisation à champ moyen reposant sur la solution du problème d'inclusion d'Eshelby et une hypothèse d'autocohérence utilisée lors de l'évaluation des modules macroscopiques. Les lois de localisation de Kröner et de Hill-Hutchinson sont utilisées. Le premier suppose une accommodation thermoélastique tandis que la seconde recourt aux modules élastoplastiques incrémentaux ;

- homogénéisation numérique grâce au calcul par éléments finis. Des microstructures de complexité croissante sont utilisées : grains cubiques, polyèdres à joints en escaliers, polyèdres de Voronoï à joints incurvés. Enfin, un maillage de microstructure "réelle" est utilisé. Th. Ghidossi a répété une quarantaine de fois des opérations de polissage et de mesures des orientations cristallines par EBSD afin de reconstruire une microstructure 3D pixélisée de plus de 1300 grains et possédant la plupart des caractéristiques de la microstructure expérimentale.

Les grains obéissent à des lois élastoplastiques cycliques. L'identification des paramètres repose sur des courbes d'écrouissage cyclique de monocristaux.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- la complexité de la microstructure affecte peu les courbes macroscopiques prédites. L'effet sur les distributions des moyennes par grain est aussi faible, mis à part sur les queues de distributions représentant 1% du total des grains ;
 - plus la déformation est élevée, plus la distribution des déformations plastiques par grain est resserrée, en accord avec les observations sur l'hétérogénéité des microstructures de dislocations de grain à grain ;
 - les distributions de déformations axiales évoluent de manière inverse, en accord avec les mesures de l'hétérogénéité des contraintes dans les polycristaux ;
- Enfin, sur toute la gamme de déformation, les modèles à champs moyens qui négligent les effets de grains voisins sous-estiment d'un facteur deux les amplitudes de variation des distributions.

CM-07-1153

Analyse statistique par simulations EF des champs de contraintes élastiques au sein des grains de surface de polycristaux cubiques à faces centrées et hexagonaux: implications vis-à-vis de la formation des fissures de fatigue

07 - Comportements mécaniques


#CM-07-1153

V.T. Dang, L. Signor, P. Villechaise.

Institut Pprime (UPR3346) - CNRS/ENSMA/Univ. Poitiers - Chasseneuil Futuroscope (France).

La formation des fissures de fatigue au sein des matériaux polycristallins est un phénomène piloté par les champs mécaniques locaux se développant à l'échelle des grains en surface. La microplasticité cyclique, localisée sous forme de bandes de glissement persistantes, joue un rôle essentiel. Les premiers sites d'activation de la plasticité, et donc les sites potentiels d'amorçage, résultent de l'hétérogénéité des contraintes élastiques dues à l'anisotropie élastique cristalline et à la microstructure polycristalline [1, 2]. Suivant une approche similaire à [1] (voir également [3]) basée sur des simulations numériques en champs complets (éléments finis en élasticité cristalline) et des tirages aléatoires de microstructures, les champs de contraintes élastiques sont évalués statistiquement au sein des grains de surface par classe d'orientation cristalline. Les distributions des cissions résolues sur les différents systèmes de glissement, ainsi que les contraintes normales aux plans de glissement, sont analysées afin d'identifier les configurations cristallographiques locales qui favorisent - ou au contraire inhibent - l'activité plastique et la formation de fissure.

Les résultats ont été obtenus pour des aciers inoxydables austénitiques présentant une structure cristalline cubique à faces centrées (CFC). Le rôle de la morphologie 3D des grains, en particulier le rapport de ses dimensions en surface et en profondeur, est analysé. Les résultats sont comparés aux travaux précédents obtenus sur des microstructures 2D ou 3D

simplifiées [1, 3]. La même approche est appliquée à la phase  des alliages de titane présentant une structure cristalline hexagonale compacte (HC). Le rôle respectif de l'anisotropie élastique et celui de l'anisotropie plastique (systèmes de glissement) sont étudiés et comparés

au cas des CFC. La présence de textures cristallographiques sous forme de "macrozones" [4] est prise en compte pour comprendre leur effet sur les modes d'amorçage constatés, ainsi que sur la durée de vie en fatigue et sa dispersion.

[1] M. Sauzay et T. Jourdan, *Int J Fract*, 141, 431-446, 2006.

[2] R. Brenner et al., *Int J Sol Struct*, 46, 3018-3026, 2009.

[3] Y. Guilhem et al., *Int J Fatigue*, 32, 1748-1763, 2010.

[4] F. Bridier et al., *Acta Mater*, 56, 3951-3962, 2008.

CM-07-1155

Caractérisation par nanoindentation de processus thermiquement activés dans le verre métallique massif Mg₆₅Cu_{12,5}Ni_{12,5}MM₁₀

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1155

N. Thurieau, M. Laurent-Brocq, Y. Champion.

Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182, CNRS, 2 rue Henri Dunant - Thiais (France).

Les verres métalliques massifs (VMM) ne présentant pas d'ordre à longue distance, sont caractérisés au niveau macroscopique par une rupture sans élongation plastique. L'absence de défaut susceptible de relaxer la contrainte appliquée conduit à une résistance mécanique élevée. Elle est également à l'origine, par la forte localisation de la contrainte, de la formation et la propagation de bandes de cisaillement (d'épaisseur de quelques nanomètres) conduisant rapidement à la rupture. Une meilleure connaissance des processus d'initiation de ces bandes est essentielle pour envisager l'amélioration des propriétés structurales des VMM. Ces processus sont thermiquement activés et impliquent de faibles volumes de matière (volumes d'activation) variant avec la nature et la composition du VMM.

La formation des bandes de cisaillement a été étudiée pour le verre métallique Mg₆₅Cu_{12,5}Ni_{12,5}(Ce_{0,75}La_{0,25})₁₀. Le matériau a été élaboré par la technique du « twin roll casting » qui consiste à laminier l'alliage en fusion entre deux roues en cuivre (refroidissement de l'ordre de 10³ K/s), produisant une tôle d'épaisseur proche de 300µm. La nature amorphe est contrôlée par DRX. Une dégradation rapide de l'état de surface avec le temps due à l'oxydation de l'alliage a été notée sur cette phase, ce qui nécessite un polissage avant chaque essai. Outre les caractéristiques mécaniques classiques telles que le module d'Young et une dureté apparente, des valeurs de volumes d'activation ont été déterminées suivant deux types de mesures : d'une part, des essais de fluage où l'on évalue la variation de profondeur à force constante ; d'autre part, des essais de relaxation où l'on impose un déplacement maximum constant et où l'on mesure la variation de la force. Les volumes d'activation mesurés ne fluctuent pas autour d'une valeur moyenne, mais sont corrélés comme cela a été montré par Perrière et al. (*Scripta. Mat.*, 2013) dans le cas du fluage. Ce travail a permis également d'évaluer l'épaisseur d'une bande de cisaillement de l'ordre de quelques nanomètres. Les mesures et les résultats obtenus seront discutés en relation avec la structure du VMM.

CM-07-1162

Relations microstructure propriétés mécaniques de composites Aluminium / Nanotubes de Carbone

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1162

F. Housaer ¹, F. Béclin ¹, M. Touzin ¹, A. Legris ¹, D. Tingaud ².

¹UMET / Université Lille1 - Villeneuve D'ascq (France), ²LSPM / Université Paris13 - Villetaneuse (France).

Des composites Al / NTC ont été élaborés par métallurgie des poudres, dans l'objectif d'obtenir un renforcement mécanique de l'aluminium. L'étude présentée ici a pour objectif de corréler ce renforcement aux caractéristiques microstructurales des composites (taille de grains, structure des joints de grain...). Les échantillons ont été obtenus par différents procédés de dispersion de nanotubes de carbone dans une poudre industrielle d'aluminium puis par frittage par pressage à chaud ou par SPS. Ils ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage et par microscopie électronique en transmission avant et après les essais mécaniques.

Trois types d'essais ont été réalisés, microdureté Vickers, small punch test et traction. La pertinence de ces essais pour caractériser le renforcement par des nanotubes de carbone sera discutée, mais l'ensemble des résultats montrent la possibilité d'améliorer la résistance mécanique de l'aluminium. L'impact des différents paramètres d'élaboration (dispersion et taux de nanotubes, températures de frittage...) sur l'optimisation des caractéristiques mécaniques a donc pu être étudié. En particulier nous avons pu mettre en évidence que pour une taille de grains de poudre d'aluminium donnée, il existe un taux optimum de nanotubes correspondant à un maximum de la résistance mécanique du composite. Les conditions de frittage (type de frittage et température) ont également un effet, tant sur le comportement mécanique que sur la présence de certaines phases inter-granulaires. Enfin, le mode d'élaboration de ces matériaux nécessite un broyage de la poudre qui entraîne un affinement plus ou moins important de la microstructure. Une étude comparative avec des échantillons non renforcés a donc été menée afin de décorrélérer le renforcement induits par les nanotubes et celui résultant de la diminution de la taille des grains d'aluminium.

CM-07-1173

Etude du comportement mécanique des solutions solides des alliages à haute entropie

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1173

M. Laurent-Brocq ¹, L. Perrière ¹, S. Chebini ¹, E. Leroy ¹, X. Sauvage ², A. Akhatova ², Y. Champion ¹.

¹Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est, UMR 7182, CNRS - UPE - Thiais (France), ²Groupe de Physique des Matériaux, UMR 6634, CNRS - UN - INSA - Rouen (France).

En rupture avec les approches classiques de métallurgie consistant à allier un voire deux éléments majoritaires avec de nombreux autres éléments fortement minoritaires, les alliages à haute entropie sont composés d'au moins cinq éléments en proportion environ équimolaire. De manière étonnante, on peut obtenir des solutions solides totales, sans intermétalliques ou autres phases fragilisantes. Mais quel est le comportement mécanique de cette solution solide multi-élémentaire, dont le réseau cristallin est fortement déformé ? Les mécanismes de déformation et les défauts observés dans les alliages conventionnels sont-ils toujours applicables ?

Pour contribuer à répondre à cette question, nous avons élaboré un alliage équimolaire CoCrFeMnNi par fusion par induction, puis par coulée par aspiration. Cet alliage a ensuite été caractérisé par diffraction des rayons X, microsonde électronique et sonde atomique tomographique. Un alliage monophasé a effectivement été formé mais il présente des fluctuations de composition chimique à une échelle micronique. Un traitement thermique approprié permet d'homogénéiser ces fluctuations.

Dans un premier temps, pour corrélérer les fluctuations de composition chimique au comportement mécanique, des cartographies de dureté à une échelle submicronique par nanoindentation, couplées à de l'imagerie de type AFM, ont été réalisées. On observe effectivement des fluctuations spatiales de dureté et de topographie des indents (voir fig). Dans un second temps, le comportement rhéologique a été étudié par des tests de pseudo-fluage et de relaxation effectués par nano-indentation. Ces résultats, comparés à des tests macroscopiques de multi-relaxation en compression, permettent de déduire les volumes d'activation caractéristiques des mécanismes de déformation mis en jeu et les variations relatives de densité de dislocations.

AF-07-1207

modélisation de comportement mécanique de pate de ciment lixivié

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-1207

M.L. Salhi, M. Mellas.

laboratoire de recherche en genie civil (LRGC) - Biskra (Algérie).

La lixiviation est l'un des plus importants phénomènes provoquant la dégradation des ouvrages en béton armé, ce phénomène affecte directement la microstructure de la pate de ciment a travers la dissolution des: CH, AFm, AFt et la décalcification de C-S-H. Tant que La portlandite (CH) est l'hydrate le moins stable, sa dissolution seule provoque une chute en grand pourcentage de la résistance mécanique de la pate de ciment. Cela nous montre ce grand rôle joué par la lixiviation de CH et son influence sur les caractéristiques mécaniques de la pate de ciment. Aujourd'hui la modélisation du comportement des matériaux cimentaires est rendue possible grâce aux progrès d'informatiques et au développement d'outils numériques puissants, qui permette un gain de temps, mais aussi une meilleure compréhension de ces phénomènes par rapport a l'expérimentale. Une modélisation 3D est appliquée en introduisant le logiciel ABAQUS (utilisé pour les calculs des propriétés mécaniques). La démarche a été appliquée pour l'étude du comportement mécanique d'une pate de ciment CEMI a E /C=0.5 sous chargement de compression avant et après la lixiviation. Les résultats des simulations sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

CM-07-1209

Modélisation micromécanique de l'endommagement d'un milieu cohésif-volumique ductile

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1209

N. Blal, L. Daridon, Y. Monerie, S. Pagano.

LMGC - Montpellier (France).

Les modèles de zones cohésives sont largement utilisés dans les simulations numériques pour la modélisation des mécanismes d'endommagement et de fissuration. Dans cette étude, un modèle micromécanique d'endommagement est proposé pour un milieu 'cohésif-volumique' à comportement ductile. Un ensemble de critères théoriques et pratiques est ainsi obtenu pour la calibration des modèles de zones cohésives dans les simulations numériques.

Le principe de la modélisation consiste à remplacer une discrétisation de type éléments finis cohésifs-volumiques par un composite contenant un milieu volumique continu (avec un comportement durcissant décrit dans le cadre de la plasticité de Hencky) et une distribution aléatoire d'inclusions cohésives ellipsoïdales (avec un comportement adoucissant qui dérive de la loi retenue pour les modèles de zones cohésives). La distribution spatiale de ces inclusions doit refléter la morphologie de la discrétisation éléments finis considérée. Le comportement global équivalent associé à ce composite est ensuite obtenu par des techniques d'homogénéisation non linéaire (approche variationnelle de P. P. Castañeda). L'avantage de ce modèle est sa capacité à relier d'une façon explicite les paramètres locaux à la réponse effective du matériau, ainsi que d'exhiber l'effet du taux de triaxialité imposée sur la loi globale. A travers une analyse inverse des relations obtenues, des critères pratiques pour la calibration des modèles de zones cohésives sont proposés en fonction : i) des propriétés macroscopiques de la rupture du matériau, ii) du taux de triaxialité imposée ainsi que : iii) des caractéristiques du maillage (taille et morphologie). De fait il est possible de prédire un comportement macroscopique indépendamment de la taille de maillage.

CM-07-1220

Influence des conditions aux limites en micro-déformation in-situ - Analyse en simulation par éléments finis couplée à la simulation de la diffraction

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1220

S. Dancette, C. Le Bourlot, N. Le Roux, G. Marty.

INSA-Lyon, MATEIS CNRS UMR5510 - F-69621 Villeurbanne (France).

Dans le cadre de l'étude du comportement mécanique des matériaux cristallins micro- ou nano-structurés (smaller is stronger), de nombreux essais sont menés à une échelle très fine (nano-indentation, micro-traction ou cisaillement, etc...). Le suivi in-situ de ces sollicitations a montré que les analyses pre- et post-mortem (traces de glissements, observations en microscopie électronique à balayage ou en transmission...) n'étaient pas suffisantes et pouvaient même dans certains cas induire en erreur sur la nature des systèmes activés [Marichal 2013]. Cependant, la réduction de l'échelle de sollicitation induit une importance croissante des effets secondaires des conditions expérimentales (léger désalignement, friction du contact ou conicité du pilier par exemple) et ces derniers deviennent parfois prédominants dans le chargement.

La présente étude vise à modéliser l'influence des conditions expérimentales sur la compression de micro-piliers monocristallins. L'utilisation d'un code éléments finis couplé à une loi de plasticité cristalline permet de simuler la déformation de l'échantillon à l'échelle des systèmes de glissement en fonction des conditions expérimentales. Le résultat est utilisé comme entrée d'un code de simulation de diffraction pour illustrer l'amplitude des écarts expérimentaux et comparer les signatures respectives des objets étudiés (systèmes de dislocations) et des imperfections expérimentales.

Réf :

[Marichal 2013] C. Marichal, H. Van Swygenhoven, S. Van Petegem, et C. Borca. « {110} Slip with {112} Slip Traces in Bcc Tungsten ». Scientific Reports 3 (2013). doi:10.1038/srep02547.

CM-07-1233

Influence de l'injection sur la microstructure de composites à matrice PEEK renforcée de fibres de carbone. Evolution de la microstructure au cours d'essais de traction cyclés.

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1233

O. Guiraud ¹, J. Crevel ², C. Bellot ³, P. Latil ¹.

¹Novitom - Grenoble (France), ²Université de Toulouse - Albi (France), ³ACRDM - Tarbes (France).

Durant ces dernières décennies, les matériaux composites ont vu un très grand essor dans le domaine de l'aéronautique en vue d'alléger les structures tout en gardant de bonnes propriétés mécaniques. Les besoins en pièces de petites et moyennes tailles sont croissants. Ainsi, les procédés utilisés dans le domaine automobile pourraient être utilisés pour la fabrication de ces pièces. Cependant, ceci passe par une maîtrise et la fiabilité des procédés utilisés.

La première partie de cette étude sera axée sur la caractérisation des microstructures obtenues en faisant varier différents paramètres lors de l'injection. Aussi, les taux de fibres ainsi que leurs longueurs seront étudiés dans les pièces afin de s'assurer de leurs homogénéités spatiale et morphologique. De plus, une étude par tomographie synchrotron a permis de déterminer l'orientation tridimensionnelle des fibres dans les pièces injectées. Ces caractéristiques intrinsèques à la fabrication des pièces sont responsables des propriétés mécaniques induites par les paramètres du procédé. Ces techniques permettent d'acquérir des données utiles à la compréhension du comportement et de l'endommagement du matériau. In fine, ces mêmes données peuvent être utilisées pour l'optimisation et la validation des modèles micromécaniques.

La deuxième partie sera axée sur l'étude de l'endommagement de ces matériaux à l'aide de traction monotone ou cyclée suivie par thermographie infra-rouge. Des analyses de tomographie synchrotron in-situ ont également été réalisées sur les essais de traction cyclée afin de suivre l'évolution de la plasticité et de l'endommagement macroscopique dans le matériau.

AF-07-1235

COMPORTEMENT MECANIQUE DES PIPES EN ACIER RENFORCES PAR DES MATERIAUX COMPOSITES

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-1235

Z.E. Bennaceur.

**Laboratoire de Modélisation Numérique et Expérimentale des Phénomènes Mécaniques
Département de Génie Mécanique-Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem-
Algérie (MNEPM) - Mostaganem (Algérie).**

Les pipes métalliques sont particulièrement sensibles aux contraintes internes et externes ou instabilité géométrique, et leur dimensionnement s'opère en ayant recours à des règles simplifiées. En effet ces pipes sont très sensibles à la moindre imperfection géométrique initiale ou de fonctionnement (charges accidentelles, températures, etc). La prise en compte des divers dommages conduits généralement à une perte de capacité portante. Afin de réserver le potentiel de charge de ces pipes, il est nécessaire de les renforcer.

Dans cette étude nous avons réalisé le renforcement des pipes en acier à l'aide de matériaux métalliques et en composites en présence des contraintes de pression. Une ou plusieurs couches de composites sont collées sur la discontinuité du pipe.

Le traitement analytique pour un tel type de problème est complexe et par conséquent nous aurons recours à la modélisation numérique à l'aide du code ABAQUS.

Les résultats montrent que la bonne orientation des fibres par rapport à l'avancée de la fissure influe d'une manière considérable sur la réduction du FIC.

Les propriétés de l'adhésion doivent être optimisées pour augmenter la performance de la réparation de pièce par rapport. La réduction du FIC prend de l'importance lorsque l'épaisseur de l'adhésif diminue.

CM-07-1236


Modélisation variationnelle et non-local d'un matériaux aléatoirement renforcé

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1236

A. Nait-Ali.

Pprime - Poitiers (France).

En combinant convergence variationnelle (-convergence) et théorie ergodique des processus sous-additifs, nous décrivons dans un premier temps le comportement macroscopique d'un matériau aléatoirement fibré dans un cadre élastique. Les sections transversales des fibres sont aléatoirement distribuées suivant un processus ponctuel stationnaire, leur taille est d'ordre ε et la rigidité du matériau dans la matrice est d'ordre ε^p . La limite variationnelle de l'énergie quand ε tend vers 0 est déterministe et non locale. Plus précisément, on s'intéresse au comportement macroscopique d'une structure aléatoirement renforcé par des fibre longues. Pour obtenir le comportement limite de la structure complète, on commence par étudier séparément le comportement dans la matrice et dans les fibres en décrivant la limite variationnelle déterministe de chacune des fonctionnelles d'énergies. Dans notre problème, l'aléatoire intervient seulement par la position des centres de chaque fibres d étant supposées verticales. De plus la repartition est supposé ergodique, ce qui nous permet d'obtenir un modèle homogénéisé déterministe.

La fonctionnelle limite est de la forme suivante:



où u correspond au champ de déplacement dans la matrice, est v qui est une variable interne qui correspond à un déplacement "virtuel" des fibres dans la direction de ces dernières. C'est justement ce v qui non donne la non localité relative a un tel matériaux composite.

Ce travail est fait dans le cadre d'un problème élastique, il sera également traité le cas d'un modèle non-local d'endommagement.

CM-07-1267

La nanoindentation 2D : performances et perspectives ouvertes par cette évolution de la technologie

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1267

M. Fajfrowski, V. Jardret.

michalex.com - rueil malmaison (France).

La caractérisation des propriétés mécaniques à nanoéchelle est aujourd'hui essentiellement réalisée par des essais de nanoindentation. Sauf développements de laboratoires très particuliers, cette technique ne permet pas de mesurer l'isotropie des matériaux. Nous proposons un nouvel instrument commercial reliant deux têtes de mesures permettant de mesurer les informations de force et déplacement dans deux plans perpendiculaires. Cet instrument permet de réaliser des essais quasi statiques ou dynamiques dans les deux directions. Il est ainsi possible d'accéder aux raideurs normales et latérales de contact. Une attention particulière a été portée pour minimiser les effets de cross talk (interaction) d'un axe sur l'autre, ainsi qu'à la possibilité de mesurer de très faibles modules d'élasticités, inférieurs à 100 kPa, qui sont généralement les plus intéressants en terme d'isotropie.

Des essais de nanorayage et de morphologie 3D sont également possibles, grâce à l'emploi de tables de déplacement de résolution nanométrique sur de grandes courses, supérieures aux possibilités offertes par les tables piézo traditionnelles.

Le principe général de fonctionnement ainsi que des applications sur matériaux mous et des essais de rayage seront présentées.

Figure : Evolution des raideurs normale et latérale pour une indentation sur caoutchouc à 20Hz

CM-07-1273

Modélisation du comportement mécanique d'un PET; effet de la cristallisation

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1273

F. Gehring, J.L. Bouvard, N. Billon.

CEMEF - Sophia Antipolis (France).

Malgré les différentes approches proposées dans la littérature, la modélisation du comportement mécanique des polymères n'est pas une chose évidente. La présence de non-linéarité dans le comportement mécanique à déformation même modérée est une difficulté majeure pour proposer un modèle générale. Le comportement mécanique et la modélisation 3D d'un PET en adéquation avec sa microstructure sera discutée. Une étude expérimentale complète alliant DSC/diffraction aux rayons X/DMA/essai de traction et de cisaillement couplé à des mesures de champs de déformation et de température a été menée afin de caractériser rigoureusement le comportement thermomécanique d'un PET en corrélation avec sa microstructure. L'effet de la cristallisation sur le comportement mécanique a été étudié à différentes vitesses de déformations et à différentes températures. La modélisation du comportement a été entreprise dans le cadre de la thermodynamique des milieux continus en utilisant la loi de comportement des matériaux viscoélastiques proposé par Billon [1]. L'approche proposée s'appuie sur un concept de réseau statistique équivalent modifié afin de rendre compte de l'effet de l'évolution de la microstructure associée aux processus inélastiques prenant place dans le polymère. L'idée principale consiste à considérer que les évolutions des variables internes associées aux éléments microstructuraux qui sont perturbés par la déformation sont compensées par une relaxation de l'énergie élastique stockée en respect des règles de la thermodynamique. Le modèle de réseau choisi est celui d'Edward Vilgis et les évolutions microstructurales envisagées sont le dé-enchevêtrement et le glissement des chaînes polymères les unes par rapport aux autres. Cette approche est utilisée pour la modélisation du comportement mécanique du PET amorphe et semi-cristallin et permet de reproduire les effets viscoélastiques en utilisant un seul modèle et en utilisant un jeu de paramètres par microstructure. On discutera les évolutions de paramètres à l'éclairage d'une description aussi complète que possible de la microstructure cristalline.

[1] Billon N; 2012; New constitutive modeling for time-dependent mechanical behavior of polymers close to glass transition: Fundamentals and experimental validation; Journal of Applied Polymer Science, 125 (6) pp. 4390-4401

CM-07-1284

Friction dans les nanotubes, Carbone glissant ou Nitrure de Bore collant

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1284

A. Nigues, A. Siria, P. Vincent, P. Poncharal, L. Bocquet.

Univ Lyon1 (France).

L'étude de la friction à l'échelle nanométrique a révélé de nouveaux comportements qui diffèrent fortement des comportements macroscopiques décrits par les lois d'Amontons-Coulomb [1,2]. Dans cette étude [3], des nanotubes multiparois sont étirés entre un diapason à quartz en configuration AFM (TF-AFM) et un nanomanipulateur. Nous comparons les réponses mécaniques de nanotubes de Carbone (CNTs) et de Nitrure de Bore (BNNTs) pendant la fracture et le glissement télescopique des parois qui s'en suit.

Nous observons que le frottement intercouche dans le cas des BNNTs isolant présente un comportement fortement visqueux qui dépend de la surface en contact alors que dans le cas des CNTs, la friction intercouche est nulle dans la précision des mesures expérimentale. Nous attribuons cette différence au caractère fortement ionique du BN qui entraîne une localisation des charges contrairement au CNTs qui a un comportement semi-métallique.

[1] Vanossi, A. Manini, N. Urbakh, M. Zapperi, S. Tosatti, E. Modeling friction: From nanoscale to mesoscale, Rev. Mod. Phys. 85 , 529 (2013)

[2] Persson, B. N. J. Sliding Friction - Physical principle and applications , 2nd ed (Springer, Berlin, 2000).

[3] A. Nigues, et al. accepted in Nature Materials

KN-07-1291

L'apport de la MET in-situ dans la compréhension des mécanismes de plasticité aux joints de grains

07 - Comportements mécaniques

#KN-07-1291

F. Mompiau.

CEMES-CNRS - Toulouse (France).

Les métaux nanocristallins ont des propriétés mécaniques exceptionnelles mais les mécanismes élémentaires de déformation qui en sont responsables sont encore mal connus et leur ductilité est encore mal maîtrisée. Depuis plusieurs années, les recherches s'orientent vers des mécanismes mettant en jeu spécifiquement les joints de grains tel que la croissance de grain sous contrainte, ou le glissement intergranulaire. Bien que ces mécanismes soient suspectés depuis longtemps d'être responsables de la superplasticité de nombreux métaux et céramiques, ou de jouer un rôle dans les mécanismes de recristallisation, une meilleure connaissance de ces mécanismes est un pré-requis indispensable en vue de l'amélioration de matériaux nanostructurés que ce soit pour des applications en microélectronique (film mince) ou des matériaux de structures.

D'un point de vue expérimental, explorer ces mécanismes dans de très petits cristaux à une échelle de temps pertinente reste encore un défi. Les expériences de déformation in situ dans un microscope électronique à transmission (MET in-situ) permettent de ce point de vue de jeter un éclairage intéressant sur ces mécanismes.

Dans cet exposé, j'illustrerai plusieurs aspects de la plasticité impliquant les joints de grains à l'échelle du joint individuel (déformation à haute température de bicristaux d'Al) ou à l'échelle du polycristal (films minces à grains ultrafins). L'ensemble de nos observations ainsi que de nombreuses études indiquent clairement le rôle important du couplage entre déformation plastique et migration de joint de grains. Je montrerai que ce mécanisme est assuré par le mouvement de disconnexions (dislocations d'interface) en accord avec la simulation par dynamique moléculaire. La richesse de disconnexions dans un joint de grains donné offrent un large spectre de couplage déformation/rotation-migration, en accord avec les observations.

Refs:

Rajabzadeh, A.; Legros, M.; Combe, N.; Momprou, F. & Molodov, D. A. Evidence of grain boundary dislocation step motion associated to shear-coupled grain boundary migration *Phil. Mag.*, 2013, 93, 1299-1316

Rajabzadeh, A.; Momprou, F.; Legros, M. & Combe, N. Elementary Mechanisms of Shear-Coupled Grain Boundary Migration *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110, 265507

CM-07-1338

Modélisation par éléments finis du comportement mécanique d'un matériau composite soumis à l'impact à faible vitesse

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1338

M. Djilali Beida ¹, Z. Ramdane ², O. Jaime Vina ³, A. Antonio Arguelles ³.

¹Doctorant - Mostaganem (Algérie), ²Professeur - Mostaganem (Algérie), ³Professeur - Gijon (Espagne).

Le comportement mécanique d'un composite soumis à l'impact à faible vitesse a été modélisé par la méthode des éléments finis. Le composite en question est de matrice époxy renforcée par des fibres en carbone de séquence d'empilement [45/0/-45/90]s. Le composite a été soumis à l'impact à faible vitesse par de différents types d'impacteurs (Sphère, Cylindre et tronc de cône). Tous les impacteurs impactent au centre la plaque en composite. La modélisation numérique a été réalisée au moyen du logiciel LS Dyna. Le modèle Mat54 est utilisé pour la plaque laminée, tandis que le modèle Mat20 est employé pour les impacteurs. La vitesse d'impact utilisée est de 6m/s. Les déplacements, la force d'impact, l'énergie d'impact et la contrainte de Von Mises ont été représentés graphiquement en fonction du temps d'impact. Des résultats obtenus, on note que l'impacteur sphérique fourni une force d'impact maximale par rapport aux deux autres (cylindre et tronc de cône) une valeur de l'ordre de 0.035KN.

Abstract :

In this paper, the impact behavior of composite material was investigated using the LS DYNA à finite element package. The composite was made of epoxy matrix reinforced with carbon fiber of ply stacking 45/0/-45/90]s. The composite material was subjected to three different shapes of impactors (ball, cylinder, truncated cone) with the impact velocity of 6m/s. All the impactors dropped the plate at the center. The loads, the impact energy, the displacements and the Von Mises stresses were represented in a different graphs en fonction of time.

AF-07-1342

la réponse au flambement des pipes en composite hybride (Al/Carbone/epoxy) sollicités à la compression

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-1342

L. Belgacem ¹, D. Ouinas ².

¹welding and NDT research centre - Alger (Algérie), ^{2**} Laboratoire de modélisation numérique et expérimentale des phénomènes mécaniques, Département de génie mécanique université de Mostaganem - Mostaganem (Algérie).

Dans ce travail, la méthode des éléments finis est utilisée pour étudier l'effet géométrique sur le comportement mécanique des pipes en composite hybride stratifiés. Les effets de diamètre de pipe, l'épaisseur de la couche du stratifié et l'orientation des fibres, avec et sans la présence d'entailles circulaires sur le comportement au flambement sont mises en évidence. Dans ce cas la sollicitation du flambage est induite par déplacement imposé. les résultats montrent que les pipes sont plus rigide lorsque les fibres sont disposés parallément à l'axe de la sollicitation et que les plus grande valeurs de la charge critique sont enregistrés pour le diamètre 400mm. par ailleurs, quelque soit le rayon de l'entaille, ce le coefficient de flambement est quasiment stable pour chaque orientation correspondant aux épaisseurs variant dans la fourchette 0.1mm-0.4mm et atteint sa valeur minimale à l'angle 90°qui est nettement inférieure aux autres orientations.

CM-07-1356

Nanomécanique : analyse Raman du processus de charge, fatigue et rupture de fibres polymères synthétiques ou naturelles

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1356

P. Colombar.

Sorbonne Universités, UPMC Paris 6, MONARIS umr8233 CNRS - Paris (France).

La spectroscopie vibrationnelle analyse directement la liaison chimique, maillon de la chaîne mécanique, toute mise en charge modifiant les modes de vibration. Les modes les plus sensibles sont les modes de très faible énergie ($<200\text{ cm}^{-1}$) correspondant aux mouvements d'ensemble des chaînes macromoléculaires, modes spécifiques des organisations ordonnées/cristallines et amorphes et les modes des vibreurs isolés X-H, très sensibles aux faibles modifications de leur environnement via la liaison hydrogène. Leur analyse spécifique de fibres sollicitées en charge ou allongement contrôlée permet de suivre le comportement différencié ou non des chaînes ordonnées et amorphes de fibres synthétiques (PA66, PET, PP, PBO, Kevlar) et naturelles (cheveux, soies de vers à soie ou d'araignée). Le comportement dans le processus de mise en charge (tension ou compression) informe sur la microstructure, en particulier sur sa variabilité (fibres naturelles) et les phénomènes à l'origine de la fatigue et de la rupture. Les tout récents progrès instrumentaux (filtres ULF) facilitent grandement ce type d'analyse qui jusqu'à présent demandait des temps de mesure très longs et devraient permettre une large application de cette approche.

CM-07-1359

Observation in-situ et modélisation de la plasticité dans les aciers TWIP

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1359

S. Dancette, S. Cazottes, J. Montarsolo.

INSA-Lyon, MATEIS CNRS UMR5510 - 69621 Villeurbanne (France).

Les aciers TWIP sont des aciers austénitiques à Très Haute Résistance qui présentent un compromis exceptionnel entre résistance mécanique et ductilité. Ils ont fait l'objet d'une activité intense de recherche dans la dernière décennie, en particulier dans l'objectif d'éclaircir les mécanismes élémentaires de plasticité à l'origine de ces propriétés exceptionnelles [Bouaziz 2011]. Le rôle des macles mécaniques, qui constituent un vecteur additionnel de la plasticité, leurs interactions avec les systèmes de glissement des dislocations présentent encore des aspects obscurs : leur contribution à l'écroutissage, au développement de la texture, leur capacité à se déformer, etc...

Dans cette étude, un essai de traction sur un acier TWIP (1,1%C, 16,9 % Mn) a été mis en place in-situ dans un microscope électronique à balayage avec détecteur EBSD. Une zone d'étude de quelques centaines de microns a été suivie en EBSD depuis l'état initial jusqu'à environ 30 % de déformation. Le développement préférentiel du maillage dans certains grains, les trajets de réorientation cristalline, le développement de la mozaïcité, etc... ont pu être observés et quantifiés. Par ailleurs ces observations ont été comparées avec les résultats d'un modèle de plasticité cristalline intégrant le maillage [Dancette 2012]. Les succès et les erreurs dans les prédictions sont discutés et analysés en mettant en particulier en évidence l'influence des interactions entre grains voisins.

Références :

[Bouaziz 2011] O. Bouaziz, S. Allain, C.P. Scott et al., High manganese austenitic twinning induced plasticity steels: A review of the microstructure properties relationships, Current Opinion in Solid State and Materials Science 15 (2011) 141-168

[Dancette 2012] S. Dancette, L. Delannay, K. Renard et al., Crystal plasticity modeling of texture development and hardening in TWIP steels, Acta Materialia 60 (2012) 2135–2145

KN-07-1363

Prévision de l'amorçage d'une fissure interfaciale dans un matériau fragile

07 - Comportements mécaniques

#KN-07-1363

E. Martin.

LCTS - UMR 5801 - Pessac (France).

La prévision de l'amorçage d'une fissure est nécessaire pour analyser les mécanismes de fissuration des multimatériaux fragiles [1]. On s'intéresse ici à la rupture d'une interface qui intervient dans différentes situations comme l'amorçage d'un délaminage dans une structure stratifiée [2] ou l'amorçage d'une décohésion à l'interface fibre/matrice dans un matériau composite [3].

L'analyse proposée emploie un critère d'amorçage qui couple une condition énergétique et une condition en contrainte [4]. Elle est utilisée pour analyser la rupture d'un assemblage céramique brasée et caractériser l'interface rompue. Les résultats fournis par le critère couplé sont aussi comparés avec ceux issus d'une approche différente de type "zone cohésive".

[1] D. Leguillon, E. Martin. 2013. The strengthening effect caused by an elastic contrast-part I : the bimaterial case, *International Journal of Fracture*, 179:157–167.

[2] E. Martin, D. Leguillon, N. Carrère. 2010. A twofold strength and toughness criterion for the onset of free-edge shear delamination in angle-ply laminates. *International Journal of Solids and Structures*, 47:1297-1305.

[3] E. Martin, B. Poitou, D. Leguillon, J.M Gatt. 2008. Competition between deflection and penetration at an interface in the vicinity of a main crack, *International Journal of Fracture*, 151:247-268.

[4] D. Leguillon. 2002. Strength or toughness ? A criterion for crack onset at a notch, *Eur. J. Mech. A /Solids* 21:61-72.

CM-07-1376

Prédiction de structures cellulaires polymériques en mécanique des fluides numérique et étude des propriétés mécaniques.

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1376

M. Dabo, T. Roland, C. Gauthier, P. Kekicheff.

ICS - Strasbourg (France).

Les propriétés mécaniques des mousses polymère sont principalement influencées par les propriétés du matériau constitutif (cristallinité, taux de réticulation, orientation moléculaire) et par la morphologie cellulaire. Pour étudier l'influence de ces paramètres structuraux sur les propriétés mécaniques, un modèle basé sur la mécanique des fluides numérique a été développé. Il permet de suivre l'évolution géométrique de microstructures de mousses au cours de leur élaboration, à travers la prise en compte de :

- La distribution spatio-temporelle des cellules de gaz.
- L'interaction entre deux phases fluides : le gaz dans les cellules alvéolaires modélisé comme un gaz parfait compressible et le mélange polymère modélisé par un fluide incompressible et viscoélastique. Durant le processus de fabrication, le gradient de pression existant entre les cellules de gaz et le mélange polymère régit la cinétique de croissance de ces cellules.

Un programme de simulation numérique basé sur la méthode « level set » pour le suivi des contours de cellules, et sur la méthode « ghost fluid » pour la prise en compte des discontinuités à l'interface mélange polymère /gaz a été développé. Le modèle permet d'effectuer des simulations de microstructures de mousses polymères à partir de paramètres physiques d'entrée propres au mélange polymère (masse volumique, module élastique, viscosité, tensions superficielles...) et propres au processus de fabrication (pression dans le mélange, distribution des cellules alvéolaires dans la mousse..).

Par rapport à un modèle précédemment développé par notre équipe [1] et basé sur une méthode d'approximation par champ de forces, ce modèle « fluide » apporte plus de cohérence physique mais aussi moins de dissipations numériques. Il permet de décrire les

interactions entre les deux phases fluides (gaz et mélange polymère) présentes dans la région d'intérêt de la simulation.

Nous pouvons alors obtenir différents types de morphologies de microstructures avec leurs données statistiques propres (porosité, épaisseur des parois, rapport de la taille des cellules et de leurs distributions...) et, au final, mener une étude élément fini sur les propriétés mécaniques en fonction de ces différentes morphologies de microstructures.

[1] <http://hdl.handle.net/2042/52524>, M.L Dabo, T. Roland, P. Kékicheff, C. Gauthier

CM-07-1414

Cu grain boundary embrittlement by liquid Hg : micro and atomic scale modeling

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1414

J. Colombeau, M. Bourcier, V. Aubin, T. Auger.

ECP - Chatenay-Malabry (France).

Liquid metal embrittlement (LME) is the transition from ductile to brittle fracture when a metallic material is stressed in contact with a liquid metal. In spite of decades of studies, this phenomenon is still fundamentally not well understood. In the case of intergranular fracture, one of the questions one can ask is whether it is strain or stress controlled. The particularly small level of stress and/or strain required to initiate cracking is puzzling in several cases. Modeling at intermediate scale coupled to atomic scale modeling is carried out to provide insights into the LME mechanism as well as being a step towards a predictive framework allowing a description of crack propagation.

We will first present experimental evidences of LME for the Cu/Hg couple at different scales. This is the starting point for a detailed investigation of LME at 2 modeling scales. At the microstructure scale, a crystal plasticity framework is used to model the plastic deformation in copper. The microstructure used is extracted from experimental measurements by 3D-EBSD. We will present the distribution of normal stresses at grain boundaries in such a realistic 3D microstructure as a function of strain. This gives the distribution of normal stresses ahead of a crack tip while taking into account plastic dissipation. One of the key information that can be extracted is the typical order of magnitude of stress-strain state at GB in order to constrain crack initiation models.

At the atomic scale, we have investigated the Hg induced fracture of the symmetric high energy copper $\Sigma 5(210)$ GB by density functional theory calculations. A cohesive zone model of the GB fracture will be presented made of slabs of different phases of the separation process. The relevant solid-liquid interface, Cu(210)/Hg, have been modeled using ab-initio molecular dynamics in a geometry allowing to model the effect of an additional disjoining pressure induced by nanosized capillary layer. This will be shown to be key to drastically reduce the GB fracture resistance. The need to include such effects is strengthened by the improved match with the typical mechanical states suggested by the crystal plasticity framework.

The perspectives and the shortcomings of such an approach to LME will be discussed both from the point of view of finding a suitable fracture mechanism and from the point of view of building predictive higher scale cracking models.

CM-07-1417

Analyse expérimentale et modélisation de l'endommagement de composites à matrice métallique Fe-TiB₂ lors d'essais de cisaillement simple

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1417

M. Dammak, M. Gaspérini, P. Franciosi.

LSPM-CNRS, Université Paris 13 - Villetaneuse (France).

Les composites à matrice métallique présentent un intérêt considérable pour l'allègement des structures si l'amélioration de leur module spécifique s'accompagne d'un bon rapport résistance/ductilité. Le développement récent et prometteur de composites à matrice en acier ferritique renforcée par des particules céramiques fragiles nécessite l'analyse de leur endommagement lors de différents chemins de chargements pour la modélisation de leur comportement mécanique et la prévision de leur formabilité.

La présente étude porte sur un nouveau composite à matrice ferritique renforcé par des particules TiB₂, soumis à des essais de cisaillement simple jusqu'à de grandes déformations plastiques monotones ou cumulées. Le composite est considéré après laminage à chaud, suivi ou non de traitement thermique fournissant, à population identique de particules, dont les textures cristallographique et morphologiques sont très marquées, deux nuances différant essentiellement par la taille moyenne de grains de la matrice.

L'analyse expérimentale par MEB-EBSD des évolutions microstructurales statistiquement représentatives a montré que l'endommagement correspond principalement à des ruptures en mode d'ouverture de particules mono ou polycristallines. Le traitement d'images par procédures numériques spécifiques a permis de quantifier son évolution avec la déformation plastique globale cumulée, ainsi que l'effet de la taille des particules et du changement de sens de sollicitation. Les résultats montrent également que l'endommagement est plus sévère pour la nuance à plus petits grains de matrice.

Pour estimer en chargement monotone les contraintes de rupture dans les particules en fonction de leur taille, en utilisant les résultats expérimentaux sur les taux et tailles de particules restant saines à divers stades de la déformation, un calcul d'homogénéisation a été utilisé. Le matériau étant de type matrice élastoplastique à renforts particuliers élastiques fragiles endommageables, une formulation de type affine pour comportement non linéaire a été

retenue. Le dommage par rupture des particules y est représenté par l'apparition progressive d'une troisième phase constituée des particules rompues sous l'accroissement, avec la déformation, des contraintes supportées. Malgré les hypothèses simplificatrices utilisées dans la simulation, l'accord obtenu avec les tendances expérimentales observées montre la bonne capacité d'une telle modélisation de l'endommagement.

AF-07-1441

CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET RHEOLOGIQUE DES PÂTES D'ARGILES A BASE DE KAOLIN APPLICATION A L'EXTRUSION DES PÂTES CERAMIQUES

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-1441

S. Mahi ¹, N.E.E. Boudjenane. ², M. Belhadri ³, L. Hammadi. , ⁴.

¹Doctorante - Oran (Algérie), ²MCA - Oran (Algérie), ³Professeur - Oran (Algérie), ⁴Docteur - Oran (Algérie).

RÉSUMÉ :

L'extrusion est une technique de fabrication très employée dans l'industrie, et qui reste assez mal maîtrisée dans des domaines tels que les polymères et les pâtes d'argile ou les défauts sont souvent observés pendant l'extrusion.

La détermination des propriétés physico-chimiques et rhéologiques des argiles, semble être un moyen de luttés très efficaces contre l'apparition des défauts. Elle permet d'anticiper et prévenir divers formes de déformations. La visualisation de l'écoulement lors de l'extrusion s'avère être un outil de première importance pour le mécanisme de fissuration des extrudas de pâtes d'argile.

Une extrudeuse à piston a été développée au laboratoire afin de vérifier la qualité des extrudas.

Cette étude a permis de mieux comprendre les procédés d'extrusion des pâtes d'argiles en concordance avec la caractérisation Physico-chimique et rhéologique des pâtes d'argiles à base de Kaolin dans le domaine de la céramique.

Les approches rhéologiques ont conduit à un modèle descriptif de l'écoulement de la pâte dans l'extrudeuse.

Pour étudier l'influence de la concentration volumique, on a fixé le temps d'agitation à 24 h, puis on a fait varier la concentration volumique de l'argile.

Le comportement rhéologique de ces argiles est décrit par la loi de Herschel-Buckley.

Nous avons reporté les points d'essais le kaolin pour différentes concentrations volumiques. On remarque que l'apparition du seuil dépend de la concentration en argile.

AF-07-1452

ETUDE RHEOLOGIQUE DES ARGILES UTILISEES DANS LA CERAMIQUE

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-1452

F. Merabet ¹, N.E.E. Boudjenane ², M. Belhadri ³, L. Hammadi ⁴.

¹doctorante - Oran (Algérie), ²MCA - Oran (Algérie), ³PROFESSEUR - Oran (Algérie),
⁴DOCTEUR - Oran (Algérie).

Résumé- Dans ce travail ; les études réalisées ont portés sur 3 échantillons d'argiles (A1.A2 et A3) ainsi que la barbotine utilisées dans la fabrication des carreaux céramique, au niveau de l'usine CERAMIR qui se trouve à l'ouest algérien.

Les argiles et la barbotine ont été analysées préalablement pour la caractérisation physique et minéralogique.

Le but est d'étudier et de représenter l'influence de la concentration massique sur le comportement rhéologique de ces échantillons.

Pour ajuster la dépendance de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement le modèle de Bingham à été choisi pour les trois argiles A1, A2 et A3. Et le modèle d'Herschel-bulkley à été choisi pour la barbotine, Pour des concentrations variantes entre 10 et 40%.

Pour des concentrations supérieure à 20% ; l'augmentation de la contrainte seuil et de la viscosité de Bingham en fonction de la concentration volumique est très remarquable pour l'argile A3.

Pour la barbotine nous avons remarqué que l'apparition du seuil dépend de la concentration en argile.

KN-07-1478

tomographie synchrotron pour l'etude de l'endommagement ductile

07 - Comportements mécaniques

#KN-07-1478

E. Maire.

mateis - Villeurbanne (France).

La tomographie aux rayons X couplée à des essais de traction in situ est apparue dans la dernière décennie comme une technique expérimentale de caractérisation apportant des informations nouvelles sur les phénomènes étudiés en mécanique des matériaux. L'endommagement ductile a par exemple fortement bénéficié de cet apport. Cet exposé expliquera comment, en montrant sur des exemples la visualisation qualitative et surtout les mesures quantitatives des phases d'amorçage, de croissance et de coalescence de l'endommagement. L'exposé abordera aussi les tendances récentes d'évolution de la technique vers des images acquises à plus grande fréquence, utiles pour les ruptures plus catastrophiques, ainsi que l'imagerie synchrotron à très haute résolution pour observer de très petites cavités.

CM-07-1489

Simulation atomistique de l'irréversibilité du glissement cyclique en surface dans les métaux de type CFC

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1489

Z. Fan ¹, M. Sauzay ², O. Hardouin Duparc ³.

¹CEA Saclay/EDX - Gif Sur Yvette/ Palaiseau (France), ²CEA Saclay - Gif Sur Yvette (France), ³Ecole Polytechnique - Palaiseau (France).

La fatigue induite par chargement cyclique est un mode d'endommagement majeur des métaux [1]. Elle se caractérise par de forts effets d'environnement et de larges dispersions des durées de vie qu'il convient de comprendre et de prédire. Les chargements cycliques induisent des glissements plastiques partiellement irréversibles qui sont une cause principale de la fissuration. Plusieurs mécanismes d'irréversibilité ont été proposés selon le matériau, la déformation cyclique, la température et les effets d'environnement.

L'objectif de cette étude est d'analyser les comportements mécaniques des marches en surface au niveau atomique afin de comprendre l'irréversibilité du glissement en surface. Les matériaux analysés sont de type cfc : aluminium, nickel, cuivre et argent.

La méthode de simulation est la dynamique moléculaire avec des potentiels de type EAM/FS (Embedded Atom Model / Finnis Sinclair) semi-empiriques adaptés à ces métaux [2-3].

Nous avons trouvé que l'annihilation de la marche est possible mais assez difficile pour des marches avec un angle obtus qui garde leurs géométries après relaxation, une force à l'ordre d'un GPa est nécessaire. Des reconstructions à la pointe des marches sont observées pour des marches avec un angle aigu, ces reconstructions peuvent induire une très forte irréversibilité pendant les chargements cycliques. D'autres mécanismes seront investigués comme l'annihilation avec une dislocation de signe opposée lors d'une charge en sens inverse. Les résultats seront comparés à des mesures expérimentales obtenues par ailleurs par diverses techniques de microscopie [4].

Dans la suite, nous effectuerons pour comparaison des calculs ab-initio (DFT), plus limités en taille mais qui peuvent prendre en compte la réaction avec des molécules d'oxygène ou d'eau sur les marches fraîchement créées rendant l'annihilation de ces marches plus difficile.

Références:

- [1] S. Suresh. Fatigue of Materials. Cambridge University Press, 1998.
- [2] O. Hardouin Duparc and al. Comparison of the Intergranular Segregation for Eight Dilute Binary Metallic Systems in the $\Sigma=11'$ {332} Tilt Grain Boundary. Journal of Materials Science, 40 (2005) 3169-3176.
- [3] A. Aslanides, V. Pontikis. Atomistic study of dislocation cores in aluminum and copper. Computational Materials Science 10 (1998) 401-405
- [4] A. Weidner, M. Sauzay, W. Skrotzki. Experimental evaluation of the cyclic slip irreversibility factor. Key Engineering Materials 465 (2011) 223-226

CM-07-1506

Propriétés mécaniques de films minces nanostructurés sur substrat flexible sous déformation biaxiale contrôlée

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1506

D. Faurie ¹, E. Le Bourhis ², P.O. Renault ², G. Geandier ³, P. Goudeau ², D. Thiaudière ⁴.

¹Ispm - Villetaneuse (France), ²Pprime - Poitiers (France), ³Institut Jean Lamour - Nancy (France), ⁴Soleil Synchrotron - Gif Sur Yvette (France).

La technologie des films minces est omniprésente dans les domaines de la micro-électronique flexible. La stabilité mécanique de ces structures de taille nanométrique est cruciale pour les applications. En utilisant la machine de traction biaxiale développée sur la ligne de lumière DiffAbs au synchrotron SOLEIL (fig. 1), nous avons effectué des essais sur des films minces métalliques déposés sur substrats polyimide. Des analyses de déformation par diffraction des rayons X ont été faites pendant différents essais equi-biaxiaux ou non-equibiaxiaux, les déplacements des pics de Bragg étant mesurés grâce à un détecteur 2D. Les déformations dans le film mince sont confrontées ensuite aux déformations macroscopiques mesurées par corrélation d'image numérique en surface du substrat. Dans cet exposé, nous présenterons des résultats sur le comportement de films composites W/Cu, avec notamment une représentation de la surface de charge [1]. Puis nous montrerons comment nous mesurerons des figures de pôles de déformations (fig. 2) de films ultra-minces [2].

[1] S. Djaziri, D. Faurie, P.-O. Renault, E. Le Bourhis, Ph. Goudeau, G. Geandier, D. Thiaudière, **Acta Mater.** **61**, 5067-5077 (2013)

[2] G. Geandier, D. Faurie, P.-O. Renault, D. Thiaudière, E. Le Bourhis, , **J. Appl. Cryst.** **47**, 181-187 (2014)

CM-07-1507

Étude et modélisation du comportement mécanique de panneaux de structure soudés par friction-malaxage (FSW)

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1507

X. Truant.

ONERA - Châtillon (France).

Dans un but de réduction de masse des avions, l'ONERA travaille sur une méthode d'assemblage alternative au rivetage, le soudage friction-malaxage (FSW). Ce procédé de soudage appliqué à un alliage d'aluminium à durcissement structural (2198-T8) entraîne d'importantes modifications microstructurales du fait des gradients thermiques et des effets de malaxage de la matière au niveau de l'outil tournant. Dans l'optique de dimensionner des structures soudées par FSW, il est primordial de connaître l'impact de ces modifications sur les propriétés mécaniques en traction et en fatigue de l'assemblage. L'objectif de cette étude consiste à proposer une modélisation du comportement mécanique non linéaire et anisotrope du matériau, dans et au voisinage de la zone soudée. Expérimentalement, des éprouvettes contenant des joints soudés orientés perpendiculairement à l'axe de sollicitation ont été soumises à des chargements monotones et cycliques. L'exploitation de la corrélation d'images permet la mesure de champs de déplacements locaux (Fig. 1), et ainsi de remonter au gradient des propriétés mécaniques (Fig. 2). Enfin, un modèle de comportement mécanique non linéaire à gradient est proposé de façon à reproduire les résultats expérimentaux observés.

AF-07-1512

Signature de la transition de phase sur les constantes élastiques de films d'alliages AlCrN

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-1512

T. Pham ¹, D. Faurie ², P. Djemia ², L. Belliard ³, E. Le Bourhis ¹, P. Goudeau ¹, F. Paumier ¹.

¹Pprime - Poitiers (France), ²LSPM-CNRS - Villetaneuse (France), ³INSP - Paris (France).

Les propriétés élastiques de films d'alliages nitrurés $Al_{(1-x)}Cr_{(x)}N_{(y)}$ de quelques centaines de nanomètres ont été étudiés par des méthodes acoustiques telles que la spectroscopie Brillouin et l'acoustique picoseconde. Les modifications structurales, notamment le passage de la phase hexagonale à la phase cubique face centrée en fonction de la teneur x en Chrome ont été révélés à travers une transition nette détecté à $x = 0,4$. La plupart des compositions sont sous-stoechiométriques en azote ($y < 1$). Cependant, ce paramètre ne semble pas jouer un rôle primordial dans cette transition. Les vitesses acoustiques qui ont été obtenues par spectroscopie Brillouin et acoustique picoseconde ont montré une transition nette de la phase hexagonale à la phase cubique. Cette transition brutale contraste avec l'évolution monotone de la densité et donne ainsi une modification importante des constantes élastiques C_{33} et C_{44} (plusieurs dizaines de % de variation) (Figure 1) [1].

[1] T. Pham, D. Faurie, P. Djemia, L. Belliard, E. Le Bourhis, P. Goudeau, F. Paumier. "Phase transition signature on elastic constants in $Al_{1-x}Cr_xN_y$ ternary alloys thin films". **Applied Physics Letters** **103**, 041601 (2013)

AF-07-1522

Etude de l'influence de la vitesse de cisaillement sur les propriétés mécaniques et rhéologiques du PE ET PP

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-1522

H. Bonnefoy, S. Buet, W.F. Ahmed.

LISM - Charleville-Mezières (France).

L'étude réalisée a pour objectif de réduire le temps de cycle d'une machine spéciale d'injection afin d'atteindre une cadence de production de 150 tubes par minute.

La réalisation de cet objectif est obtenue en agissant principalement sur la conception et sur la thermique du moule ainsi que sur la réduction des épaisseurs des parois du tube injecté. De plus, une diminution du seuil d'injection est imposée pour des questions de design.

Toutes ces contraintes vont générer des vitesses de cisaillement très élevées, préjudiciables à la qualité des pièces injectées en PE et PP. Une batterie d'essais est déployée afin de caractériser les propriétés de ces polyoléfinés et de vérifier leur capacité à remplir les fonctions requises du tube.

Après l'injection d'éprouvettes sous différentes conditions de vitesse et de température, la caractérisation des propriétés mécaniques, thermiques et rhéologiques a été conduite. Suite aux premiers résultats, une étude complémentaire sur la répartition des masses molaires a été entreprise.

Afin de vérifier la détérioration dans le temps, les éprouvettes et tubes injectés sont soumis au test de stress cracking sous différentes conditions afin de déceler l'apparition de fissures.

Ce type de défaut est réhibitoire pour le tube, causant ainsi une perte d'étanchéité au niveau de la partie filetée.

Malgré ces conditions drastiques d'injection, tous les résultats montrent que les propriétés du PE et PP ne sont pas significativement modifiées.

KN-07-1571

High Performance pure Ti and Ti-6Al-4V alloy by Creation of Harmonic Structure Design

07 - Comportements mécaniques

#KN-07-1571

G. Dirras¹, S. Kumar Vajpai², K. Ameyama², T. Watanabe², M. Ota², D. Tingaud¹, H. Couque³.

¹Université Paris 13 - Villetaneuse (France), ²Ritsumeikan university - Kusatsu (Japon),
³Nexter Munition - Bourges (France).

In the present work, a new tailored heterogeneous microstructural design with a specific topological distribution of fine and coarse grained areas, called “harmonic structure”, has been proposed for the strengthening of pure Ti and Ti-6Al-4V alloy to achieve improved performance of the components in service. It has been demonstrated that both materials with harmonic structure can be successfully prepared via a powder metallurgy route consisting of controlled severe plastic deformation of pure and pre-alloyed powders via mechanical milling followed by their consolidation. These resulting compact with harmonic structure design exhibited significantly better strength and ductility, under quasi-static loading conditions, as compared to their homogeneous fine and coarse-grained counterparts.

In addition to quasi-static tensile loadings, pure Ti samples were tested in compression using a direct impact Hopkinson bars, at velocities in the range 12 - 50 m/s, (initial strain rate from 3×10^3 to $1,5 \times 10^4$ s⁻¹). The microstructure evolutions were analyzed by electron backscattering diffraction (EBSD). In conventional Ti microstructure adiabatic shear bands (ASBs) were observed, whose microstructure is made of equiaxed ultrafine grains (UFG, approximately 850 nm). In the ASBs a high fraction of boundaries with misorientation around 65° were observed. The harmonic counterpart displayed intensive mechanical twinning (both compression and tensile twins) in the core while conventional plasticity dominated in the UFG shell. Nevertheless, at high velocities (about 20 m/s) twinning was no more observed meanwhile a strong [0001] fiber developed. Overall, it was found that the harmonic structure design has the ability to promote the uniform distribution of strain during plastic deformation, leading to improved mechanical properties by avoiding localized plastic instability.

CM-07-1572

Comportement mécanique sous sollicitation dynamique de l'alliage réfractaire à haute entropie de mélange Ti₂₀Zr₂₀Nb₂₀Hf₂₀Ta₂₀

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1572

G. Dirras ¹, T. Chauveau ¹, D. Tingaud ¹, J.P. Couzinié ², I. Guillot ², P. Loic ², Y. Champion ², H. Couque ³.

¹LSPM, CNRS - Villetaneuse (France), ²ICMPE - Thiais (France), ³Nexter Munitions - Bourges (France).

Une nouvelle classe d'alliages réfractaires dits à haute entropie de mélange (HEA : high Entropy Alloys) ont été élaborés par fusion à arc électrique. En particulier, la nuance de composition équimolaire Ti₂₀Zr₂₀Nb₂₀Hf₂₀Ta₂₀ a été obtenue, qui cristallise dans une structure cubique centrée. Le comportement mécanique a été étudié en compression pour des vitesses de déformation dans la gamme 10⁻⁵s⁻¹ à 10³s⁻¹. Les sollicitations en régime dynamique étant réalisées par impact direct aux barres de Hopkinson. L'évolution de la contrainte d'écoulement avec la vitesse de déformation se singularise de celui des alliages classiques par la quasi-absence de transition entre le régime thermiquement activé ayant généralement lieu aux alentours de 10³s⁻¹ pour les métaux et alliages conventionnels. Les mécanismes de déformations sous-jacents ont été caractérisés par EBSD et par DRX. En particulier, l'analyse des spectres de diffraction montre un élargissement des pics lié à une diminution de la taille des domaines cohérents de diffraction. Les spectres indiquent également le développement d'une nouvelle phase cristalline pour les échantillons déformés dans le régime dynamique. Dans le même temps, la texture orthotrope de l'état initial évolue très nettement vers une texture de fibre pour les échantillons déformés en régime quasi-statique puis vers une texture de composante cube synonyme d'une restauration/recristallisation ayant lieu pendant la déformation dynamique. Les mécanismes possibles à l'origine de ces évolutions sont discutés.

AF-07-1575

Characterization of bulk bimodal polycrystalline nickel deformed by direct impact loadings

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-1575

G. Dirras ¹, F. Momprou ², D. Tingaud ¹, H. Couque ³, J. Gubicza ⁴.

¹Université Paris 13 - Villetaneuse (France), ²CEMES - Toulouse (France), ³Nexter Munitions - Bourges (France), ⁴Eotvos Lorand University - Budapest (Hongrie).

preparation of microstructures with improved mechanical properties, including alloying, grain refinement and design of bimodal or multimodal grain structure. Most often, the mechanical properties of these materials are measured under quasi-static conditions. However, due to more and more demanding and complex performances for structural materials, they need to be studied under various loading conditions and environments. Indeed, the increment in strain rate has a crucial impact on the deformation mechanisms and the mechanical properties of conventional materials. In practice, high strain rate deformation occurs during impact loading and high speed machining.

Spark plasma sintering of a blend of powders with nanometer and micrometer sized particles yielded to a composite-like nickel microstructure consisting of ultrafine-grained (UFG) and coarse-grained (CG) volumes with the fractions of 36% and 64%, respectively. Microstructure evolution and nanohardness distributions of specimens submitted to impact loading at various velocities between 12 and 50 ms⁻¹ were determined. At a velocity of 12 ms⁻¹, cracks were formed in the UFG regions but they were stopped by the CG entities. Higher velocities resulted in crack-free microstructures and considerable grain fragmentation within CG regions. X-ray line profile analysis investigations showed a decrease of mean crystallite size from ~104 (initial state) to ~41 nm (highest velocity). The dislocation density first increased up to 20 ms⁻¹ then it decreased considerably with increasing impact velocity, indicating recovery in the microstructure due to the conversion of plastic work into heat. Accordingly, the average nanohardness decreased with increasing the velocity from 20 to 31 ms⁻¹. No difference between the microstructures impacted at 31 and 50 ms⁻¹ was observed.

CM-07-1586

Effet d'interaction entre cavités voisines au cours de l'endommagement sous décompression de gaz d'un élastomère

07 - Comportements mécaniques

#CM-07-1586

O. Kane Diallo, S. Castagnet, A. Nait-Ali, J.C. Grandidier.

Institut Pprime - Poitiers (France).

Un polymère exposé à un gaz diffusant peut s'endommager par cavitation et/ou fissuration lorsque le gaz présent au sein du polymère s'expande plus rapidement qu'il ne peut désorber hors du matériau. Cet endommagement se rencontre dans des pièces de transport et d'étanchéité, thermoplastiques et élastomères. Ce phénomène est connu depuis longtemps mais peu de travaux existent pour caractériser in-situ et prédire cette cavitation en conditions diffuso-mécaniques couplées, a fortiori dans l'hydrogène.

L'étude concerne les élastomères, et plus précisément un EPDM (éthylène-propylène diène) transparent soumis à de la diffusion d'hydrogène. Sous décompression seule, l'endommagement se traduit par la nucléation et la croissance de populations de cavités sphériques allant jusqu'à des diamètres de 300 μm . L'objectif central est de comprendre comment évolue la statistique du champ de cavités au cours du temps et dans quelle mesure la présence des premières cavités influence l'apparition des suivantes. L'influence de la vitesse de décompression est également étudiée.

Les échantillons (30x8x2mm) sont saturés en hydrogène puis décomprimés dans une enceinte sous pression d'hydrogène montée sur une machine de traction (P_{max} 40 MPa, T_{max} 150°C). Une fenêtre optique insérée dans la porte de la chambre permet d'acquérir des images au cours de la décompression. Plusieurs essais sont réalisés à différentes vitesses de décompression (de 2,5 à 15 MPa/min) à partir d'une pression de saturation de 4 MPa. Les images sont ensuite traitées puis analysées pour accéder à l'évolution au cours du temps du nombre de cavités, de leur fraction surfacique, de leur distribution de taille, de leur croissance et de la chronologie d'apparition de populations successives. Pour chaque essai, les covariogrammes d'images échantillonnées au cours du temps sont construits selon la largeur et la hauteur de l'échantillon. Ils permettent notamment de suivre la distance de corrélation et la distance de répulsion. Une double échelle de cavités est ainsi mise en évidence.

Pour mieux comprendre ces effets d'interaction à l'échelle de deux cavités voisines, un modèle numérique 3D a été développé en parallèle. Il permet de décrire la croissance d'une cavité ou de deux cavités voisines en conditions diffusio-mécaniques couplées.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du programme « Investissements d'avenir » portant la référence ANR-11-LABX-0017-01 pour le laboratoire d'excellence INTERACTIFS.

AF-07-1651

Study of parameters affecting the bond behavior of beams strengthened by near surface mounted NSM

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-1651

A. Merdas ¹, B. Fiorio ², N.E. Chikh ³, A. Messai ¹.

¹univ Sétif 1, département de génie civil - Sétif (Algérie), ²L2MGC, University of Cergy-Pontoise, - Cergy Pontoise (France), ³LMDC, univ Constantine 1 - Constantine (Algérie).

The Near Surface Mounted (NSM) technique has been used in recent years for the strengthening of reinforced concrete beams. It involves the insertion of strips or rods of carbon fibers reinforced polymers (CFRP) in grooves made previously in the concrete cover of corresponding surfaces, filled with epoxy adhesive for fixation. In order to characterize the laminate and rods to concrete bond behavior, an experimental work based on pullout-bending tests was carried out. The pullout load on the composite and the slip at the free and loaded ends were measured. The influence of the following parameters has been considered: a) Type of concrete: two ordinary concretes (C30, C50) and one high performance concrete (C75); b) Bond length L_b : 120mm, 80mm and 40 mm; c) Type and configuration of the reinforcement: smooth carbon rod (SCR) and smooth carbon plate (SCP). Two configurations were considered for the last reinforcing technique: plate fully inserted in the groove (SCPF). Plate partially inserted in the groove (SCPP). The influences of these parameters on the bond behavior between the three materials (concrete, epoxy adhesive and CFRP) were evidenced and compared.

AF-07-1656

Effect of the weathering on the viscoelastic behavior of LDPE films.

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-1656

N.E.H. Benmiloud, M. Sebaa, S.F. Chabira.

Amar Telidji university - Laghouat (Algérie).

Low density polyethylene is commonly used for greenhouses covering. The mechanical characterization was performed with a tensile test machine on polyethylene film samples picked up regularly thorough the total duration of the aging protocol. Young's modulus, elongation at break, tensile strength are the different greatneses have been followed for different states of aging (0 to 6 months). The viscoelastic behavior of LDPE was carried out on an apparatus creep for different states of aging. It is observed that different deformation zones of different flow; such as instantaneous deformation, viscoelastic and plastic deformation decreases with aging.

AF-07-1692

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU COMPORTEMENT ET DE LA PERFORMANCE DES POUTRES EN BETON ARME ET EN CHARPENTE METALLIQUE (CARACTERISATION DE SECTIONS EN B.A. EN UTILISANT LES CARACTERISTIQUES REELLES ET CELLES ADOPTEES PAR DEUX CODES BAEL ET CP110

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-1692

M. Boutlikht ¹, M.L. Samai ², M.T. Benhassine ².

¹université de setif - Batna (Algérie), ²université de constantine - Constantine (Algérie).

Résumé

La comparaison entre le béton armé et la charpente métallique a fait l'objet de plusieurs études et a porté essentiellement sur l'économie et les conditions pratiques d'utilisation en fonction de la nature de l'ouvrage à réaliser.

L'objet du présent travail porte sur la performance plastique et le mode de ruine d'éléments structuraux rectilignes en flexion pure (les poutres, en particulier). Les paramètres recherchés sont la charge de ruine, le mode de ruine et la capacité d'absorption d'énergie (ductilité). Cette comparaison est conduite pour des éléments en B.A* et en C.M* ayant le même moment plastique théorique, donc la même charge de ruine théorique. Pour cela, une étude approfondie et extensive sur le plan théorique est menée (caractérisation des sections en B.A équivalentes aux profilées en C.M en fonction de la variation des différents paramètres mécaniques et géométriques).

Un programme expérimental a été mis en place et la conception d'un dispositif expérimental à été réalisée avec tous les correctifs apportés sur le banc d'essai tout le long du programme

expérimental afin de bien modéliser la ruine en flexion pure. Les essais n'ont été réalisés que sur les éléments en CM.

Les diagrammes charge- déplacement pour l'ensemble des éléments en C.M testés sont présentés et discutés.

Après analyse, un des paramètres non suspecté au départ s'est avéré être très important. Il s'agit du déversement, afin d'évaluer la valeur exacte de M_p . Les charges de ruine expérimentales ont été trouvées supérieures aux charges théoriques. Des tentatives d'explication sont présentées ainsi que des recommandations sont tirées du présent travail avec des orientations pour des travaux futurs dans le domaine.

* B.A : béton armé

*C.M : charpente métallique

Mots clés: béton armé - profilés en CM- performance plastique- mode de ruine- capacité d'absorption-moment plastique- caractérisation- banc d'essai.

Key words: Reinforced concrete, profile steel sections, plastic performance, mode of collapse, absorption capacity, plastic moment, characterisation, test- rig.

AF-07-1757

Méthode de figeage découpage dans l'analyse expérimentale des contraintes

07 - Comportements mécaniques

#AF-07-1757

K. Touahir ¹, A. Bilek ².

¹Etudiant - Tizi-Ouzou (Algérie), ²Enseignant - Tizi-Ouzou (Algérie).

L'analyse expérimentale des champs de contraintes développées dans les pièces mécaniques est très importante pour les concepteurs de machines. Dans les transmissions de couple ou de puissance plusieurs pièces mécaniques peuvent entrer en contact. Il est donc très important de connaître les contraintes et les déformations au voisinage et dans les zones de contact pour un bon dimensionnement des différents éléments.

Lorsque deux surfaces sont mises en contact, des sollicitations mécaniques sont imposées aux massifs et peuvent donner lieu à des dégradations. Afin d'évaluer l'usure ou plus précisément les dégradations telles que la formation des débris, l'amorçage et la propagation de fissure, il est important d'évaluer le type et l'amplitude des sollicitations mécaniques imposées.

C'est dans cette optique que le travail de recherche de l'impétrant trouve son intérêt.

La méthode de figeage découpage mécanique en photoélasticité tridimensionnelle a été utilisée pour déterminer les contraintes développées dans un cylindre birefringent sollicité par un effort de compression appliqué via un cylindre en acier. Les contraintes ont été déterminées dans différentes sections le long de l'axe du cylindre, particulièrement au voisinage de la surface de contact.

Les franges photoélastiques isochromes et isoclines ont été exploitées pour analyser les contraintes. Les zones de concentration des contraintes ont été bien déterminées. Les valeurs des contraintes de cisaillements ont été obtenues dans des zones bien choisies.

La méthode des éléments finis a été utilisée pour analyser les contraintes développées dans le cylindre. Les franges photoélastiques simulées et les valeurs des contraintes de cisaillement obtenues numériquement ont permis de faire une comparaison avec les résultats expérimentaux pour validation.

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

8

**Matériaux
désordonnés, verres
et leur fonctionnalisation**

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

CM-08-20

GTI : Glass Tool Interaction, un moyen efficace de caractérisation des transferts thermiques et du frottement au cours du contact cyclique verre/moule

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-20

D. Lohegnies, P. Moreau.

TEMPO EA 4542 - Valenciennes (France).

La lubrification des moules pendant la mise en forme du verre permet de contrôler les transferts thermiques afin d'éviter les défauts à la surface du produit final. Elle va également faciliter le chargement des moules et le démoulage de l'article formé. Pour la fabrication de flacons de parfum de luxe, la pratique est de déposer un film de résine sur la surface du moule avant de lancer la fabrication puis de lubrifier régulièrement le moule avec une pâte.

L'Equipe Mise en Forme et Trempe des Verres de Valenciennes possède une plateforme GTI (Glass Tool Interaction) qui est une mini-unité de formage où le verre est fondu, découpé et mise en forme de façon cyclique dans des conditions imposées et contrôlées permettant de reproduire les conditions du procédé industriel (i.e. : température de verre, température des moules, pression, etc...). Chaque cycle de formage est composé d'une étape de pressage du verre chaud par le poinçon instrumenté. Il s'en suit une étape de rotation durant laquelle est mesuré l'effort nécessaire pour actionner le bras de levier du poinçon.

Les travaux présentés concernent des essais pratiqués sur GTI dans des conditions différentes de lubrification, à savoir : un poinçon non revêtu, un poinçon revêtu d'un simple dépôt de résine, un poinçon lubrifié par une pâte lubrifiante utilisée en verrerie ou finalement l'utilisation combinée de la résine et de la pâte.

Concernant les transferts thermiques, à l'aide des relevés de températures dans le poinçon au cours des cycles successifs de formage réalisés durant un essai sur GTI, chaque situation

particulière de lubrification sera analysée en termes de transferts thermiques à l'interface verre/poinçon.

Concernant l'étude du frottement verre/moule, à partir de l'effort mesuré lors de la rotation du poinçon pendant chaque cycle de formage sur GTI, il est possible d'estimer une valeur moyenne du coefficient de frottement de Coulomb à l'interface verre/poinçon au cours de l'essai. Pour les différentes conditions de lubrification, les résultats présentés mettront en évidence des situations où il se produit une modification du coefficient de frottement au cours des cycles de mise en forme, des situations où le contraire se produit.

Moreau P., Montoya D., Locheignies D., Vivier H. (2013). Friction analysis at the glass/tool interface and the lubrication influence during hot forming cycles. *Journal of Engineering Tribology*, 227, pp. 1253-1260, ISSN 1350-6501

AF-08-164

Preparation and characterization of master alloy Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂ metallic glasses

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#AF-08-164

B. Bendjemil.

LASEA, Dept of Chemistry, University of Badji-Mokhtar, 23000 Annaba, Algeria - Annaba (Algérie).

Preparation and characterization of master alloy Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂ metallic glasses

Badis Bendjemil^{1,2*}, Nassima Seghairi², Gabriel Lavorato³, Alberto Castellero³, Franco Vinai⁴, Marcello Baricco³

¹LASEA, Dept of Chemistry, University of Badji-Mokhtar, 23000 Annaba, Algeria

²University of 08 mai 1945 Guelma, 24000 Guelma, Algeria

³Università di Torino, Via P. Giuria 9, 10125 Torino, Italy

⁴INRIM Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica, Strada delle Cacce 91 I-10135 Torino, Italy

***Corresponding Author: Badis23@ymail.com**

Abstract

The purpose of this work is the characterization of a master alloy of metal glass based on iron Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂. Two types of alloys studied B1 which has been prepared by the use of pure element and the other B2 which has been prepared by the use of raw materials. The thermal and structural properties of the samples are measured by a combination of high temperature differential scanning calorimeter (HTDSC), X-ray diffraction and scanning electron

microscopy (SEM). chemical compositions are checked by energy dispersive spectroscopy analysis.

We have seen, according to the results of XRD in combination with the SEM and EDS that there are four crystalline phases are the same for the two alloys B1 and B2 which are carbide (molybdenum iron), carbide (iron chromium), solid α ((Mo Cr) +Fe) and yttrium oxide, it is for this reason, we can say that there is similarity between the two masters alloys. It must be noted after the results of HTDSC that the temperatures of the fusion and solidification of the alloy B2 are higher in comparison with that of the alloy B1. This is due to the homogeneity of the alloy B1 because these elements are pure.

Keywords: Master alloy, Fe-based metallic glasses, High temperature differential scanning calorimeter, Structural characterization, Carbide

CM-08-190

Développement d'optiques moulées multispectrales transparentes dans le visible et l'infrarouge pour la vision nocturne

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-190

A. Brehault, L. Calvez, X.H. Zhang.

Université de Rennes 1 - équipe verres et céramiques - Rennes (France).

L'objectif de cette étude est de développer des optiques moulables multi-spectrales fonctionnant simultanément dans le visible/proche infrarouge et l'infrarouge thermique entre 8-12 μ m. Seuls deux matériaux connus depuis très longtemps, ZnS et ZnSe, peuvent être envisagés pour la fabrication d'optiques multi-spectrales, même si ces deux matériaux ne couvrent que partiellement ces deux bandes spectrales. Ces matériaux sont fabriqués par CVD (chemical vapor deposition) qui est un procédé long et complexe. Ces matériaux sont ainsi très onéreux et la fabrication d'optiques nécessite l'usinage au diamant monopoint. Ce nouveau verre multispectral permet donc la fusion de ces images complémentaires en réduisant les coûts de production (moulage du matériau), ce qui permet d'envisager de nombreuses nouvelles applications dans les domaines civil et militaire. Les verres de chalcogénures, généralement à base de soufre, de sélénium ou de tellure, se révèlent être de bons candidats puisqu'ils sont connus pour leur propriété de transparence dans le proche infrarouge jusqu'à l'infrarouge lointain.

Parmi les verres de chalcogénures, ce sont les verres à base de soufre qui possèdent la plus grande fenêtre de transparence dans le domaine visible. Des travaux antérieurs ont mis en avant le système Ga₂S₃ – GeS₂ – CsCl pour sa bonne stabilité face à la cristallisation et une grande transparence dans le visible. Cette nouvelle étude présente la possibilité de synthétiser de grands verres homogènes (50mm de diamètre). Les propriétés optiques (transmission, indices de réfraction de 0.6 à 10.4 μ m et l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la température), les propriétés thermiques, la moulabilité et les propriétés mécaniques de diverses compositions au sein de ce système seront présentées.

Pour ce type de verre, l'addition du chlorure de césium (qui permet l'extension de la transmission dans le visible) engendre une légère dégradation des propriétés optiques de par sa sensibilité à l'eau. Afin de répondre aux exigences des applications potentielles, la mise en

place d'un revêtement protecteur de ZnS par pulvérisation cathodique permet selon nos résultats de résoudre le problème. En effet, une étude de l'évolution des spectres de transmission d'échantillons avec et sans dépôt démontre l'efficacité de cette solution.

CM-08-235

Composites thermoélectriques à base de verres chalcogénures : le rôle de la microstructure et des interfaces

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-235

J.B. Vaney¹, A. Piarristeguy¹, V. Ohorodniichuk², C. Candolfi³, J. Carreaud⁴, E.B. Lopes⁵, G. Delaizir⁴, B. Lenoir², A. Pradel¹.

¹Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France), ²Institut Jean Lamour - Nancy (France), ³Institut Jean lamour - Nancy (France), ⁴SPCTS - Limoges (France), ⁵Instituto Superior Técnico - Sacavem (Portugal).

Le contexte énergétique actuel justifie l'intérêt croissant pour une technologie comme la thermoélectricité. Les matériaux thermoélectriques sont des matériaux qui permettent de convertir une différence de température en courant électrique, dans des dispositifs directement à l'état solide. Afin d'améliorer les performances de ces matériaux, il peut être intéressant de fabriquer des composites à l'aide d'une phase thermoélectrique bien connue et d'une autre phase semi-conductrice de conductivité thermique beaucoup plus faible.

Les verres de chalcogénures sont des composés étudiés dans de nombreux domaines, pour leurs propriétés variées et plus récemment pour leurs propriétés thermoélectriques. Dans ce contexte, même si leur performance thermoélectrique reste faible, ils présentent de nombreux avantages à être associés à des phases thermoélectriques pour des composites. Leur conductivité thermique est faible (environ 0.3 W/m.K) et leur température de transition vitreuse assez basse (un peu au dessus de 400 K), ce qui permet une fabrication aisée des composites, sous pression, par fluage du verre.

En utilisant les modèles de Landauer [1] et Sonntag [2], qui, associés, permettent de prédire les propriétés thermoélectriques des composites en fonction de la fraction cristalline, nous avons étudié la possibilité d'améliorer le facteur de mérite ZT, qui représente numériquement ces performances. Ces modèles sont basés sur la théorie des milieux effectifs et donc, n'incluent pas les problématiques d'interfaces pour la diffusion de la chaleur ou des électrons. Nous avons donc essayé d'associer à un verre adéquat (un verre du ternaire Si-As-Te), deux phases thermoélectriques différentes : $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ et As_2Te_3 afin d'observer les écarts au modèle

relatifs à la fois aux interfaces (propres à chacune des deux phases) mais aussi à la microstructure.

1. Landauer, R., The electrical resistance of binary metallic mixtures. *Journal of Applied Physics*, 1952. 23(7): p. 779-784.
2. Sonntag, J., Thermoelectric power in alloys with phase separation (composites). *J Phys Condens Matter*, 2009. 21(17): p. 175703.

AF-08-257

Electric and dielectric properties of calcium chloride doped lithium and sodium phosphate glass

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#AF-08-257

Y. Attafi ¹, A. Ben Haj Amara ¹, F. Mokhtar ².

¹UR05/13-01; PMLNMH - Bizerte (Tunisie), ²Laboratoire de Physico-chimie des matériaux minéraux et leurs applications - Tunis (Tunisie).

Glasses with $x\text{CaCl}_2-(100-x)$ ($80\text{NaPO}_3-20\text{Li}_2\text{O}$) composition, where $x=1, 3, 5, 7$, were prepared using the conventional melt-quenching method. The quenched glasses were characterized by means of X-Ray Diffraction (XRD) and Differential Thermal Analysis (DTA) to confirm their amorphous nature. Infrared (IR) spectroscopy was used to understand the structural group changes. The electrical conduction and dielectric relaxation within the temperature range 200-380 K and the frequency range 1Hz-1MHz were characterized using impedance spectroscopy analysis. The density variation was evaluated according to the Archimedes method using ethanol as the immersion liquid, the formation of a denser glassy matrix with increasing the metal chloride amount can be attributed to the higher molecular mass of the chloride when compared to other components of the studied glassy matrix. The DTA results show that the glass remains almost stable when varying the lithium chloride amount. This can be assigned to the fact that the metal chloride addition does not affect the glass network. IR analysis confirms the existence of characteristic P-O-P linkages of linear polyphosphate chains and the presence of O-P-O units in the phosphate tetrahedral. The obtained spectra remain almost invariant with the addition of the doping confirming that the introduction of calcium chloride does not affect the glassy matrix structure. The conductivity evolution shows that the calcium chloride introduction into the glassy matrix enhances the conductivity of the material and the following sequence is observed

$\sigma(1\text{CaCl}_2) < \sigma(3\text{CaCl}_2) < \sigma(5\text{CaCl}_2) < \sigma(7\text{CaCl}_2)$

S.S.Das et al. [1, 2] suggested that such result can be explained by the formation of pseudo quaternary glassy systems $\text{NaCl-Li}_2\text{O-NaPO}_3\text{-CaO}$ and $\text{LiCl-Li}_2\text{O-NaPO}_3\text{-CaO}$.

References:

[1] S.S. Das, N.P. Singh, P.K. Srivastava, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 55 (2009) p 47-62

[2] S.S. Das, B. P. Barawal, N.P. Singh, C. P. Gupta, journal of power sources 114 (2003) p 364-351

AF-08-283

Influence de la nature du liquide silicaté sur la tenue d'alliages chromine-formeur : solubilité de Cr₂O₃ et corrosion

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#AF-08-283

E. Schmucker, C. Petitjean, P.J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi.

IJL - Nancy (France).

D'après des résultats antérieurs sur la corrosion des alliages métalliques par le verre fondu, les superalliages résistant le mieux à ce milieu contiennent une importante teneur en chrome permettant la formation d'une couche superficielle, continue, adhérente et compacte de chromine (Cr₂O₃). L'efficacité protectrice de cet oxyde dépend de sa stabilité thermodynamique dans ce milieu. Par conséquent, l'évolution de la solubilité de Cr₂O₃ en fonction de la composition du milieu et de la température est une donnée essentielle. De plus, comme le chrome est un élément multivalent, l'équilibre de dissolution de la chromine est également dépendant des conditions oxydo-réductrices^[1].

Dans cette étude, nous proposons de corréler la tenue à la corrosion d'un alliage binaire modèle Ni-Cr à 30%massique de Cr à la limite de solubilité de Cr₂O₃ dans un verre sodique et dans un verre borosilicaté de même basicité optique. Cet alliage est passivable dans les verres sodocalciques. L'état passif peut-être obtenu par une oxydation à l'air avant immersion, et ainsi accroître la résistance de ce matériau aux liquides silicatés.

Les résultats obtenus permettent d'une part de comparer la limite de solubilité de l'oxyde passivant Cr₂O₃ dans un verre borosilicaté à celle mesurée dans un silicate sodique de basicité optique équivalente. Pour cela, un réacteur spécifique mis au point en 2008 au laboratoire^[2] permettant de contrôler indépendamment les paramètres oxo-basicité, fugacité en oxygène et température a été utilisé. La sursaturation en chromine est vérifiée par microscopie électronique à balayage et la solubilité est quantifiée par microsonde de Castaing.

Les travaux réalisés ont conduit d'autre part à caractériser les faciès de corrosion. Différentes pré-oxydations à l'air conduisant à une épaisseur d'oxyde variant entre 1 et 10 µm ont été réalisées avant immersion. L'étude électrochimique dans les verres a permis d'établir le domaine passif. De plus les paramètres électrochimiques caractéristiques du comportement en corrosion, tels que le potentiel à l'abandon et la résistance de polarisation, ont été couplés aux

observations post-mortem. Une attention particulière a été portée à l'évolution de l'épaisseur de chromine ainsi qu'à la diffusion du chrome.

[1] H. Khedim et al, J. Non-Cryst. Solids, 356 (2010), 2734-2741

[2] R. Mathieu et al, J. Non-Cryst. Solids, 354 (2008), 5079-5083

AF-08-424

Composition – Structure – Properties Relationships of peraluminous glasses

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#AF-08-424

V. Piovesan ¹, I. Giboire ¹, V. Montouillout ², N. Pellerin ², D. Perret ¹, P. Jollivet ³, P. Frugier ³.

¹CEA, DEN, DTCD/SECM/LDMC – Marcoule BP 17171, F-30207 - Bagnols Sur Cèze Cedex (France), ²CNRS, CEMHTI UPR3079, Univ. Orléans, F-45071 - Orléans (France), ³CEA, DEN, DTCD/SECM/LCLT – Marcoule BP 17171, F-30207 - Bagnols Sur Cèze Cedex (France).

Part of the Research and Development program concerning nuclear waste containing glasses aims to assess new glass formulations with a high waste content (defined by the weight percentage of fission products and minor actinides in glass) and good properties in terms of thermal stability, chemical durability, and process ability.

This study is focused on peraluminous glasses of the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-La}_2\text{O}_3$ system, where aluminum ions Al^{3+} are in excess compared to modifier elements such as Na^+ or Ca^{2+} . The high potential of such peraluminous glasses has been demonstrated in a previous study [1], showing a large domain of homogeneity and a low crystallization tendency. The main objective of this work is the determination of the relationship between the composition of these systems and their physical and chemical properties, to particularly optimize the formulation of the glass in order to lower the viscosity and improve the reactivity of the melt while keeping its properties such as the crystallization tendency and the chemical durability.

Design of experiment method has been applied on a seven oxides system ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$). Fifteen compositions have been selected for which the chemical durability (leaching tests) and the crystallization tendency on quenched glasses and slowly cooled glasses (microstructural analysis XRD, SEM, TEM) have been determined. The glass transition temperature and the viscosity of these systems will be determined later. The influence of each oxide is then quantified for the different parameters allowing the determination of the optimal composition.

[1] E. Gasnier, Thèse de doctorat, « Etude structurale et propriétés de verres peralumineux de conditionnement des produits de fission et actinides mineurs » (2013).

CM-08-429

Evolutions structurales et microstructurales du verre lors de l'incorporation de déchets nucléaires simulés

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-429

E. Boué ¹, S. Schuller ¹, A. Mesbah ², T. Charpentier ³, M.J. Toplis ⁴.

¹CEA, DEN, DTCD/SECM/LDMC Marcoule, BP 17171, F-30207 - Bagnols-Sur-Cèze Cedex (France), ²ICSM UMR 5257 CEA/CNRS/UM2/ENSCM Site de Marcoule, BP 17171, F-30207 - Bagnols-Sur-Cèze Cedex (France), ³CEA, DSM, IRAMIS/SIS2M/LSDRM UMR CEA/CNRS 3299 Saclay, F-91191 - Gif-Sur-Yvette (France), ⁴CNRS, Observatoire Midi-Pyrénées, IRAP (UMR 5277), F-31400 - Toulouse (France).

Lors de la vitrification des déchets hautement radioactifs issus du retraitement des combustibles usés, des réactions chimiques se produisent à haute température entre les précurseurs (fritte de verre et calcinat). Elles mettent en jeu une succession de processus physico-chimiques à l'origine de la formation de phases cristallines qui se redissolvent ensuite pour former un verre homogène.

D'une échelle microstructurale à une échelle atomique, l'ensemble des mécanismes est étudié afin de déterminer les cinétiques de transformation ainsi que les paramètres pouvant être responsables de la limitation de celles-ci. L'influence de l'oxyde de molybdène est en particulier étudiée dans le cas de frittes de verre simplifiées ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$) et de calcinats (nitrates de sodium et d'aluminium) [1] enrichis en MoO_3 .

L'influence du temps et de la température sur la formation et la dissolution des phases molybdates (Na_2MoO_4 , CaMoO_4) et aluminates de sodium ($\text{NaAl}_6\text{O}_{9,5}$ et NaAlO_2) a été étudiée par Diffraction des Rayons X (DRX) en mode in-situ. Les résultats obtenus sont corrélés aux modifications structurales du réseau borosilicaté observées par spectroscopie RMN (^{23}Na , ^{27}Al , ^{11}B).

Des quantifications RMN associées à des affinements Rietveld des diagrammes DRX sur poudre révèlent l'effet couplé entre la diminution des fractions cristallines d'aluminates et celle des unités $[\text{BO}_4]^-$ lors de la dissolution du calcinat dans la fritte de verre. La conversion des unités $[\text{BO}_4]^-$ en BO_3 est engendrée par la nécessité d'assurer la compensation de charge des unités $[\text{AlO}_4]^-$ par les ions sodium. Cette étape de dissolution des aluminates, rapide à 900°C , est suivie par celle de Na_2MoO_4 qui n'affecte que très faiblement le réseau borosilicaté.

L'incorporation du molybdène est alors limitée par les sursaturations locales en Na_2MoO_4 créées aux interfaces entre les précurseurs.

L'homogénéité du verre à 1000°C témoigne de la faible stabilité des phases cristallines qui, formées au cours du processus d'élaboration, se redissolvent pour être intégrées au sein du réseau borosilicaté dans le verre final.

[1] A. Monteiro et al., "Chemical and mineralogical modifications of simplified radioactive waste calcine during heat treatment", *Journal of Nuclear Materials*, **448** (2014) 8-19

CM-08-436

Influence de phases cristallines de type molybdates sur la durabilité chimique de verres borosilicatés

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-436

E. Nicoleau ¹, F. Angeli ¹, S. Schuller ², P. Jollivet ¹, T. Charpentier ³, J. Vincent-Balandier ¹, A. Le Gac ¹.

¹CEA, DEN/DTCD/SECM/LCLT - Marcoule, F-30207 Bagnols-Sur-Cèze (France), ²CEA, DEN/DTCD/SECM/LDMC - Marcoule, F-30207 Bagnols-Sur-Cèze (France), ³CEA, DSM/IRAMIS/NIMBE/LSDRM, UMR CEA/CNRS 3299 - Saclay, F-91191 Gif-Sur-Yvette (France).

La présence de phases cristallines et plus généralement d'hétérogénéités dans les verres est une des problématiques majeures des verriers. Elle peut en effet modifier les propriétés physico-chimiques des verres à l'état liquide ou solide et dégrader leurs qualités. Dans le cas des verres nucléaires, les propriétés de confinement doivent être préservées afin d'assurer la pérennité du colis sur le long terme. L'oxyde de molybdène présent en tant que produit de fission peut notamment conduire à la formation d'une phase complexe de molybdates au cours du processus d'élaboration des verres [1,2]. Sa présence et les modifications qu'elle peut induire sur la composition du verre sont étudiées dans le cas d'un système simplifié, en se focalisant sur le comportement à la lixiviation de verres contenant des molybdates.

Dans une première partie, l'effet de la teneur en molybdène dans un verre ternaire sodique borosilicaté sur sa durabilité chimique est étudié. L'influence de la nature de la phase molybdique est ensuite déterminée à partir de compositions contenant un autre alcalin ou alcalino-terreux (Cs, Ba, Ca, Sr). Les verres sont lixiviés à 90°C dans différents régimes de vitesse, à faible rapport surface de verre sur volume de solution (S/V) sur des périodes courtes (vitesse initiale v_0) et à fort S/V (chute de vitesse). Les mesures de v_0 effectuées en test statique en milieu neutre (eau pure) et basique (KOH, $\text{pH}_{90^\circ\text{C}} = 9$) montrent des comportements différents, en particulier vis-à-vis du relâchement congruent des éléments, clairement favorisé à pH basique. Bien que le molybdate de sodium soit une phase très soluble dans l'eau, l'augmentation de sa teneur dans la matrice vitreuse conduit à une diminution de la vitesse d'altération dans les différents régimes étudiés. Des caractérisations structurales ont été menées par RMN haute-résolution solide (RMN MAS ^{29}Si et ^{11}B) pour expliquer l'origine de ce mécanisme. Il est en particulier montré que l'augmentation du molybdène dans le verre est à

l'origine d'une diminution du bore en coordinence tétraédrique et d'une augmentation des espèces Q^4 . Il est ainsi établi que la vitesse d'altération diminue avec le nombre d'oxygènes non pontants présents dans la matrice vitreuse englobante. L'altération est alors pilotée par la composition de cette matrice appauvrie en sodium après formation des phases molybdiques.

[1] Rose *et al.* (2011), *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, 2989-3001. [2] Short *et al.* (2005), *J. Nucl. Mater.*, **340**, 179-86.

CM-08-453

Surface réactive d'un verre altéré en solution aqueuse

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-453

M. Fournier ¹, A. Ull ¹, S. Gin ², P. Frugier ¹.

¹CEA, DEN/DTCD/SECM/LCLT - Marcoule, F-30207 Bagnols-Sur-Cèze (France), ²CEA, DEN/DTCD/SECM - Marcoule, F-30207 Bagnols-Sur-Cèze (France).

La corrosion des verres est une réaction de surface qui nécessite la connaissance de la surface réactive des échantillons. Ce paramètre est de première importance pour unifier les approches, notamment afin d'extrapoler les résultats acquis en laboratoire à des verres naturels ou industriels, de morphologie plus complexe. Cette question intéresse ainsi de nombreuses disciplines, parmi lesquelles le comportement à long terme des verres nucléaires [1], l'altération des verres naturels [2] ou encore la dégradation d'objets verriers manufacturés.

Or, la surface réactive à considérer pour le calcul des vitesses d'altération est sujette à débat [3, 4], en particulier lorsque des poudres de verre sont employées. Si certaines études utilisent leur surface géométrique, assimilant les grains de verre à des sphères, d'autres s'appuient sur la surface spécifique déterminée par méthode BET. Un facteur 2 à 3 sépare généralement ces deux surfaces : il peut être dû à l'approximation sphérique et à la fonction de répartition de taille des grains. Quelques études ont ponctuellement comparé les vitesses déterminées à l'aide de poudres à celles mesurées sur pastilles polies. Leurs résultats sont contrastés, affirmant tantôt la plus grande justesse de la surface géométrique [3, 4], tantôt celle de la surface spécifique [5].

Cette étude propose une méthodologie visant à déterminer la surface réactive du verre lors de sa corrosion aqueuse. Elle s'appuie sur la maîtrise des incertitudes de mesures lors de tests de lixiviation dans des conditions dites de « vitesse initiale » telles que la vitesse de dissolution du verre reste constante et indépendante de la surface développée par l'échantillon. Ces essais sont menés sur poudres et pastilles à 90 °C, en milieu basique (KOH, $\text{pH}_{90\text{ °C}} = 10$) et acide (HNO_3 , $\text{pH}_{90\text{ °C}} = 2$). Acquis sur le verre simple de référence international [1], les premiers résultats quantifient la reproductibilité des mesures de vitesse sur un même lot de poudre et sur des lots de poudre préparés indépendamment. D'autres essais sont en cours pour tester l'impact de la préparation des poudres et de leur granulométrie ainsi que l'effet de l'état de surface des pastilles.

[1] Gin *et al.* (2013), *Mater. Today* **16**, 243-248. [2] Gislason & Oelkers (2003), *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3817-3832. [3] Icenhower & Steefel (2013), *J. Nucl. Mater.* **439**, 137-147.

[4] Inagaki *et al.* (2013), *Int. J. Appl. Glass Sci.* **4**, 317-327. [5] Fournier *et al.* (2014), *Proc. Mater. Sci.*, à paraître.

CM-08-471

Effet de l'Ajout d'Aluminium dans la Solution d'Activation des Géopolymères

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-471

V. Benavent, P. Steins, F. Frizon, A. Poulesquen.

Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Cimentaires, CEA Marcoule, DEN/DTCD/SPDE - Bagnols-Sur-Cèze (France).

Les géopolymères sont des matériaux aluminosilicatés avec une faible teneur en calcium. Ils sont envisagés comme une solution alternative aux ciments silico-calciques usuels, employés dans le domaine du génie civil mais aussi dans le cadre du conditionnement des déchets nucléaires de moyenne et faible activité. Ils sont synthétisés par activation d'une source aluminosilicatée, ici le métakaolin, par une solution alcaline de silicates. Des réactions de dissolution et de polycondensation se produisent jusqu'à obtention d'un réseau solide tridimensionnel, amorphe et mésoporeux, constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 .

Cette étude a pour but d'introduire des précurseurs d'aluminium, sous forme d'aluminate de sodium NaAlO_2 , dans la solution d'activation et de déterminer leur influence sur les réactions de géopolymérisation et sur le matériau solide obtenu. Pour cela, des solutions d'activation contenant jusqu'à 1 mol/L de NaAlO_2 ont été synthétisées et analysées par RMN des noyaux ^{29}Si et ^{27}Al pour déterminer quelles espèces se formaient en solution. Il a été établi que les atomes d'aluminium s'insèrent majoritairement entre les atomes de silicium pour former des espèces aluminosilicatées faiblement condensées. La géopolymérisation a ensuite été suivie par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et par rhéologie sur la pâte de géopolymère, montrant que ce sont les rapports molaires finaux de formulation qui pilotent la cinétique de la réaction, que la solution d'activation contienne des précurseurs aluminés ou non. En revanche, la structure des entités à l'échelle mésoscopique et les propriétés rhéologiques de la pâte de géopolymère frais sont modifiées par l'ajout de NaAlO_2 , entraînant une diminution du module élastique G' et permettant ainsi un gain sur l'ouvrabilité.

CM-08-483

Etude des propriétés mécaniques, chimiques et structurales des verres borosilicatés sous irradiations alpha

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-483

G. Karakurt ¹, A. Abdelouas ¹, J.P. Guin ², T. Sauvage ³, Y. Serruys ⁴, M. Nivard ².

¹laboratoire Subatech - Ecole des Mines de Nantes - Nantes (France), ²Institut Physique de Rennes - Rennes (France), ³CEMHTI - Orléans (France), ⁴SRMP-JANNUS CEA - Saclay (France).

En France, les déchets nucléaires de haute activité et à vie longue sont confinés dans un verre borosilicaté appelé R7T7. Tout au long du stockage, le verre va subir des endommagements qui sont principalement provoqués par les désintégrations alpha des actinides mineurs. Cette étude vise à mesurer l'effet des particules alpha sur les propriétés mécaniques, structurales et chimiques du verre nucléaire. Des irradiations externes avec des ions He de 1 MeV ont été réalisées sur le verre SON68 (simulant non actif du verre R7T7). Pour comprendre les mécanismes fondamentaux à l'origine des modifications des propriétés macroscopiques, les irradiations ont également été effectuées sur un verre borosilicaté à 6 oxydes (International Simple Glass). Un gonflement d'environ 0.8%, une baisse de la dureté comprise entre -25% et -30% et une diminution d'environ -8% du module de Young réduit ont été mesurés selon la composition du verre irradié. La durabilité chimique des verres irradiés a été mesurée en menant des expériences de lixiviation en mode statique dans une eau ultra-pure à 90°C. Contrairement à ce observé pour le verre SON68, les irradiations alpha ont provoqué une nette augmentation de la vitesse de corrosion du verre ISG. Des analyses MEB, TEM, RMN et Raman ont été effectuées sur les verres irradiés et altérés afin de comprendre les modifications structurales induites par les irradiations. La même procédure a été utilisée pour étudier l'effet des noyaux de reculs simulé par des irradiations externes avec des ions Au de 7 MeV.

CM-08-515

Evidence for anomalies in the flexible-stress rigid transition region on co-evaporated GexTe100-x amorphous films

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-515

A. Piarristeguy ¹, M. Micoulaut ², R. Escalier ¹, P. Jóvári ³, A. Pradel ¹.

¹Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France), ²Laboratoire de Physique Théorique des Liquides, Université Pierre et Marie Curie - Paris (France), ³Wigner Research Centre for Physics, Institute for Solid State Physics - Budapest (Hongrie).

Amorphous GexTe100-x alloys were obtained over a broad composition range ($12 \leq x \leq 44.6$) by thermal co-evaporation. Their structure was investigated by X-ray diffraction and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) measurements. Experimental data sets were fitted simultaneously by the Reverse Monte Carlo (RMC) simulation technique. The models obtained by simulation indicate a complete random covalent network for compositions $x > 24\%$ Ge, while some chemical ordering can be observed for compositions $x \leq 24\%$ Ge, the only compositions which can be obtained in the glassy form when quenched from the melt by twin roller quenching. In any case, Te is mainly twofold coordinated and the majority of Ge atoms have four neighbours. The number of Ge-Ge and Te-Te bonds evolves monotonically with composition: Ge-Ge bonds are already present for $x=24\%$, much below the threshold expected in the case of a chemically ordered system; as for the Te-Te bonds, they exist all the way through the amorphous domain up to to Ge44.6.Te55.4.

The behavior of reciprocal and real space properties shows thresholds and anomalies which can be connected with a flexible to rigid transition. These findings also point to a relationship with compositional dependences of some physico-chemical properties such as the thermal stability and the optical band gap which both exhibit a maxima around $x = 20-25$.

Acknowledgement

The work was carried out in the framework of the Project ANR-2011-BS08-012-01 (TEAM).

CM-08-516

Impact des éléments Fe, Mg et Ca sur l'altération du verre nucléaire : détermination des effets compétitifs ou cumulatifs

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-516

H. Arena ¹, D. Rebiscoul ¹, R. Podor ², N. Godon ¹.

¹CEA Marcoule, DTCD/SECM/LCLT - Bagnols-Sur-Cèze (France), ²Institut de Chimie Séparative de Marcoule - Bagnols-Sur-Cèze (France).

Le comportement à long terme du verre nucléaire dépend de nombreux paramètres dont sa composition et la nature du milieu de stockage. Les différents éléments chimiques présents dans le verre ainsi que dans son environnement proche sont susceptibles d'impacter son altération. Cette étude porte sur trois éléments chimiques présents dans l'eau du site de stockage : Fe, Mg et Ca. Les nombreux travaux effectués sur les effets de chacun de ces éléments pris séparément indiquent que selon les conditions (pH, composition du verre, progrès de réaction) ils peuvent adopter des comportements différents. S'ils forment des phases secondaires silicatées, ils augmentent l'altération [1-4]. S'ils s'intègrent dans le gel, Mg et Ca limitent l'altération [1-3], tandis que les effets de Fe sont alors mal connus [4, 5].

Cette étude a pour but de déterminer le caractère cumulatif ou compétitif des effets de ces éléments sur l'altération du verre nucléaire. Pour cela, le verre simple ISG (SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , Al_2O_3 , CaO , ZrO_2) a été altéré en présence d'un ou plusieurs de ces éléments en solution à 50°C, pH libre et avec un S/V = 200 cm⁻¹. Dans toutes les expériences, la concentration totale en éléments d'intérêt cumulés (Mg+Ca+Fe) a été maintenue constante. Les cinétiques d'altération ont été déterminées par l'analyse des lixiviats par ICP-AES et chromatographie ionique et les pellicules d'altération ont été caractérisées par MEBE, MET-EDS et micro-Raman.

Les premiers résultats indiquent que Ca diminue l'altération par rapport au témoin en eau pure. Il ne forme pas de phases secondaires et s'intègre dans le gel, le rendant plus protecteur. Mg augmente l'altération mais ses effets sont moins prononcés que ceux de Fe. Ces deux éléments forment des phases secondaires silicatées présentant des structures différentes. Les expériences multi-élémentaires suggèrent que l'effet de chaque élément est conservé, qu'il soit

en présence ou pas des autres : chaque élément contribue de façon autonome à la formation la pellicule et à la cinétique d'altération.

- [1] Thien, et al., J. of Nucl. Mater., 2012.
- [2] Chave, et al., Geochim. Cosmochim. Acta, 2011.
- [3] Mercado-Depierre, et al., J. of Nucl. Mater., 2013.
- [4] Burger, et al., Appl. Geochem., 2013.
- [5] Kamizono, et al., J. Mater. Sci. Let., 1991.

CM-08-652

Revêtements auto-cicatrisants à haute température: élaboration et caractérisations

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-652

T. Carlier.

Université de Lille Nord de France - UCCS UMR CNRS 8181 - Villeneuve D'ascq (France).

Revêtements auto-cicatrisants à haute température: élaboration et caractérisations

Carlier T.¹, Mear F.O.¹, Podor R.², Saitzek S.¹, Desfeux R.¹, Montagne L.¹

1 Université Lille Nord de France, UCCS UMR CNRS 8181, Villeneuve d'Ascq, France

2 Institut de Chimie Séparative de Marcoule, UMR 5257 CEA-CNRS-UM2-ENSCM, Marcoule, France

La DGA soutient le développement de solutions innovantes pour améliorer les performances des matériaux utilisés à haute température et soumis à des cycles thermiques. Dans ce cadre, notre travail de thèse a pour but de réaliser des revêtements auto-cicatrisants capables de guérir des fissures pouvant se produire lors de cycles thermiques. L'auto-cicatrisation des fissures est obtenue par l'oxydation de composés intermétalliques au contact de l'air à haute température, qui va former un nouveau verre pour combler le défaut. Les revêtements sont réalisés par ablation laser pulsée ou pulvérisation cathodique, qui permettent de réaliser des couches alternées de verres et de composés intermétalliques. La microscopie électronique à haute température in situ nous a permis de suivre la cicatrisation en temps réel. La composition des dépôts a été mesurée par XPS et ToF-SIMS. L'épaisseur a été mesurée par ellipsométrie. Une méthode originale d'émission acoustique pour tester la qualité des interfaces a été mise en œuvre. Enfin, le comportement des revêtements lors de cyclages thermique a été évalué.

CM-08-662

Etude par dynamique moléculaire des propriétés physico-chimiques de verres nucléaires (SiO₂-B₂O₃-Na₂O-La₂O₃)

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-662

F. Pacaud ¹, M. Salanne ¹, J.M. Delaye ².

¹Laboratoire PHENIX - Paris (France), ²CEA Marcoule - Paris (France).

Les oxydes de silicium (SiO₂), de bore (B₂O₃) et de sodium (Na₂O) sont les composants majoritaires des verres de confinement de déchets nucléaires de type R7T7. De nombreux éléments radioactifs sont également ajoutés en plus faible quantité, ce qui peut impacter les propriétés du verre.

Nous proposons ici, une étude par modélisation des verres sodo-boro-silicaté purs (SiO₂-B₂O₃-Na₂O) qui représente la base du verre nucléaire réel. L'objectif de nos travaux est de déterminer en température les propriétés physiques telles que la densité, la conductivité électrique, la viscosité, la température de la transition vitreuse ou encore la structure en fonction de la composition du verre. Dans cette optique, nous réalisons des simulations de Dynamique Moléculaire classique.

Pour cela, il nous faut d'abord développer des champs de forces permettant de reproduire les interactions atomiques de manière réaliste. Nous avons testé deux formes analytiques : une première dans laquelle les effets de polarisation sont inclus (Polarizable Ion Model, PIM) [1] et une deuxième plus complexe où les ions peuvent se « déformer » au cours de la simulation (Aspherical Ion Model, AIM) [2]. Ces deux champs de forces ont été établis à partir de calculs ab initio (DFT) par ajustement des forces et des moments dipolaires sur chaque atome. Leur validation a ensuite été effectuée par comparaison de nos résultats de conductivité électrique, de viscosité, de densité et du pourcentage de bore en coordinence 4 avec des mesures expérimentales, déjà présentes dans la littérature ou acquises en parallèle de cette étude. Ce dernier critère, la coordinence du bore, est particulièrement important car il n'existe à l'heure actuelle aucun champ de force classique de cette forme rendant compte de la transition du bore trivalent vers le bore tétravalent en fonction de la composition.

Le fait de disposer de plusieurs compositions de verres permettra d'analyser l'impact des différents composants sur la physico-chimie des systèmes.

[1]M. Salanne and P. Madden, *Molecular Physics*, 109:19, 2299-2315, (2011)

[2] M. Salanne, B. Rottenberg, S. Jahn, R. Vuilleumier, C. Simon and P. A. Madden, *Theor. Chem. Acc.* 131:1143, (2012).

CM-08-663

Modification de la surface de microbilles de verre par dépôt d'oxyde en phase aqueuse (Liquid phase deposition - LPD) de TiO₂ photocatalytique.

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-663

G. Bister ¹, N. Nutal ², M. Poelman ³, C. Motte ³, B. Kartheuser ⁴, V. Lardot ¹, F. Cambier ¹.

¹Belgian Ceramic Research Centre (membre de EMRA) - Mons (Belgique), ²Centre de Recherche Metallurgiques (CRM Group) - Liège (Belgique), ³Materia Nova (membre de EMRA) - Mons (Belgique), ⁴Certech (membre de EMRA) - Seneffe (Belgique).

Les microbilles de verres sont souvent utilisées pour procurer des propriétés de rétrodiffusion optique aux équipements routiers tels que des poteaux, des barrières de sécurité ou des marquages.

Cette propriété optique, nécessaire à la sécurité, peut être considérablement réduite par les conditions environnementales particulièrement mauvaises le long des routes et autoroutes. En effet, un mélange de poussières et hydrocarbures imbrûlés peuvent recouvrir les équipements installés sur leurs abords.

De plus l'intégration des microbilles de verre sur des équipements non-peints peut être gênée par une mauvaise adhésion du verre sur les substrats.

Il peut donc être intéressant de modifier la surface du verre par un oxyde transparent tel que le TiO₂. Cet oxyde a l'avantage de procurer des propriétés de photodégradation des hydrocarbures et peut prolonger l'efficacité optique des équipements routiers durant leur utilisation.

Nous proposons une méthode simple et efficace pour générer un revêtement photocatalytique sur des surfaces complexes que sont des microbilles de verre. Cette méthode, le dépôt d'oxyde en phase aqueuse ou Liquid Phase Deposition (LPD) est mise en œuvre à basse température et permet aux microbilles de garder leur individualité en évitant qu'elles ne s'agrègent au cours du procédé et leur confère une bonne coulabilité. L'indice de réfraction et l'absorption optique

dans le spectre visible des microbilles de verre sont pratiquement inchangés après le traitement et la fonction de rétrodiffusion optique est assurée.

Quelques paramètres de synthèse sont étudiés. Les échantillons sont caractérisés par DRX, MEB, XPS et le dosage du titane est réalisé par spectrométrie ICP après dissolution des microbilles.

La couche synthétisée est constituée principalement de la phase cristalline anatase et son activité photocatalytique est démontrée sur plusieurs hydrocarbures.

CM-08-909

Microstructuration induite par Direct Laser Writing dans les verres phosphates à l'argent : relation structure propriétés de luminescence

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-909

J.C. Desmoulin ¹, T. Cardinal ¹, N. Marquestaut ², Y. Petit ¹, M. Dussauze ³, M. Lahaye ³, R. Benoit ⁴, L. Canioni ², R. Robertson ¹.

¹icmcb - Bordeaux (France), ²Ioma - Bordeaux (France), ³ISM - Bordeaux (France), ⁴CRMD - Orléans (France).

Le développement de composants optiques intégrés nécessite de miniaturiser les fonctions optiques. Depuis quelques années, se développe la gravure tridimensionnelle par l'utilisation de lasers femtosecondes qui autorisent le contrôle local du dépôt d'énergie et de l'élévation de température. Il devient possible de limiter les étapes coûteuses des procédés multicouches pour la conception de mémoires optiques, de guides d'ondes, etc... La nature non linéaire des interactions par absorption multiphotonique aboutit à un dépôt d'énergie confiné dans le volume focal conduisant à des modifications structurales sub-microniques.

Les verres de phosphates contenant de l'oxyde d'argent permettent l'inscription de motifs présentant des propriétés originales de luminescence ou d'optique non linéaire. Deux aspects sont primordiaux : la composition du verre et notamment la quantité d'ions photosensibles et les paramètres d'écriture laser que sont la longueur d'onde et le taux de répétition. L'utilisation de lasers à haute cadence permet un contrôle de la température par effet d'accumulation. L'adaptation de la composition du verre et des caractéristiques du laser permettent de tirer profit des mécanismes photo-chimiques et de migration des espèces.

La spectroscopie de luminescence permet d'identifier l'environnement des ions argent au sein du verre et s'avère décisive pour suivre les modifications physico-chimiques après interaction laser. Les structures photo-induites fortement luminescentes formées sur le pourtour de la zone focale résultent de phénomènes d'oxydo-réduction et de migration des ions mobiles. L'analyse chimique locale permet de mettre évidence les modifications photo-induites. Les spectroscopies Raman et IR permettent d'établir un lien entre la structure du verre, les modifications photo-chimiques et les propriétés de luminescence ou d'optique non linéaire.

CM-08-970

Etude multi-spectroscopique de verres du système SiO₂-B₂O₃-TR₂O₃ (TR= La, Nd ou Eu)

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-970

H. Trégouët ¹, D. Caurant ¹, O. Majerus ¹, T. Lerouge ¹, T. Charpentier ², L. Cormier ³, D. Neuville ⁴.

¹Institut de Recherche de Chimie Paris - Paris (France), ²Commissariat à l'Energie Atomique- IRAMIS - Saclay (France), ³Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie - Paris (France), ⁴Institut de Physique du Globe - Paris (France).

Les terres rares (TR) sont présentes en fortes proportions au sein des déchets nucléaires, obtenus à la fin du cycle de retraitement du combustible nucléaire usagé. Ces déchets sont ensuite immobilisés durablement par incorporation dans des matrices vitreuses borosilicatées [1]. Ces éléments présentent également un intérêt dans le domaine des verres pour l'optique, en raison de leur configuration électronique $4f^n$ qui conduit à des raies fines de luminescence. Pour ces différentes applications, les ions TR³⁺ présentent généralement une solubilité limitée au sein des verres, qu'il est important de comprendre afin de l'améliorer.

Nous nous intéressons ici à la relation privilégiée qui semble exister entre le bore et les ions TR³⁺ au sein de verres complexes riches en terres rares [2], en nous focalisant tout d'abord sur des systèmes très simples et en les complexifiant progressivement. Suite à nos récents travaux portant sur le système binaire B₂O₃-TR₂O₃, et notamment sur la composition métaborate TR₂O₃.3B₂O₃ [3], nous avons choisi d'ajouter à ce système SiO₂, formateur principal des verres nucléaires et de nombreux verres d'optique. Ce système ternaire a déjà été partiellement étudié parce qu'il conduit par cristallisation contrôlée à des vitrocéramiques intéressantes de par leurs propriétés ferroélectriques [4,5]. Nous présentons ici l'étude de la structure du réseau vitreux et de l'environnement des terres rares (TR = La, Nd ou Eu) au sein de ces verres par différentes techniques spectroscopiques. Pour cela, nous combinons les résultats obtenus par RMN du solide, absorption optique, fluorescence, diffusion des neutrons et des rayons X ou encore spectroscopie Raman pour différentes compositions de ce ternaire. Parallèlement à cette étude structurale, nous présentons des résultats concernant la tendance à la cristallisation de ces verres par ATD, DRX et MEB.

- [1] D. Caurant et al., *Nova Science Publishers* (New York) 2009.
- [2] O. Majérus et al., *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 2744.
- [3] H. Trégouët et al., *Procedia Materials Science* (accepté).
- [4] V. N. Sigaev et al., *Glass Phys. Chem.* 22 (1996) 3.
- [5] Kratochvilová-Hrubá et al., *J. Non-Cryst. Solids* 290 (2001) 224.

CM-08-981

Matériaux vitreux auto-cicatrisants pour applications à haute-température

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-981

L. Montagne ¹, F. Méar ¹, S. Saitzek ², S. Castanie ¹, T. Carlier ¹, R. Podor ³.

¹Université de Lille - Villeneuve D'ascq (France), ²Université d'Artois - Villeneuve D'ascq (France), ³ICSM - Marcoule (France).

Les vitrocéramiques sont une solution technologique élaborer des matériaux devant fonctionner à des températures élevées, tels que des émaux de protection dans les domaines de l'aérospatial ou de la défense. Pour remédier à la fissuration du verre ou de la vitrocéramique lorsqu'ils sont soumis à des cycles thermiques, l'auto-cicatrisation est considérée comme une solution prometteuse. La propriété d'auto-cicatrisation ou d'auto-guérison est définie comme la capacité d'un matériau à retrouver son intégrité et ses propriétés initiales après qu'il ait été soumis à des actions de l'environnement externe. Nous présenterons dans cet exposé les travaux réalisés au laboratoire dans le domaine de la cicatrisation de matériaux vitreux ou vitrocéramiques. Les applications visées sont l'émaillage ou les joints de scellement de piles à combustibles. Les solutions développées sont basées sur l'auto-cicatrisation autonome, obtenue par l'oxydation de composés intermétalliques. Elles peuvent être mises en forme par émaillage classique, mais aussi par dépôt en couches minces par ablation laser.

CM-08-1061

Unexpected high solubility of helium gas in vitreous silica under high pressure

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-1061

M. Kint ¹, C. Weigel ¹, B. Coasne ², A. Polian ³, B. Rufflé ¹, M. Foret ¹, R. Vacher ¹, J. Haines ⁴, J. Rouquette ⁴, D.A. Keen ⁵.

¹Université Montpellier 2 et CNRS, Laboratoire Charles Coulomb UMR 5221 - F-34095 Montpellier (France), ²MultiScale Materials Science for Energy and Environment (CNRS - MIT Department) Massachusetts Institute of Technology - Cambridge Ma, 02139 (États-unis), ³IMPMC-CNRS UMR 7590, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6 - F-75252 Paris (France), ⁴CNRS, Institut Charles Gerhardt Montpellier UMR 5253 - F-34095 Montpellier (France), ⁵ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory - Harwell Oxford, Didcot Ox11 0qx, Angleterre (Royaume-uni).

Vitreous silica v-SiO₂ has been extensively studied over large pressure (P) and temperature (T) ranges. Several anomalous physical properties were discovered. In particular, the compressibility does not show the P and T dependencies observed in most solids. Several models, supported by numerical simulations, have been proposed which rely on the intertetrahedral flexibility of the silica network allowing strong structural modifications with T and P. Here we show that the anomalous maximum observed in compressibility when P is increased is totally suppressed when the compression is made under He gas. It relates to the open structure of v-SiO₂ allowing He to penetrate into the network. The compressibility is obtained from both volume changes measurements and Brillouin light-scattering (BLS) measurements of the sound velocity for the longitudinal and transverse acoustic modes as a function of P up to 6 GPa in He atmosphere. It is found that the huge difference between the static and the acoustic compressibilities indicates that the amount of incorporated helium still increases at 6 GPa. An estimate of the amount of He entering v-SiO₂ is derived from the measured refractive index, leading to the unexpected value of more than 1 mole of He per mole of SiO₂ at 6 GPa ⁽¹⁾. This quantity of He induces changes in bond-angle distributions and network topology which we have investigated by x-ray total scattering on the ID27 beamline up to 19 Å⁻¹. We further present the results of molecular simulations relating the amount of gas adsorbed to the strain of the network ⁽²⁾.

1. C. Weigel, A. Polian, M. Kint, B. Rufflé, M. Foret, R. Vacher, Phys. Rev. Lett. 109, 245504 (2012).
2. B. Coasne, C. Weigel, A. Polian, M. Kint, J. Rouquette, J. Haines, M. Foret, R. Vacher and B. Rufflé (to appear 2014).

CM-08-1084

Correlation between the structural properties of the glassy network and the elastic and physical properties of ternary TeO₂-TiO₂-ZnO glassy system

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-1084

N. Ghribi ¹, M. Dutreilh-Colas ¹, A. Ndayishimiye ¹, J.R. Duclere ¹, T. Chotard ¹, F. Célarié ², J. Cornette ¹, T. Hayakawa ³, P. Thomas ¹, R. Rebai ⁴, A. Kabadou ⁴.

¹SPCTS-CEC - Limoges (France), ²LARMAUR - Rennes (France), ³Nagoya Institute of Technology - Nagoya (Japon), ⁴Laboratoire des sciences des matériaux et d'environnement - Sfax (Tunisie).

TeO₂-based glasses are now well known as promising materials for telecommunications devices (they have shown nonlinear refractive indices in a range from 20 up to 50 times larger than that of SiO₂ [1]).

Unfortunately they are very brittle making them tricky formatting, a relatively low bulk modulus value estimated near 30GPa is obtained for glassy TeO₂. [2]

In this work, we present a detailed study of TeO₂-TiO₂-ZnO glassy system. In fact TiO₂ can improve mechanical properties and doesn't act as a modifier so no isolated [TeO₃]²⁻ ortho anions are formed. So the glassy structure contains well polymerized fragments, which is very favorable for non-linear optical applications. When ZnO is added as a useful medium for ultralow loss (1dB 1000 m⁻¹) optical fibers for wavelengths in the 3.5-4 micrometer region. We focus our attention on the correlation of their medium range structure evidence by Raman spectroscopy and their elastic properties. The macroscopic elastic properties will be evaluated by ultrasonic echography in infinite mode (USE) using piezoelectric transducers at 10MHz. The evolution of the Poisson's ratio will be discussed thanks to the glasses composition and compare with previous studies on various tellurite based glassy system [2-3]. The macroscopic elastic properties have been also studied as a function of temperature and especially around the glass transition temperature (T_g) by an impulse excitation apparatus [4]. The Raman spectra evidence the behaviour of the zinc oxide which acts first as modifier and breaks the glass network and then acts as a forming network. Infra-Red reflectivity is used to evidence the evolution of the Te-O bonding character. Non-linear Optical properties have also been studied as a function of ZnO contents.

- [1] M. Dutreilh-Colas et al, Phys. Chem. Glasses 44 [5] (2003) 349
- [2] R.El. Mallawany, Mater. Chem. Phys. 53 (1998) 93
- [2] N.B. Mohamed et al, J. of Non-Cryst. Solids 356 (2010) 1626
- [3] T. Rouxel, J. Am. Ceram. Soc., 90[10] (2007) 3019

- [4] G. Roebben et al, Rev. Sci. Instrum., 68 (1997) 4512

CM-08-1120

Fibres optiques en verre de chalcogénure pour le développement de capteurs infrarouges

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-1120

B. Bureau¹, S. Cui¹, R. Chahal¹, C. Boussard-Plédel¹, V. Nazabal¹, F. Starecki¹, J.L. Adam¹, J. Lucas¹, O. Loreal², O. Sire³, K. Michel⁴, J.L. Doualan⁵, P. Camy⁵, A. Braud⁵, H. Tariel⁶, F. Charpentier⁶, W. Gielesen⁷, J. Pereira⁸, L. Quétel⁹.

¹Verres et Céramiques, ISCR UMR-CNRS 6226, Université de Rennes 1 - Rennes (France), ²INSERM, Université de Rennes 1 - Rennes (France), ³LIMAT-B, Université de Bretagne Sud - Lorient (France), ⁴BRGM - Orléans (France), ⁵CIMAP, ENSICAEN - Caen (France), ⁶DIAFIR - Rennes (France), ⁷TNO - Delft (Pays-bas), ⁸European Space Agency - Noordwijk (Pays-bas), ⁹IDIL - Lannion (France).

The main interest of the chalcogenide glasses relies on their large optical window extending in the mid-infrared and covering the two atmospheric windows ranging from 3 to 5 and 8 to 12 μ m. This feature gives access to molecular fundamental vibrational modes shifted far in the IR, and rendering these glasses interesting for the fabrication of thermal-imaging systems. Moreover, their suitable viscosity/temperature dependence enables to develop innovative optical fibers. The most exciting application for this fiber consists in implementing Fiber Evanescent Wave Spectroscopy, called FEWS. Indeed, the optical sensors operating in the mid IR region, where are located the main IR signatures of molecules and biomolecules, are playing an important role in the development of analytical techniques giving in-situ information on metabolic patterns. FEWS is an efficient and easy way to record such infrared spectral data that enable in situ and real time studies with no sampling. During the past ten years, numerous pioneer works have been carried out in different domains of application, such as: pollutant in waste water, fermentation process, bacterial contamination in food, bacterial biofilm spreading, identification of tumoral tissues and of biological liquid (serum, blood or plasma). They have also given rise to the founding of the DIAFIR company established in 2011, located in Rennes.

In this contribution, we propose to present an overview on the above past work carried out with selenide glass optical fibers. The works in progress will also be shown following two routes in material science. First tellurium glasses shift the multiphonon cut-off to longer wavelengths expanding the transmission beyond 15 μ m. They give access to new application such as CO₂

detection at 15 μm , for example in the frame of the DARWIN mission led by the ESA. They will be also interesting for FEWS experiments. Second, the development of rare earth doped chalcogenide glass can be used as secondary remote sources. Compare to the above “passive” FEWS which requires the use of external IR sources, the main benefit of this technology lies in the compactness of the final device and the brightness of the fluorescent mid-IR sources as compared to a conventional black body source.

CM-08-1121

Physico chimie aux interfaces de systèmes vitreux polarisés

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-1121

M. Dussauze ¹, F. Adamietz ¹, T. Cardinal ², E. Fargin ², V. Rodriguez ¹.

¹ISM CNRS Univ. Bordeaux - Talence (France), ²ICMCB CNRS Univ. Bordeaux - Talence (France).

Un traitement de polarisation thermique permet d'induire une charge d'espace ainsi que des modifications structurales à la surface de verres inorganiques. Ce type de matériaux vitreux polarisés sont étudiés en vue de nombreuses applications dans le domaine de la photonique grâce à leurs propriétés en optique non linéaire mais également pour leurs propriétés de chimie de surface notamment pour les verres bio actifs.

Sur une large variété de systèmes vitreux (silicate, borosilicate, borate, phosphate, chalcogénure), nous avons systématiquement mis en relation les paramètres du traitement de polarisation avec les changements structuraux et les propriétés électro-optiques induites, caractérisés respectivement par des techniques de spectroscopies vibrationnelles et de génération de second harmonique. Ces études fondamentales permettent désormais d'envisager un réel contrôle des mécanismes mis en jeu lors de la polarisation thermique d'un verre.

Finalement, afin de progresser vers l'application, un contrôle des effets du poling thermique à l'échelle du micron ou sub micronique est nécessaire. En utilisant des électrodes microstructurées, nous avons démontré que le poling thermique peut être considéré comme un procédé "d'impression" influençant à la fois la topologie de la surface, la structure du verre et les propriétés d'optique non linéaire. Ces modifications locales des propriétés physico chimique sont induites via une maîtrise à la fois de l'intensité et de la localisation spatiale de la charge d'espace.

CM-08-1300

Capteur optique en verre de chalcogénures pour la détection de CO₂

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-1300

R. Chahal ¹, F. Starecki ¹, J.L. Doualan ², B. Bureau ¹, K. Michel ³, C. Boussard-Plédel ¹, A.L. Pelé ², A. Braud ², P. Camy ², L. Quétel ⁴, S. Marre ⁵, Y. Garrabos ⁵, V. Nazabal ¹.

¹Université de Rennes 1 - Rennes (France), ²CIMAP - Caen (France), ³BRGM - Orléans (France), ⁴IDIL Fibres Optiques - Lannion (France), ⁵ICMCB - Bordeaux (France).

En raison de l'augmentation des émissions des gaz à effet de serre, le captage et le stockage de CO₂, par injection de CO₂ supercritique dans des formations géologiques du sous sol, est une solution envisagée pour réduire les émissions de CO₂ dans l'atmosphère. Des capteurs sont alors nécessaires pour surveiller et détecter d'éventuelles fuites de CO₂ et éviter toute pollution dans les sols environnants. La solution proposée consiste à développer un capteur optique fonctionnant dans l'infrarouge, sensible à la bande d'absorption du CO₂ centrée sur 4.23µm. Il s'agit de développer des fibres optiques en verre de chalcogénures (sulfure et séléniure) dopées par des terres rares émettant entre 4 et 5 µm, et servant de sources secondaires déportées. Ces fibres-sources sont alors excitées par un laser dont le signal est transporté sur de grandes distances par des fibres optiques classiques en silice. La matrice vitreuse Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ a été choisie pour sa capacité à transmettre la lumière dans le moyen infrarouge grâce à sa faible énergie de phonon d'une part, et pour sa capacité à accueillir des ions terre rare grâce à la présence de Gallium d'autre part. L'ion terre rare Dy³⁺ a été choisi car il présente une large émission entre 4,1 et 4,6µm correspondant à la transition entre les niveaux 6H_{11/2} et 6H_{13/2}. Un prototype complet a été réalisé et testé sur site. Il permet de détecter de façon instantanée des taux de 500 ppm de CO₂ démontrant la pertinence d'un tel système pour l'observation de gaz en faible concentration. Alternativement, d'autres terres-rares émettant plus largement dans l'infrarouge et d'autres matrices vitreuses à plus basse énergie de phonon sont à l'étude pour améliorer encore la sensibilité de tels capteurs. Ils permettront la détection de CO₂ supercritique et/ou d'autre gaz absorbant à de plus grandes longueurs d'onde.

CM-08-1308

Séparation de phase dans les systèmes boroaluminosilicatés riches en lanthane

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-1308

N. Pellerin, B. Diallo, M. Allix, V. Montouillout, I. Giboire, F. Fayon.

CEMHTI - Orléans (France).

Dans le contexte du conditionnement des déchets radioactifs dans des verres homogènes, les séparations de phases dans les verres peuvent être à l'origine de limites à l'augmentation des taux de charge en déchets dans les matrices. Afin d'étudier l'apparition des phénomènes de séparation de phases dans les verres nucléaires modèles du système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3$, où le lanthane modélise l'insertion d'actinides mineurs, nous avons étudié des verres démixtés des sous systèmes $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ et le sous système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$. L'étude microstructurale (MEB, TEM, EDX) et structurale (DRX) a été complétée par une analyse par spectroscopie RMN des noyaux ^{29}Si , ^{27}Al , ^{23}Na et ^{11}B . Des expériences REDOR $\{^{23}\text{Na}\} - ^{11}\text{B}$ et $\{^{27}\text{Al}\} - ^{11}\text{B}$, ainsi que des expériences de double résonance $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ et $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ HMQC et DHMQC ont été mises en œuvre afin de mettre en évidence l'existence de motifs structuraux impliqués dans la séparation de phase.

CM-08-1366

Matériaux hybrides constitués de liquides ioniques confinés dans un chalcogénure nanoporeux

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-1366

G. Ori ¹, C. Massobrio ², B. Coasne ³.

¹MSE2, MIT-CNRS / ICG Montpellier - Cambridge (États-unis), ²IPCMS, CNRS - Strasbourg (France), ³MSE2, MIT-CNRS / ICG Montpellier - Cambridge (France).

Les matériaux hybrides constitués d'un matériau inorganique poreux rempli d'un liquide ionique (LI) représentent une nouvelle classe de matériaux ayant des applications prometteuses.[1-5] En raison de la grande surface spécifique des matériaux poreux (~ 10 à 500 m²/g) et des propriétés particulières des LI telles qu'une faible volatilité, faible inflammabilité et une conductivité ionique élevée, ces matériaux trouvent des applications tels que le stockage d'énergie (batteries électrochimiques, supercapacitors), la lubrification, ou des systèmes de drug delivery. En particulier, la grande polarisabilité de surface des chalcogénures (par rapport à la plupart des matériaux à base d'oxyde, comme par exemple les silices) représente un intérêt pratique pour la catalyse hétérogène et la séparation en phase gazeuse.

Dans ce travail, la structure et les propriétés dynamiques d'un LI confiné dans des nanopores de chalcogénure amorphes de différentes tailles sont étudiées par simulations moléculaires.[6-7] Nous abordons également l'effet de la chimie de surface en considérant les surfaces originelle et hydrogénée. Pour ces deux types de surface, la structure et la dynamique du liquide ionique confiné peuvent être décrites comme la somme d'une contribution de la surface résultant des ions en contact avec la surface et une contribution de bulk résultant des ions qui se trouvent au centre des pores. Par conséquent, la plupart des propriétés du liquide ionique confiné sont une fonction simple du rapport surface/volume du matériau poreux. Au contraire, la conductivité ionique du liquide ionique confiné, qui est une propriété dynamique collective, se trouve être semblable à celle du bulk. Ce travail met en lumière le comportement complexe des matériaux hybrides constitués de liquide ionique confiné dans des matériaux poreux inorganiques.

[1] J. L. Bideau, L. Viau and A. Vioux, Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 1150.

- [2] L. Viau, C. Tournéteilh, J.-M. Devoisselle and A. Vioux, Chem. Commun., 2010, 46, 228.
- [3] B. Coasne, L. Viau, A. Vioux, J. Phys. Chem. Lett. 2011, 2, 1150.
- [4] G. Leyral, M. Ribes, L. Courthéoux, D. Uzio, and A. Pradel, Eur. J. Inorg. Chem., 2012, 2012, 4967.
- [5] G. Ori, F. Villemot, L. Viau, A. Vioux, B. Coasne, Mol. Phys., doi:10.1080/00268976.2014.902138
- [6] M. Celino, S. Le Roux, G. Ori, B. Coasne, A. Bouzid, M. Boero, C. Massobrio, Phys. Rev. B, 2013, 174201.
- [7] G. Ori, C. Massobrio, A. Bouzid, M. Boero, B. Coasne, *submitted*.

CM-08-1380

Structure locale du carbure de bore amorphe: caractérisation expérimentale et dynamique moléculaire ab initio

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-1380

C. Pallier ¹, G. Chollon ¹, P. Weisbecker ¹, C. Gervais ², L.A. Truflandier ³, H.E. Fischer ⁴, F. Teyssandier ¹, J.M. Leyssale ¹.

¹LCTS UMR 5801 CNRS-Univ. Bordeaux-Herakles-CEA - Pessac (France), ²LCMCP, Université Paris 06 - Collège de France, - Paris (France), ³ISM UMR 5255 CNRS-Univ. Bordeaux-IPB - Talence (France), ⁴Institut Laue-Langevin - Grenoble (France).

La structure atomique fine des matériaux amorphes est souvent mal connue, en particulier pour les composés covalents contenant du bore en raison de la faculté de cet élément à former des liaisons tri-centriques. Dans cet exposé nous présenterons des modèles de carbure de bore obtenus par des simulations de trempe de liquide en dynamique moléculaire ab initio et nous les comparerons à des caractérisations expérimentales d'un carbure de bore amorphe obtenu par dépôt chimique à partir de la phase vapeur. Nous verrons que, moyennant une vitesse de trempe relativement lente, un très bon accord peut-être atteint entre les données issues de la diffraction des neutrons (facteur de structure et fonction de distribution de paire), et de la RMN du ¹¹B et celles obtenues à partir des modèles [1]. Ceci nous permettra de proposer un modèle structural réaliste et précis pour ces matériaux. En particulier, ces travaux permettent de conclure que, en accord avec la structure cristalline de B₄C [2,3], le matériau en question contient une forte proportion d'icosaèdres de type B₁₂, B₁₁C ou B₁₀C₂, et de carbone tétravalents. Les chaînes linéaires C(sp³)-B(sp)-C(sp³) présentes dans le cristal semblent par contre ne pas exister dans la phase amorphe où elles sont remplacées par un continuum amorphe formé de carbone tétravalent et de bore trivalent, en forte analogie avec les phases cristallines de type B₄C₃ prédites il y a quelques années sur la base de calculs ab-initio [4] mais jamais observées expérimentalement à ce jour.

[1] C. Pallier, J.-M. Leyssale, L. A. Truflandier, A. T. Bui, et al., Chem. Mater. 25 (2013) 2618.

[2] D. R. Tallant, T. L. Aselage, A. N. Campbell, D. Emin, Phys. Rev. B 40 (1989) 5649.

[3] R. Lazzari, N. Vast, J. M. Besson, S. Baroni, et al., Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 3230.

[4] X. Guo, J. He, B. Xu, Z. Liu, et al., J. Phys. Chem. C 111 (2007) 13679.

AF-08-1437

Synthèse d'électrolytes solides à base de sodium dans les verres de chalcogénures : alternative au lithium ?

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#AF-08-1437

A. Brehault ¹, R. Boidin ², S. Cozic ¹, L. Calvez ¹, E. Bychkov ², P. Masselin ², X.H. Zhang ¹, D. Lecoq ¹.

¹UMR 6226 Institut des Sciences chimiques de Rennes, équipe verres et céramiques - Rennes (France), ²Laboratoire de Physico Chimie de l'Atmosphère - Dunkerque (France).

Actuellement, la production d'énergie et son stockage sous diverses formes permet de répondre à la demande globale. Néanmoins, les besoins liés aux nouvelles technologies (automobile, téléphonie, ...) nécessitent des capacités de stockage d'énergie toujours plus importantes.

Les électrolytes liquides à base de lithium sont disponibles depuis longtemps, cependant un certain nombre d'incidents orientent les recherches actuelles vers des électrolytes solides. Pour le moment, les meilleurs résultats dans ce secteur sont obtenus pour des verres ou des vitrocéramiques à base de soufre et de lithium. Dans le but de réduire les coûts de matière et explorer de nouvelles pistes, ce travail préliminaire présente une étude de la conductivité de verres chalcogénures à base de sodium.

Parmi les verres de chalcogénures, ce sont les verres à base de soufre qui possèdent la plus grande conductivité ionique. Pour cette étude, des travaux antérieurs [1] ont permis de mettre en avant le système $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ pour ses propriétés intrinsèques très intéressantes et la possibilité de dopage pour des applications optiques et de conductivité. Ces premiers travaux se focalisent, dans un premier temps, sur l'influence de différents sels de sodium, NaX ($X=\text{I}$ ou Cl) dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, au niveau des propriétés macroscopiques. Dans un second temps, l'évolution des paramètres de conductivité (conductivité à température ambiante et énergie d'activation) est analysée selon le pourcentage atomique de sodium et la nature du sel. Enfin, ces résultats sont aussi discutés au regard d'autres verres de chalcogénures dopés lithium.

[1] Y.S. Tver'yanovich, V.V. Aleksandrov, I.V. Murin, E.G. Nedoshovenko, J. of Non-Cryst. Solids 256-257 (1999) 237-241

AF-08-1439

Structural, mechanical and optical properties within the TeO₂-GeO₂-ZnO new glassy system

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#AF-08-1439

N. Ghribi¹, M. Colas¹, T. Chotard¹, J.R. Duclere¹, P. Thomas¹, R. Rebai², A. Kabadou².

¹CEC-SPCTS - Limoges (France), ²MesLab - Sfax (Tunisie).

TeO₂-based glasses have scientific and technological interest due to their attractive physical properties such as an excellent nonlinear response [1], high dielectric constant [2], high refractive index and good infrared transmission [3]. GeO₂ based glasses have a low T_g, a transparency in the near IR region [4]. These two glasses are classed as the heavy metal oxide glasses, with phonon energies ranging between 740 cm⁻¹ and 880 cm⁻¹ [5]. In the other hand zinc tellurium glasses are very stable and has been reported as a useful medium for ultra low loss (1dB 1000cm⁻¹) optical fibers for wave lengths in the 3,5-4 μm region [6]. So the combination of such three oxides is very interesting in the aim to prepare new glass having excellent optical and mechanical properties. In this work, glass formation domain within the TeO₂-GeO₂-ZnO ternary glassy system will be presented for the first time. Densities and characteristic temperatures were measured and studied as a function of GeO₂ and ZnO content. Glass transition temperature T_g is seen to increase with the replacement of TeO₂ by GeO₂ and/or ZnO, while density decreased. Optical properties were carried out using both transmission data and ellipsometry; refractive index and band gap were interpreted as functions of zinc oxide mole fraction for relevant glasses. Vibrational study was carried out by means Raman spectroscopy in an effort to follow the structural changes caused by mixing two typical glass formers with intermediary oxide, it was evidenced the formation of GeO₄ groups in the glass network mixed with TeO₄ and TeO₃ units. The macroscopic elastic properties (Young modulus, shear modulus and Poisson's ratio) will be evaluated by ultrasonic echography in infinite mode (USE) using piezoelectric transducers at 10MHz. Evolution of young modulus E and Poisson's ratio will be discussed function of ZnO content. The relations between the structure and the properties of these new glasses are discussed.

[1] M. Dutreilh-Colas et al, Phys. Chem. Glasses 44 [5] (2003) 349.

[2] D.R. Ulrich, J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 595.

[3] H. Burger, W. Vogel, V. Kozhukharov, Infrared Phys. 25 (1985) 395.

[4] P. Pernice, A. Aronne, M. Catauro, A. Marotta, J. Non-Cryst. Solids 210 (1997) 23.

- [5] Animesh Jha , Billy Richards, Gin Jose, Toney Teddy-Fernandez ,Purushottam Joshi , Xin Jiang , Joris Lousteau. Progress in Materials Science 57 (2012) 1426–1491
- [6] R. El-Mallawany, Mater. Chem. Phys. 53 (1998) 93

CM-08-1539

Investigation expérimentale de la physico-chimie d'oxydes réfractaires en milieu silicates fondus

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CM-08-1539

C. Petitjean, P.J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi.

Institut Jean Lamour - Nancy (France).

La mise en contact d'oxydes réfractaires avec du verre fondu peut être observée dans de nombreuses applications industrielles. Trois exemples sont choisis ici : la zircone ZrO_2 , l'oxyde d'étain SnO_2 et la chromine Cr_2O_3 . Ils permettent d'illustrer l'approche systématique proposée afin d'approfondir la compréhension de la physico-chimie des oxydes dans ces milieux spécifiques et extrêmes (haute température, corrosivité), dont notamment leur limite de solubilité.

Dans le domaine aéronautique, la zircone stabilisée assure la protection des aubes de turbine sous forme de barrière thermique, et peut être en contact avec un verre de type CMAS ($CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$). La température et la composition du verre jouent sur l'équilibre de dissolution de la barrière thermique, mais peuvent induire également la précipitation de phases potentiellement protectrices [1].

La zircone, tout comme l'oxyde d'étain SnO_2 , sont en contact avec des verres sodocalciques dans le cadre d'autres applications (électrodes de fusion, réfractaires). Les paramètres température et basicité jouent également sur les équilibres de dissolution. La présence d'éléments d'addition du verre, comme CaO par exemple, peut entraîner la précipitation de phases moins solubles, telles que $Ca_2ZrSi_4O_{12}$ ou $CaSnSiO_5$ [2].

Enfin, les alliages chromine formeurs ont fait leurs preuves dans l'industrie verrière, l'oxyde de chrome développé à haute température étant protecteur pour l'alliage, grâce à sa très faible limite de solubilité en milieu silicate fondu [3]. Du fait des valences multiples de l'élément chrome dans le verre, les conditions oxydo-réductrices du milieu sont un paramètre supplémentaire qui peut avoir une grande influence sur la limite de solubilité de l'oxyde.

Un montage original a ainsi été développé afin de contrôler indépendamment les paramètres température, composition de verre et fugacité en oxygène. Le recoupement des résultats les

plus significatifs apporte des éléments pour la compréhension de la chimie du milieu verre fondu.

[1] S. Kramer et al., J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 576

[2] P. Gateau et al., J. Non-Cryst. Solids 358 (2012) 1135

[3] H. Khedim et al., J. Non-Cryst. Solids 356 (2010) 2734

AF-08-1577

Les verres du système Na₂O-Bi₂O₃-TiO₂-P₂O₅ : Elaboration, caractérisation structurale et durabilité chimique

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#AF-08-1577

R. Aït Mouss ¹, S. Krimi ¹, A. El Jazouli ², M. Couzi ³, B. Glorieux ⁴, T. Cardinal ⁴.

¹LPCMI, Faculté des Sciences Aïn Chock, UH2C - Casablanca (Maroc), ²LCMS, URAC 17, Faculté des Sciences Ben M'Sik, UH2MC - Casablanca (Maroc), ³ISM, Université Bordeaux I - Bordeaux (France), ⁴ICMCB, Université Bordeaux I - Bordeaux (France).

Les verres à base de phosphates de titane sont très étudiés en raison de leur importance dans divers domaines tels que l'optique non linéaire [1,2]. Nous avons montré précédemment que le système Na₂O-TiO₂-P₂O₅ inclut la composition Na₅Ti(PO₄)₃ «50Na₂O-20TiO₂-30P₂O₅» qui existe sous forme cristalline et vitreuse [3]. La forme cristallisée appartient au type structural Nasicon. Le présent travail est relatif à l'étude du verre 50Na₂O-20TiO₂-30P₂O₅ modifié par l'ajout de l'oxyde de bismuth Bi₂O₃. Nous décrivons la méthode de préparation de ces verres et leur caractérisation par des mesures de densité, analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC), diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopies Raman et de réflexion diffuse.

Les verres ont été synthétisés à partir des réactifs Na₂CO₃, Bi₂O₃, TiO₂ et (NH₄)₂HPO₄ par la méthode classique de fusion - trempe, à des températures voisines de 1000°C. La densité des verres a été mesurée par une méthode basée sur le principe de la poussée d'Archimède. Lorsque le taux de Bi₂O₃ augmente, la densité croît et le volume molaire diminue, indiquant la réticulation du réseau vitreux. Les températures de transition vitreuse T_g et de cristallisation T_c ont été déterminées par DSC. La valeur de T_g croît avec la teneur en Bi₂O₃, impliquant un renforcement du réseau vitreux. Les spectres DRX, des verres recuits au voisinage de la température de cristallisation, montre la présence d'une phase de type Nasicon et d'autres phases non identifiées. La spectroscopie Raman a montré que tous les verres comportent des chaînes -Ti-O-Ti-O- analogues à celles observées dans les oxyphosphates de titane [4]. Les spectres de réflexion diffuse comportent des bandes dans le domaine 300 – 450 nm, attribuées aux transitions de l'ion Bi³⁺ et aux transferts de charge O-Ti et O-Bi. L'étude de la durabilité chimique a montré que l'introduction du bismuth améliore la résistance des verres à l'attaque par l'eau distillée, à des températures voisines de 90°C.

[1] E.M.Vogel, E.W. Chase, J.L.Jackel, B.J.Wilken, Appl. opt.28 (1989) 649-651.

[2] E.Fargin, A.Berthereau, T.Cardinal, J.J.Videau, A.Villesuzanne, G.Le Flem, Ann.Chim.Sci.Mat.23 (1998) 27-32.

[3] S.Krimi, A.El Jazouli, L.Rabardel, M.Couzi, I. Mansouri, G.Le Flem, J.Solid State Chem.102 (1993) 400-407.

[4] M.Chakir, A.El Jazouli, J.P.Chaminade, F.Bouree, D.de Waal, J.Solid State Chem.179 (2006) 18-28.

Nous remercions le projet d'Action Intégrée Partenariat Hubert Curien Volubilis N° MA/10/229.

AF-08-1706

Etude thermique et vibrationnelle des verres du système $(0.5-x\text{Li}_2\text{O})-x\text{AO}-0.5\text{P}_2\text{O}_5$ avec $(0 \leq x \leq 0.5$ et $\text{A}^{2+} = \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ et Cd^{2+})

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#AF-08-1706

M. El Moudane ¹, M. Tabyaoui ¹, A. Guenbour ¹, A. Bellaouchou ¹, A. Ben Ali ¹, A. Sabbar ².

¹Laboratoire de Matériaux, Nanotechnologies et Environnement, Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences, Av. Ibn Batouta, B.P. 1014, Rabat, Maroc - Rabat (Maroc),

²Equipe de Physico-chimie des matériaux et nanomatériaux: Dépollution, environnement et développement durable, Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences, Av. Ibn Batouta, B.P. 1014, Rabat, Maroc - Rabat (Maroc).

Les verres phosphatés du système ternaire $(0.5-x\text{Li}_2\text{O})-x\text{AO}-0.5\text{P}_2\text{O}_5$ avec $(0 \leq x \leq 0.5$ et $\text{A}^{2+} = \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ et Cd^{2+}) ont été synthétisés par fusion à 1000 °C à partir des mélanges stoechiométriques Li_2CO_3 , PbO (ZnO ou CdO) et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. La température de transition vitreuse T_g a été déterminée par analyse thermique calorimétrique différentielle à balayage. La caractérisation structurale de ces verres a été faite par spectroscopie d'absorption infrarouge. L'introduction de l'oxyde de plomb (zinc ou de cadmium) à la place de l'oxyde de lithium est accompagnée d'un déplacement des bandes vers les hautes fréquences, ce résultat est attendu parce que la liaison plomb-oxygène (zinc-oxygène ou cadmium-oxygène) est plus covalente que la liaison lithium-oxygène ; ainsi les liaisons P-O dans P-O-Pb (P-O-Zn ou P-O-Cd) sont moins covalents que celles dans P-O...Li. Ce constat est en accord avec l'augmentation de T_g avec la teneur desdits oxydes, ceci est en faveur avec le caractère formateur de ces oxydes dans les verres étudiés.

CI-08-1742

Les verres de chalcogénures : particularités, propriétés et applications

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CI-08-1742

A. Piarristeguy.

Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France).

Les verres de chalcogénures sont les homologues des verres d'oxydes dans lesquels l'ion oxygène est remplacé par un ion chalcogène (S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}). La présence du chalcogène plus polarisable que l'oxygène et possédant une paire d'électrons libres plus active fait que les verres de chalcogénures possèdent des propriétés très différentes des verres d'oxydes. Ainsi, alors que les verres d'oxydes sont transparents essentiellement dans le domaine du visible, les verres de chalcogénures sont transparents dans l'infrarouge, la fenêtre étant d'autant plus déplacée vers l'infrarouge lointain que le chalcogène est lourd et polarisable. Alors que les verres d'oxydes sont des isolants, les verres de chalcogénures sont des semiconducteurs. Lorsqu'ils sont « dopés » par des ions alcalins ou argent, ils présentent des conductivités ioniques jusqu'à 1000 fois plus élevées que celle de leurs homologues oxydes. Enfin, ce sont des matériaux qui, soumis à des stimuli énergétiques optiques ou électriques (pulses laser ou électriques), présentent des modifications structurales marquées (effet Ovshinsky, changement d'indice de réfraction). Ces propriétés remarquables sont à l'origine des applications diverses des verres de chalcogénures: électrolytes pour le développement de batteries tout-solide et de mémoires ioniques, composants optiques pour le développement de dispositifs de vision nocturne ou de guides d'onde IR pour l'interférométrie spatiale ou la métrologie de l'environnement. Leur plus grand succès est certainement dans le domaine du stockage de l'information où utilisés sous forme de couches nanométriques, ils sont le matériau actif des CD et DVD-réinscriptibles. Ils font actuellement l'objet d'intenses recherches qui visent le développement de mémoires électriques susceptibles de remplacer les mémoires flash actuelles car potentiellement plus économes en énergie, plus rapides et plus durables que ces dernières.

Dans cette communication une comparaison entre les propriétés structurales, optiques et électriques des verres oxydes et chalcogénures sera d'abord présentée, puis quelques exemples sur les verres chalcogénures permettront d'avoir une vision claire des diverses applications originales de ce type de verres.

AF-08-1747

Influence de l'angle d'impact et de la masse projetée sur les propriétés d'un verre sodocalcique sablé

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#AF-08-1747

A. Faci.

université ferhat abbas - Setif (Algérie).

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de l'angle d'impact et de la masse de sable projetée sur les propriétés d'un verre sodocalcique sablé. L'étude expérimentale est effectuée en utilisant quatre masses (20, 60, 100, 150g), la taille des grains de sable est de l'ordre de 1000 μ m, et trois angles d'impact (30, 60, 90°). La vitesse du flux d'air est de 25 m/s.

Les observations microscopiques montrent que les défauts sont réparties de manière aléatoire sur la surface exposée. Pour la même masse, le nombre de défauts augmente à mesure que l'angle d'impact augmente, de même pour le même angle le nombre de défauts augmente lorsque la masse de sable projetée augmente. Comme conséquence la perte de masse augmente. Le comportement du verre est lié à l'énergie cinétique des particules incidentes. La transmission optique T diminue régulièrement de 91.3% (verre non sablé) à 22%, à partir de l'état initial à une masse de 150g, dans le même temps la rugosité augmente et tend vers 12 μ m. la résistance mécanique chute fortement de 117MPa (verre non sablé) à 19.75MPa pour la masse 150gr et l'angle 90°.

CI-08-1755

Le verre et la transition vitreuse

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CI-08-1755

A. Faivre.

L2C - UMR5221 CNRS/UM2 - Montpellier (France).

L'état vitreux est un état de la matière que l'on rencontre couramment dans le domaine des matériaux mais aussi dans le domaine de la géologie, du vivant, de la pharmacopée ou encore de la cuisine... La zone de température où un système passe de l'état liquide, pour lequel la mobilité des entités structurales est élevée, à l'état vitreux, pour lequel la structure peut être considérée comme figée sur le temps de l'expérience et la cristallisation empêchée, est qualifiée de domaine de transition vitreuse. Ce phénomène est étudié depuis de nombreuses années en sciences de la matière condensée et pourtant il n'existe pas actuellement de consensus quant à sa description théorique.

En dehors des aspects thermodynamiques qui accompagnent cette transition, qui n'est pas une transition de phase classique, ce phénomène présente un caractère cinétique marqué. Il est aussi associé à des processus relaxationnels complexes qui s'étendent sur une large gamme de temps. Dans cet exposé nous rappellerons ces caractéristiques typiques de la transition vitreuse et des matériaux vitrifiables. Et nous aborderons également les grandes idées proposées dans la littérature pour décrire cette transition.

CI-08-1761

Le verre nucléaire : acquis et perspectives

08 - Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation

#CI-08-1761

F. Bart, O. Pinet, I. Ribet.

CEA - Bagnols Sur Cèze (France).

Le verre nucléaire est le sous-produit de l'industrie électronucléaire qui concentre 97% de la radioactivité liée à la production d'électricité d'origine nucléaire. Ce matériau, fruit des recherches menées au CEA depuis les années 60, est produit industriellement par AREVA depuis les années 80 dans ses usines de Marcoule puis de La Hague. Il permet de conditionner durablement les solutions de produits de fission en répondant aux deux objectifs suivants :

- Réduire en volume et stabiliser sous forme solide ces déchets hautement radioactifs initialement liquides
- Satisfaire aux exigences de sureté exigées pour un entreposage puis un stockage ultime en conditions géologiques.

Le verre nucléaire est un alumino-boro-silicate dans lequel une grande variété d'éléments radioactifs (une trentaine d'éléments chimiques différents) contribue à former ou à modifier le réseau vitreux. Ce verre chimiquement complexe doit posséder des propriétés de stabilité dans le temps du point de vue thermique (puisqu'il est soumis à l'auto-échauffement), chimique (pour résister à l'altération par l'eau dans le scénario de stockage géologique) et vis-à-vis de l'auto-irradiation (puisqu'il est radioactif).

Cet exposé a pour objectif de mettre en lumière les acquis, ainsi que les axes de recherches actuellement en cours dans le domaine des verres nucléaires. Nous nous intéresserons en particulier aux aspects liés à la formulation des matériaux, ainsi qu'aux procédés mis en œuvre. Les matériaux de type géopolymères, alumino-silicates hydratés actuellement en développement pour des déchets de faible ou moyenne activité, seront également abordés au cours de cet exposé.

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

9

Matériaux et santé

09 - Matériaux et santé

CM-09-17

Utilisation de la spectroscopie pour le suivi et le contrôle de l'extrusion à chaud

09 - Matériaux et santé

#CM-09-17

P. Bernard-Moulin.

Thermo Scientific - Villebon (France).

L'exposé introduit d'abord l'intérêt des techniques de spectroscopie moléculaire en couplage avec l'extrusion à chaud, méthode d'obtention de formes médicamenteuses solides de plus en plus utilisée. Cette approche jumelée permet:

- Mesures qualitatives et quantitatives
- Echantillonnage par fibres optiques
- Peu ou pas de préparation
- Analyse de micro échantillons
- Analyse en ligne en temps réel

Puis seront présentés dans le cadre de l'utilisation du procédé d'extrusion à chaud en milieu pharmaceutique les différents niveaux d'intervention possibles de l'analyse par Proche Infrarouge, à savoir l'optimisation du procédé d'extrusion en amont, le contrôle qualité et l'approche PAT¹.

Les montages expérimentaux nécessaires dans ce type d'applications seront explicités en ce qui concerne l'extrudeuse, l'interfaçage et la sonde de mesure. Sur la base d'un mélange témoin kollidon, lactose, et principe actif il sera montré l'apport de la spectroscopie Proche Infrarouge pour aider à l'optimisation des conditions de l'extrusion: impact de la concentration en principe actif et de la vitesse de rotation ou impact du chargement en composés, suivi en temps réel de l'extrusion. Le suivi en ligne illustrera l'intérêt de ces méthodes de spectroscopie pour:

L'analyse multipoints grâce aux fibres optiques

Le suivi du procédé pour lire s'il a tendance à dériver et piloter ce procédé pour en corriger la tendance

Eviter la fabrication de produit hors normes

L'exposé introduira la spectrométrie Raman et ses capacités de qualification du produit fini au travers de la cartographie et de l'imagerie.

Il sera démontré l'intérêt de l'imagerie Raman ultra rapide pour visualiser la distribution des constituants dans les comprimés finis. La démonstration portera également sur le dosage de comprimés faiblement dosés.

En conclusion l'intérêt de ces techniques sur l'ensemble de la chaîne de fabrication utilisant l'extrusion à chaud, depuis la qualification des matières premières utilisées, le contrôle de l'homogénéité des mélanges extrudés jusqu'aux produits finis sera rappelé

Références

1. Monitoring ibuprofen–nicotinamide cocrystal formation during solvent freecontinuous cocrystallization (SFCC) using near infrared spectroscopy as a PAT tool . A.L. Kelly et co auteurs

International Journal of Pharmaceutics 426 (2012) 15– 20

CM-09-70

Collagen-silica bionanocomposites as medicated wound dressings

09 - Matériaux et santé

#CM-09-70

X. Wang ¹, C. Hélyary ¹, G. Alvarez ², M. Desimone ², T. Coradin ¹.

¹Sorbonne Université - Paris (France), ²Universidad de Buenos Aires - Buenos Aires (Argentina).

Medicated dressings must combine the ability to preserve wound hydration, provide a barrier against infection, serve as an adsorbing media for metalloproteases and deliver active principles that contribute to the healing process.

Collagen hydrogels gather many of these properties. However they suffer from limited mechanical and enzymatic stability and are very poor drug release materials due to their high porosity and hydrophilic character. To address these issues, we have recently proposed to incorporate silica nanoparticles within collagen hydrogels, as both mineral charge to reinforce the hydrogel structure but also as reservoirs for drug release.¹

The proof of concept of this approach involves the incorporation and release of antibiotics. The molecules were encapsulated in situ during the preparation of silica nanoparticles using the Stöber process. The loading was dependent on both particle size and antibiotic physicochemical properties. Formation of silica-collagen nanocomposite hydrogels was then achieved and their antimicrobial properties evaluated using antibiograms. Efficient antibacterial activity could be obtained over more than one week. Moreover the mechanical and enzymatic stability of the collagen network was improved in the presence of the silica nanoparticles.

In a step further, silica nanoparticles were used as carriers for DNA. Different methodologies for the design of silica-polyethyleneimine nanoparticles were explored. After complexation, successful transfection of fibroblast cells was obtained. The transfection efficiency of these nanoparticles was preserved within collagen hydrogels.

These results will be discussed based on our recent findings related to the silica nanoparticle-collagen-cells interfaces, including particle mobility, dissolution and internalization.^{2,3}

X. W. thanks the China Scholarship Council for her PhD funding in Paris. M.F.D. and T.C. thank the Argentina-France MINCYT-ECOS-Sud (project A12S01) and CONICET-CNRS programs for financial support.

¹S. Heinemann, T. Coradin, M. F. Desimone, *Biomater. Sci.* 1, 688-702 (2013)

²S. Quignard, G. Mosser, M. Boissière, T. Coradin, *Biomaterials*, 33, 4431-4442 (2012)

³S. Quignard, C. Hélyary, M. Boissière, J.-M. Fullana, P.-Y. Lagrée, T. Coradin, *Biomater. Sci.*, 2, 484-492 (2014)

CM-09-77

Intégration entre émulsions de Pickering et chimie sol-gel pour la synthèse rationnelle de capsules cœur-écorces et multicargos à délivrance thermostimulable

09 - Matériaux et santé

#CM-09-77

M. Depardieu, M. Nollet, M. Destribats, V. Schmitt, R. Backov.

CNRS-Université de Bordeaux - Bordeaux (France).

Les sciences chimiques évoluent vers des modes opératoires de plus en plus complexes à vocation de plus en plus inter- et transdisciplinaires se traduisant par des démarches conceptuelles en perpétuelle. En ce sens, elle réalise au quotidien sa « révolution permanente »[1] d'où émerge la Chimie Intégrative.

S'agissant de matériaux à délivrance stimuable de principes d'intérêts nos focaliserons le propos sur la morphogénèse de capsules micrométriques cœur-écorces à délivrance thermo-stimulée. Nous montrerons dans un premier temps, comment à travers l'intégration entre émulsions de Pickering et chimie sol-gel il est possible de générer des capsules Cire@SiO₂[2] où à la fois, tailles des capsules, températures et modes de relargage sont modulés à façon. Nous montrerons ensuite, en intégrant émulsions doubles et chimie sol-gel, l'extension de ce travail vers les morphosynthèses de cargos multi-compartmentés hydrophobes et hydrophiles à délivrance thermostimulable, que ce soient pour des cargos de types Cire@Eau@SiO₂[3] ou Eau@Cire@SiO₂[4] Au-delà, nous montrerons la réalisation de capsules Cire@SiO₂ nanométriques, ouvrant la voie, pour ces systèmes, aux traitements déambulatoires. Nous montrerons éventuellement la morphosynthèse d'objets à délivrance magnéto-thermo-stimulée en tirant partie d'une chauffe locale.

[1] Quiret M., La révolution permanente de la chimie, Les Échos, 30 novembre 2007.

[2] (a) Thermo-stimulable Wax@SiO₂ core shell particles M. Destribats, V. Schmitt, R. Backov, Langmuir 2010, 26, 1734. (b) Brevet français 2009, n° de dépôt FR 09-55417. Extension Internationale 2010 : PCT/FR10/051604

[3] (a) Thermo-Responsive multi-cargo Particles. M. Benoît, M. Depardieu, M. Destribats, R. Backov, V. Schmitt, Particle 2013, 30, 62. Frontispiece (b) Brevet Français 2012, n° de dépôt FR12-55844. Extension Internationale 2013 PCT/FR13/051438

[4] Thermo-Stimulable Wax@Water@SiO₂ multi-Multicore-shell Capsules. M. Depardieu, M. Benoît, M. Destribats, V. Schmitt and R. Backov. Particle 2013, 30, 185.4ème de Couverture. Brevet Français 2012, n° de dépôt FR12-55846. Extension Internationale 2013 PCT/FR13/051439.

CI-09-173

Comprendre la capacité de déformation des cellules cancéreuses grâce à des matériaux micro-structurés

09 - Matériaux et santé

#CI-09-173

F. Badique ¹, P. Davidson ², A. Spangenberg ¹, V. Luchnikov ¹, G. Reiter ³, J.N. Freund ⁴, K. Anselme ¹.

¹IS2M - Mulhouse (France), ²Cornell Univ. - Ithaca (États-unis), ³Albert-Ludwigs-University - Freiburg (Allemagne), ⁴Inserm U1113 - Strasbourg (France).

Le contrôle du comportement cellulaire sur des surfaces artificielles détermine leur utilisation pour des applications médicales, telles que des implants médicaux ou des outils de diagnostic.

Nous avons montré récemment que des cellules cancéreuses mises en contact avec des micropiliers de polymère d'acide lactique de morphologie carrée, se déforment entre les piliers au point de déformer aussi leur noyau (1). Par contre, les cellules saines ne se déforment qu'initialement puis remontent au-dessus des piliers et les cellules immortalisées montrent une déformation intermédiaire entre la cellule saine et la cellule cancéreuse (2,3). Ces fortes déformations des cellules et de leurs organites n'affectent pas leur viabilité et leur prolifération. Ceci est à rapprocher de la déformation que les cellules cancéreuses subissent au cours du processus métastatique et auxquelles elles doivent survivre. Ces dernières années, nous avons exploré le rôle des propriétés des matériaux ainsi que les mécanismes biologiques impliqués dans cette déformation nucléaire afin d'élucider la mécano-biologie des cellules cancéreuses grâce aux biomatériaux (4).

Nous proposons de présenter ici les derniers résultats de notre groupe sur ces déformations cellulaires tout à fait étonnantes et leurs conséquences en termes de connaissance de la mécanobiologie des cellules cancéreuses et le développement d'outils de diagnostic du cancer basé sur ces matériaux. De nouvelles approches toujours basées sur des matériaux micro-structurés et en cours de développement au laboratoire seront également présentées.

1 . Davidson P. et al. , Adv. Mater . (2009) 21:3586-90

2 . Davidson P. et al . , J. Mat . Sci . Mat . Med. (2010) 31 : 939-946

3. Davidson P. et al . , Biomaterials Surface Science, Chap. 16, Ed. A. Taubert, J. F. Mano, and J. C. Rodriguez-Cabello. Wiley-VCH (2013) 469-489.

4 . Badique F. et al , Biomaterials (2013) 34 : 2991-3001

CM-09-211

Nouveaux alliages de titane biomimetiques pour l'implantologie et les prothèses

09 - Matériaux et santé

#CM-09-211

P. Laheurte ¹, W. Elmay ², F. Prima ³, T. Gloriant ⁴, E. Patoor ⁵.

¹Univ -Lorraine - Metz (France), ²Ensam - Chalon (France), ³Chimie Paris tech - Paris (France), ⁴INSA Rennes - Rennes (France), ⁵ENSAM Metz - Metz (France).

Les alliages de type bêta métastables TiNb sont des matériaux attractifs pour la réalisation des implants et des prothèses en raison de leur biocompatibilité, leur résistance mécanique et surtout leur module d'élasticité beaucoup plus faible que le titane. Les tentatives pour développer les implants ostéointégrés mécaniquement compatibles (c'est-à-dire bioactifs mécaniquement) restent, à ce jour, assez marginales. Ce « vide technologique » relatif tient au fait que les alliages métalliques présentent des propriétés élastiques intrinsèques qu'il est difficile de modifier. Des études récentes ont montré qu'il est possible de tirer parti des propriétés particulières des alliages de titane bêta métastables qui possèdent déjà intrinsèquement un bas module d'élasticité (proche de 70-60GPa). L'instabilité mécanique de ces alliages, qui se traduit en particulier par la présence d'une transformation de phase martensitique réversible peut être utilisée pour améliorer les propriétés élastiques de ces matériaux. L'élasticité de l'alliage n'est alors plus seulement un paramètre intrinsèque mais devient modulable par le contrôle de la microstructure. Ces nouveaux alliages de titane à très bas module sont constitués à partir d'éléments (Ta, Nb, Zr, O, N) considérés comme bio-inertes. Ils sont élaborés par la technique de fusion en creuset froid sous lévitation magnétique. Différentes stratégies d'optimisation de la microstructure duplex b/a », basées sur des traitements thermomécaniques nanostructurants permettent un ajustement des propriétés de résistance / module d'élasticité. Des alliages combinant un très bas module d'élasticité (30 GPa) proches de l'os cortical, une résistance de 900MPa ont ainsi été obtenus et semblent très prometteurs au regard des applications visées.

CM-09-240

Apatites nanocristallines à visée antibactérienne pour applications osseuses : présentation de deux stratégies

09 - Matériaux et santé

#CM-09-240

C. Drouet ¹, N. Vandecandelaere ¹, C. Weber ², M. Mueller ², I. Trick ², A. Burger-Kentischer ², C. Rey ¹.

¹CIRIMAT Institut Carnot - Toulouse (France), ²Fraunhofer IGB - Stuttgart (Allemagne).

Les apatites phospho-calciques nanocristallines constituent la partie minérale de l'os et peuvent également être élaborées en laboratoire en vue par exemple de la mise au point de matrices tridimensionnelles ou de dépôts bioactifs pour applications osseuses. Les systèmes à base de telles apatites s'avèrent particulièrement adaptés aux applications en sites osseux compte-tenu de leur « biomimétisme » et bonnes propriétés d'ostéoconduction et ostéoinduction associées. Les interventions implantatoires en sites osseux sont cependant des actes chirurgicaux relativement lourds, pouvant mener à l'infiltration d'agents pathogènes (ex : staphylocoque doré...). Compte-tenu de la porosité interconnectée du tissu osseux, l'éradication d'une infection établie s'avère très problématique : la prévention de l'infection peut au contraire être envisagée par l'ajout de propriétés antibactériennes spécifiques aux implants apatitiques. Il doit être noté à ce stade que les antibiotiques, souvent utilisés dans des pratiques de prophylaxie, ont montré un rôle important dans les phénomènes de résistance bactérienne ; la recherche de solutions alternatives aux antibiotiques est donc aussi d'actualité.

Dans ce travail, deux stratégies – possiblement couplées – ont été explorées : 1) la mise au point et l'étude (physico-chimique, microbiologique...) de solutions solides d'apatites dopées avec divers ions minéraux (anions, cations) présentant potentiellement des propriétés antibactériennes vis-à-vis des principaux agents pathogènes rencontrés en sites osseux et 2) la fonctionnalisation de surface par des enzymes antimicrobiens.

Ces deux stratégies, adaptées au cas des apatites nanocristallines biomimétiques (présentant des caractéristiques de surface très différentes de leurs analogues stœchiométriques tels que l'hydroxyapatite), seront présentées ici et illustrées par divers résultats physico-chimiques et biologiques, témoignant de l'intérêt de ces nouvelles formulations antimicrobiennes.

AF-09-245

Direct and pulsed current electrodeposition of Fluorine-Doped Calcium Phosphate Coatings onto surgical grade stainless steel-Chemical and Structural Characterization

09 - Matériaux et santé

#AF-09-245

F. Bir, D. Sidane, S. Yala, D. Ksouri, H. Khireddine.

Laboratoire de Génie de l'Environnement, Université de Bejaia, - Béjaia (Algérie).

The present study reports on the development of Fluorohydroxyapatite (FHA) coatings on 316L SS substrates through an electrochemical deposition method, using direct and pulsed current deposition modes. NH₄F has been used as source for fluorine incorporation in the apatite structure.

The surface morphology and chemical composition of the coatings are characterized by scanning electron microscopy associated to energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDXS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and the structural characterization of the coating is carried out by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transformed infrared spectroscopy (IR-TF).

The results from the present investigation confirmed that, the fluorine was incorporated into the apatite structure and the degree of fluorination depends on the mode and parameters used during the electrochemical process.

CM-09-250

Nouveau test multiphysique pour implants lombaires en céramique

09 - Matériaux et santé

#CM-09-250

L. Preiss, J. Chevalier, L. Gremillard, S. Meille.

MatelS Insa de Lyon - Villeurbanne (France).

Étant donnés les essais très peu discriminants existant pour les implants du rachis lombaire (normes ASTM F2346-05 et ISO 18192-1), et l'absence de prise en compte du caractère fragile des céramiques dans ceux-ci, leur application directe ne permet pas d'assurer leur fiabilité à long terme.

Dans cette optique, nous présentons de nouveaux tests multi-physiques accélérés dans le but de reproduire plus efficacement les conditions réelles de fonctionnement (simulation de 60 ans *in vivo*) avec toutes les dégradations éventuelles impliquées par les efforts et le milieu, ainsi que leurs couplages.

Ce nouveau test se fonde à la fois sur la géométrie et les chargements anatomiques au niveau du rachis lombaire (jusqu'à 5 kN selon les positions) et sur des simulations numériques. Ces dernières démontrent que les contraintes principales maximales sont dues à la flexion engendrée par la géométrie particulière des vertèbres lombaires. Un test de flexion cyclique est donc mis en place, avec des pièces de maintien qui engendrent le même type de contrainte que dans un chargement physiologique: l'implant se trouve en flexion multidirectionnelle, un chargement complexe simulé par des pièces de maintien creuses en AU4G.

L'aspect multi-physique du test se traduit par des passages en autoclave afin d'accélérer le vieillissement hydrothermal des implants, ainsi que par des essais d'usure réalisés suivant la norme ISO 18192-1. Par ailleurs, l'impact de la micro-séparation sur le comportement des pièces sera étudié. Il est à noter que les cycles de flexion multidirectionnelle s'effectueront dans un liquide physiologique régulé en température à 37°C.

La caractérisation des implants s'orientera dans un premier temps vers l'estimation du volume d'usure et de la rugosité par Profilométrie Optique et Microscopie à Force Atomique. Afin de déterminer les éventuelles transformations de phase induites au cours du test, les pièces seront analysées en Diffraction des Rayons X et Spectroscopie Raman. Le Microscope Electronique à Balayage permettra d'observer la microstructure, et de déterminer le type de rupture le cas échéant. Ces caractérisations permettront de comparer les différents matériaux afin de choisir la céramique la plus adaptée à la fabrication d'implants lombaires.

CM-09-272

Nitruration par implantation ionique d'un nouvel alliage de titane superélastique pour des applications biomédicales*

09 - Matériaux et santé

#CM-09-272

D. Gordin ¹, D. Busardo ², A. Cimpean ³, C. Vasilescu ⁴, D. Höche ⁵, T. Gloriant ¹.

¹Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS INSA de Rennes, 20 avenue des Buttes de Coesmes - CS 70839 - 35708 RENNES CEDEX - Rennes (France), ²Quertech Ingénierie, 9 rue de la Girafe, 14000 Caen, France - Caen (France), ³University of Bucharest, Department of Biochemistry and Molecular Biology, Spl. Independentei 91-95, 050095 Bucharest, Romania - Bucharest (Roumanie), ⁴Institute of Physical Chemistry «Ilie Murgulescu» of Romanian Academy, Spl. Independentei 202, 060021 Bucharest, Romania - Bucharest (Roumanie), ⁵Institute of Materials Research, Helmholtz-Zentrum Geesthacht -Zentrum für Material- und Küstenforschung GmbH Max-Planck-Straße 1, D-21502 Geesthacht, Germany - Geesthacht (Allemagne).

Certaines applications biomédicales nécessitent l'utilisation d'alliages parfaitement biocompatibles qui possède en même temps des propriétés de superélasticité et une très bonne résistance au frottement. C'est le cas des stents, des limes orthodontiques ou des dispositifs d'encrages en orthodontie par exemple. L'alliage classique utilisé pour ce type d'applications est le NiTi connu pour sa propriété mémoire de forme. Cependant, le relargage des ions nickel dans les tissus environnants ainsi que dans les fluides physiologiques représente un problème sérieux pour cet alliage qui souvent induit des réactions allergiques violentes. Pour remédier à ce problème, nous avons développé des alliages à base de titane superélastiques sans Ni, synthétisés à partir des éléments d'addition parfaitement biocompatibles (Nb, Ta, Mo). Pour améliorer la résistance à l'usure, faible dans le cas des alliages de titane, nous avons envisagé de nitrurer en surface ces alliages. Dans cette communication, nous présenterons le cas de l'alliage superélastique Ti-25Ta-25Nb (mass%), nitruré par implantation ionique. L'alliage et sa surface ont été caractérisés aussi bien d'un point de vue microstructurale que mécanique avant et après implantation ionique. Des études concernant la résistance à la corrosion ont été réalisées dans divers milieux physiologique. La biocompatibilité de l'alliage « nu » et nitruré a été également évaluée. Les résultats obtenus montrent que l'implantation ionique n'altère pas la superélasticité de l'alliage Ti-25Ta-25Nb. De plus, la résistance à la corrosion en milieu physiologique, ainsi que la biocompatibilité de l'alliage augmentent après ce traitement de surface.

*Recherche menée dans le cadre du projet Européen EUREKA « Nanobioall »

CM-09-323

Formulation de suspensions à base d'apatites biomimétiques pour applications biomédicales : rôle de l'agent dispersant

09 - Matériaux et santé

#CM-09-323

M. Choimet, A. Tourrette, C. Drouet.

CIRIMAT - Toulouse (France).

Les matériaux bio-inspirés sont des composés de choix pour des applications biomédicales compte-tenu de similarités compositionnelles et (micro)structurales avec des tissus biologiques. Les apatites phospho-calciques nanocristallines, présentes au niveau du minéral osseux, sont particulièrement intéressantes en raison d'une relative simplicité d'élaboration et d'une biocompatibilité intrinsèque permettant d'envisager leur utilisation pour la substitution osseuse ou encore pour la délivrance de médicaments intra-tissulaire ou intra-cellulaire (ex : en cancérologie). Dans ce contexte, le contrôle de la taille des particules apatitiques, à l'échelle submicronique voire nanométrique, apparaît comme l'un des paramètres-clés. La mise au point de formulations colloïdales de telles particules a été initiée ces dernières années, notamment par précipitation d'apatite en présence d'un dérivé phospholipidique, le 2-aminoéthylphosphate (AEP) jouant le rôle d'agent dispersant.

Différents agents dispersants ont été testés dans la présente étude, mettant en évidence l'impact de leur nature et de leur concentration sur certaines caractéristiques physico-chimiques des suspensions obtenues, telles que leur stabilité, la distribution en taille des particules et leur composition chimique. L'influence de paramètres de synthèse (température, pH...) a également été suivie (spectroscopie IR, mesures DLS, DRX...) en vue d'optimiser la stabilité des suspensions.

AF-09-338

Non centro symmétrie des nanocristaux d'apatite humains

09 - Matériaux et santé

#AF-09-338

E. Brès ¹, E. Mugnaioli ², J. Reyes-Gasga ³, J. Hemmerlé ⁴, U. Kolb ⁵.

¹UMET Université Lille 1 - Villeneuve D'ascq (France), ²Institut für Physikalische Chemie. Johannes Gutenberg-Universität - Mainz (Allemagne), ³Instituto de Fisica UNAM - Mexico (Mexique), ⁴Inserm UMR_S 1121, Faculté de Chirurgie Dentaire Université de Strasbourg - Strasbourg (France), ⁵Institut für Physikalische Chemie. Johannes Gutenberg-UniversitätM - Mainz (Allemagne).

L'analyse des nanocristaux de dentine et d'émail humains par diffraction électronique à faisceaux convergents (CBED) et par diffraction électronique par tomographie (ADT) montre l'absence de plan miroir perpendiculaire à l'axe c des cristaux pour aboutir à un groupe spatial $P6_3$ au lieu du groupe spatial $P6_3/m$ initialement identifié pour des cristaux de taille plus grande.

Ce résultat est d'une grand importance pour comprendre l'effet des champs électriques sur la morphogénèse des tissus calcifiées à l'échelle nanométrique.

Figure 1 : Structure de l'hydroxyapatite (HA) : (a) 2x2 mailles élémentaires d'HA avec des positions aléatoires des ions OH^- au dessus ou au dessous des triangles formés par les atomes de Ca(2) (groupe spatial $P6_3/m$) ; (b) 1x1 maille élémentaire d'HA avec des positions alternées d' OH^- (groupe spatial $P2_1/b$); structure atomique déterminée par ADT c) 2x2 mailles élémentaires d'HA avec des positions ordonnées des ions OH^- au dessus des triangles de Ca(2) (groupe spatial $P6_3$) . Les ions OH^- sont montrés comme de grandes sphères rouge ; les ions PO_4^{3-} comme des tétraèdres violets et les atomes de Ca comme des sphères vertes.

Table 1: La structure atomique des nanocristaux d'émail et de dentine déterminée par ADT, groupe spatial $P6_3$.

CM-09-385

Synthesis, self-assembly and drug loading of brush-like amphiphilic copolymers based on polylactide and poly(ethylene glycol)

09 - Matériaux et santé

#CM-09-385

V. Darcos, F. Coumes, S. Li, D. Domurado, J. Coudane.

Institut des Biomolécules Max Mousseron - Montpellier (France).

During the last decades, amphiphilic copolymers composed of hydrophilic and hydrophobic blocks have been widely investigated for their potential applications in biomedical and pharmaceutical fields. Among them, block copolymers of aliphatic polyesters such as polylactide (PLA) combined with poly(ethylene glycol) (PEG) have been widely studied for drug delivery. In water, amphiphilic copolymers can self-assemble into micelles, and such core-shell polymeric micelles have significant advantages in drug delivery, such as improved solubility of hydrophobic drugs, controlled drug release rate, enhanced therapeutic efficacy and reduced side effects.

In this context, most studies have focused on linear copolymers based on PEG and polyesters. Nevertheless, copolymers with advanced macromolecular architectures such as star-shaped copolymers, brush-like copolymers, hyperbranched copolymers, and dendrimers have also been investigated. Among these macromolecular architectures, brush-like copolymers based on PEG macromonomer i.e. PEG methacrylate are of special interest. First, the poly(PEG methacrylate) (P(PEGMA)) was found to be biocompatible as their linear counterparts. Then, well-defined P(PEGMA)s with target molar masses, narrow polydispersities, and high chain-end functionalities can be prepared by different living polymerization techniques such as anionic polymerization, atom transfer radical polymerization (ATRP) or reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT).

In this contribution, we aim at reporting on the synthesis of novel amphiphilic P(PEGMA) / PLA triblock copolymers prepared by combination of ring-opening polymerization and atom transfer radical polymerization.¹ The physico-chemical properties of the brush-like copolymers and drug loading studies will be discussed.

(1) Bakkour, Y. ; Darcos, V.; Coumes, F.; Li, S. M. ; Coudane, J. Polymer 2013, 54, 1746.

AF-09-386

Propriétés optiques et effets photothermiques des nanoparticules d'or sous illumination laser

09 - Matériaux et santé

#AF-09-386

C. Daoudi, M. Remram.

université de Constantine 1 - Constantine1 (Algérie).

Les nanoparticules d'or (AuNPs) sont bien connues comme des diffuseurs et des absorbeurs efficaces de la lumière en raison de leurs fortes interactions avec la lumière visible et infrarouge grâce au phénomène de la résonance plasmonique de surface (SPR).

En outre, AuNPs peuvent également être fabriquées avec une grande précision dans une gamme de structure bien définie telles que des sphères, des tiges et des fils. De plus, les AuNPs peuvent être greffé chimiquement et d'une façon sélective à des cellules tumorales ou des cellules bactériennes. Ces propriétés ont donné un intérêt, croissant à l'étude de ces nanoparticules. Ils sont utilisés dans beaucoup d'applications telles que : la détection chimique, biologique et dans l'imagerie ou le traitement photothermique du cancer.

Récemment, l'un des principaux défis est l'utilisation des AuNPs comme agent thérapeutique pour améliorer la thermothérapie. En effet, cette dernière est associée à la chaleur causée par l'absorption de la lumière par les AuNPs lors de l'interaction. Cette absorption conduit à une élévation de la température localisée. Ce qui induit une destruction des cellules cancéreuses.

Dans cette optique, nous avons étudié l'effet des nanoparticules ayant des structures complexes comme agent photothermique telle que la nanoshell SiO₂@Or cœur-coquille.

Pour cela, et afin de déterminer les propriétés optiques et thermiques du nanoshell dans un milieu diélectrique en occurrence l'eau, après avoir été irradiée par un laser d'onde continue (CW) pour différentes intensités du laser, un modèle théorique est proposée, basé sur les équations de Maxwells et Transfert de chaleur résolues par la méthode des éléments finis en utilisant COMSOL Multiphysics. Deux cas d'études sont présentés : L'absorption électromagnétique de nanoshell avec différents diamètres de cœur et l'épaisseur de la coquille excités par une onde plane sont déterminées ; Deuxièmement, nous avons étudié le cas de transfert de chaleur uniforme de nanoshell excité par laser CW. Les résultats obtenus montrent que pour un diamètre du cœur de la silice de 100 nm la diffusion est dominée par rapport au cœur de 50 nm. De plus, la longueur d'onde de résonance obtenue est décalée vers le rouge

avec la diminution de l'épaisseur de la coquille. De plus la température de la nanoshell augmente à partir de la température corporelle jusqu'au 60 °C seulement en 20 ns, quand la nanoparticule est excitée par un laser CW avec une intensité de 2.5×10^9 W/m².

CM-09-388

Développement d'un matériau polymère à haute perméabilité d'oxygène pour application dans le domaine des lentilles de contact

09 - Matériaux et santé

#CM-09-388

P. Demianenko ¹, M. Lamrani ², B. Minisini ², F. Poncin-Epaillard ¹.

¹LUNAM Université, UMR Université du Maine, CNRS 6283, Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM), Département Polymères, Colloïdes et Interfaces (PCI) - Le Mans (France), ²Institut Supérieur des Matériaux et Mécanique Avancés (ISMANS) - Le Mans (France).

La perméabilité à l'oxygène (Dk) est un paramètre important pour la conception de lentilles de contact. Ce paramètre représente la facilité qu'aura l'oxygène à diffuser à travers la lentille vers l'œil. Pour développer un tel matériau utilisable comme lentille de contact, celui-ci doit satisfaire plusieurs exigences, notamment le fait qu'une lentille doit être optiquement transparente, stable chimiquement et thermiquement. En outre, puisque le matériau est directement en contact avec le tissu de l'œil, il devrait être mouillable, biocompatible, résistant à l'encrassement biologique, et perméable à l'oxygène.

Dans ce contexte, nous décrivons deux voies de recherche sur une nouvelle formulation afin de répondre à ces contraintes. D'une part, cette recherche est axée sur la synthèse d'hydrogels de morphologie spécifique, en particulier, sur la synthèse simultanée de réseaux polymères interpénétrés (IPN) permettant d'obtenir une morphologie à phases co-continues. Parmi les nombreux monomères biocompatibles, nous nous sommes focalisés initialement sur la combinaison d'un acrylate fluoré (2,2,2 - trifluoroéthyl méthacrylate, TFEM) et de la 1 -vinyl-2 -pyrrolidone (NVP), ce système étant comparé à un IPN constitué d'un monomère siloxane (3-[tris (triméthylsiloxyl)-silyl] méthacrylate de propyle], TRIS), bien connu dans le domaine des lentilles de contact en raison de ses propriétés de transport de l'oxygène. Dans une deuxième approche, ces systèmes seront considérés comme une référence. La seconde voie prospectée repose sur l'élaboration d'IPN à base d'alginate et d'acrylamide, ces hydrogels ayant démontré des propriétés attractives, en particulier les propriétés mécaniques. Plusieurs formulations de gels en variant certains paramètres ont été préparées et l'influence de ces paramètres sur les propriétés d'intérêt sera décrite.

En effet, ces hydrogels sont caractérisés d'un point de vue chimique par spectroscopie IRTF, chromatographie couplée GC-MS et d'un point de vue morphologie par microscopie MEB afin de mettre en évidence une morphologie avec des phases co-continues. Les propriétés mécaniques sont aussi déterminées. La perméabilité à l'oxygène étant en partie liée aux propriétés de gonflement du gel, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a permis de déterminer et de quantifier l'eau absorbée dans ses différents états thermodynamiques et ces données ont été reliées aux mesures de perméabilité.

CM-09-395

Multifunctional porous silicon anti-cancer nanovectors

09 - Matériaux et santé

#CM-09-395

E. Secret ¹, M. Maynadier ², A. Chaix ¹, E. Bouffard ², A. Gallud ², M. Gary-Bobo ², P. Maillard ³, A. Morère ², M.J. Sailor ⁴, N.H. Voelcker ⁵, M. Garcia ², J.O. Durand ¹, F. Cunin ¹.

¹ICGM - Montpellier (France), ²IBMM - Montpellier (France), ³Institut Curie - Orsay (France), ⁴UCSD - San Diego (États-unis), ⁵UniSA - Adelaide (Australie).

In cancer therapy the use of nanomaterials as anticancer drug nanovectors is expected to overcome some of the issues inherent to conventional chemotherapy, including the poor pharmacokinetic profiles of the anticancer drugs and their lack of tumor specificity. The propensity of nanoscale materials (compared to single small molecules) to accumulate in a tumor through the enhanced permeation and retention (EPR) effect provides many possibilities to design effective drug delivery nanosystems that vectorize poorly water soluble toxic anticancer drug to tumor sites.

In addition, the development of new local and focal therapies aims to reduce side effects associated with systemic administration of chemotherapy drugs, and allow preservation or limited resection of organs with small size tumors.

In our projects, we develop biodegradable multifunctional anti-cancer materials based on mesoporous silicon nanostructures to be used for the local treatment of tumors. Porous silicon (pSi) nanoparticles (pSiNP) are particularly attractive for nanomedicine because they are bioresorbable in vivo and their degradation product, silicic acid, is non-toxic. In addition pSiNP display intrinsic optical properties (luminescence) deriving from their semi-conductive nature, very usefull for imaging. Functionalities here then include cell targeting, imaging and therapy. We will describe the preparation of biodegradable pSiNP, their functionalization with cancer cell targeting species (antibodies, carbohydrates, etc...) using original surface chemistry, and their targeting and therapeutic efficiency on various cancer cell lines (breast, glioblastoma, neuroblastoma, etc...) and primary cells.

E., K. Smith, V. Dubljevic, E. Moore, P. Macardle, B. Delalat, M. L. Rogers, T. G. Johns, J.O. Durand, F. Cunin, N. H. Voelcker, Antibody-functionalized porous silicon nanoparticles for vectorization of hydrophobic drugs. *Advanced Healthcare Materials*, 2013, 2(5), 718-727.

E. Secret, M. Maynadier, A. Gallud, M. Gary-Bobo, A. Chaix, E. Belamie, P. Maillard, M. J. Sailor, M. Garcia, J. O. Durand, F. Cunin, Anionic porphyrin-grafted porous silicon nanoparticles for photodynamic therapy. *Chemical Communications* 49, 4202-4204 (2013).

AF-09-427

Exsudation d'antioxydants à la surface de dispositifs médicaux : premières investigations des conséquences en termes d'adhésion bactérienne et de biocompatibilité.

09 - Matériaux et santé

#AF-09-427

M. Nouman ¹, J. Saunier ¹, E. Jubeli ¹, M.N. Bellon-Fontaine ², J.M. Herry ², C. Marlière ³, N. Yagoubi ¹.

¹EA 401 - UFR de pharmacie - Université Paris Sud - Chatenay Malabry (France), ²B2HM - UMR 1319- AgroParisTech/INRA - Massy (France), ³ISMO - UMR CNRS 8214 - Université Paris Sud - Orsay (France).

L'exsudation des additifs dans un matériau polymère est due généralement à une sursaturation de l'additif dans le matériau. Il est ainsi possible d'observer une forte ségrégation en surface même si la concentration de l'additif dans le matériau est à la base très faible. Ce phénomène peut changer de manière importante les propriétés de surface et avoir ainsi un impact sur les interactions du matériau avec les milieux biologiques. Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'exsudation de différents antioxydants phénoliques sur la surface d'un matériau à base de polyuréthane (fig.1) utilisé pour réaliser des dispositifs médicaux de type cathéter. Les surfaces ont été caractérisées avant et après stérilisation en terme de topographie (images AFM en modes contact intermittent et spectroscopie de force), de mouillabilité (des mesures d'angles de contact ont été réalisées à une double échelle macro et microscopique), et d'aptitude au relargage des antioxydants. Puis, des tests d'adhésion bactérienne, de formation et de croissance de biofilms ainsi que de biocompatibilité (cytotoxicité notamment) ont été réalisés. En parallèle, une étude de l'impact des agents responsables de la réaction inflammatoire a aussi été mise en œuvre sur ces surfaces.

CM-09-432

Vectorisation d'une molécule proapoptotique TRAIL par des nanotubes de carbone (NTC): cible thérapeutique prometteuse du cancer.

09 - Matériaux et santé

#CM-09-432

A. Zakaria, F. Picaud, M. Pudlo, T. Gharbi, O. Micheau, G. Herlem.

Université de Franche-Comté - Besançon (France).

Introduction: Carbon nanotubes (CNTs) are nano-materials used in a wide range of applications. TRAIL is a trimeric protein, inducing apoptosis by binding to DR4 and DR5 receptors without being toxic to the healthy cells. Our objective is to functionalize CNTs with TRAIL (NPT) to develop therapeutic approaches targeting cancer (Fig.A).

Methods: Characterization of TRAIL on CNT has been made by: MET, micro-Raman, IR spectroscopy techniques. Comparison of NPT versus TRAIL on cancer cells has been performed by methylene blue method.

Results: The efficacy of NPT as compared to TRAIL has been assessed in several tumor cell lines displaying differential sensitivity to TRAIL including the sensitive human colon cancer line HCT116 (Fig.B), and selectivity was assessed in cells deficient for TRAIL agonist receptors (Not shown in the abstract).

In most cell lines, including resistant cells, NPT was nearly 25 fold more potent than TRAIL. As shown (Fig.B), in HCT116 a concentration 2.5 ng / mL of NPT induces 50 % cell death, whereas it takes 60 ng/mL of TRAIL to induce the same effect. Like TRAIL, NPT was unable to trigger apoptosis in cells deficient for DR4 and DR5 (Not shown in the abstract).

Discussion: The results obtained are very promising. Functionalization of TRAIL on CNTs has increased its pro-apoptotic potential of nearly 25 times. Our goal remains testing these nanovectors in vivo.

CM-09-440

Revêtements polymères plasma antibactériens mécaniquement sensibles pour les biomatériaux textiles

09 - Matériaux et santé

#CM-09-440

V. Roucoules, E. Kulaga, L. Balan, L. Ploux.

IS2M UMR7361 - Mulhouse (France).

Les infections bactériennes lorsqu'elles se développent à partir d'implants sont très difficiles à traiter, l'issue courante étant un retrait pur et simple de l'implant incriminé. Dans ce cadre, les revêtements des biomatériaux ont un rôle important à jouer pour, d'une part, prévenir l'adhésion bactérienne et d'autre part, éliminer les bactéries présentes. Ces revêtements antibactériens doivent par ailleurs permettre une intégration tissulaire des biomatériaux aux cellules rencontrées sur le site de l'implantation.

Nous travaillons sur une nouvelle famille de revêtements antibactériens. Ils contiennent et libèrent de manière contrôlée un agent bioactif. Ils sont constitués de multicouches de polymère plasma d'anhydride maléique déposées à la surface de fibres de polypropylène tressées et constituant le matériau à implanter. Entre chaque dépôt de polymère plasma (agissant comme couche barrière), des nanoparticules d'argent sont piégées formant ainsi des réservoirs d'agent antibactérien. En raison des différences de propriétés mécaniques entre les films minces plasma et le substrat massique élastique (i.e. tissu de fibre de polypropylène), la résistance à la traction génère des fissures dans les couches polymère plasma, qui sont utilisées comme canaux de diffusion pour les substances bioactives (dans notre cas les ions argent). Avant étirement, la libération spontanée des ions argent par simple diffusion aux travers les des couches barrières peut être contrôlée en jouant sur le taux de réticulation des couches plasma . Au cours de l'étirement, le contrôle réversible de l'ouverture des fissures permet une libération maîtrisée des ions argent.

Nous détaillerons chacune des étapes intervenant dans l'élaboration d'un tel matériau ainsi que les premiers résultats obtenus sur l'évaluation des propriétés antibactériennes. L'ensemble donne une base solide pour le développement de matériaux intelligents capables de contrôler la libération du principe actif sur le site de l'infection.

Références

E. Kulaga, L. Ploux, L. Balan, G. Schrodj, V. Roucoules. Mechanically responsive antibacterial plasma polymer coatings for textile biomaterials. *Plasma Processes and Polymers* **2014**, 11, 63-69.

A. Airoudj, E. Kulaga, V. Roucoules, L.Ploux. Mechanically Switchable Biocide Plasma Polymer surfaces. *Advanced Engineering Materials* **2011**, 13, B360-B368.

AF-09-447

Nouvelles stratégies pour le transport de médicament

09 - Matériaux et santé

#AF-09-447

F. Picaud ¹, T. Gharbi ¹, E. Delabrousse ¹, E. Duverger ², A. Mejri ³, B. Tangour ³.

¹Laboratoire de Nanomedecine - Besancon (France), ²Institut FEMTO - Besancon (France), ³Chimie theorique et matériaux - Tunis (Tunisie).

Parmi les différentes stratégies, la délivrance ciblée de médicaments vers les cellules cancéreuses en utilisant les nanoparticules est l'une des plus fascinantes déjà étudiée en nanomédecine. Idéalement, le vecteur de médicament doit remplir 3 critères : une encapsulation ou un attachement de la molécule thérapeutique, le transport de cette molécule vers sa cible et sa délivrance. Dans cette étude nous proposons d'étudier la première étape. Pour cela nous montrons qu'il est possible de fonctionnaliser chimiquement un nanotube de carbone par une molécule anticancéreuse telle que le cisplatine sans modifier ses fonctions thérapeutiques. Nous comparerons les structures obtenues avec celles créées sur un nanotube de Nitrure de Bore à l'aide de calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle densité.

Par ailleurs, les effets de solvatation du milieu peuvent avoir une influence considérable sur le rôle du médicament. Par une approche de dynamique moléculaire, nous avons étudié l'insertion de la molécule de Cisplatine dans des nanotubes de carbone présentant un rayon différent et nous avons pu constater que l'insertion du Cis-platine est nettement sensible à la géométrie du nanotube de carbone mais également aux molécules d'eau qui peuvent s'insérer avec lui dans ce milieu confiné. Les conditions optimales d'encapsulation ont ainsi pu être mise en place ainsi que des statistiques de présence et de sortie de la molécule anticancéreuse. Ces résultats sont particulièrement intéressants pour la délivrance de la molécule vers sa cible thérapeutique.

Image: A) Fonctionnalisation du nanotube de carbone par une fonction amine (pour disperser les nanotubes de carbone en solvant) terminée par le Cisplatine (molécule anticancéreuse). B) Image du Cisplatine seul, intégré dans un nanotube de carbone (15,0) (les molécules de solvant ne sont pas montrées).

CM-09-507

Nouveaux matériaux biocompatibles antibactériens

09 - Matériaux et santé

#CM-09-507

D.L. Versace, E. Renard, V. Langlois.

ICMPE-CNRS-UPEC - Thiais (France).

Pour contrebalancer l'épuisement des ressources pétrolières, de nouvelles matières premières d'origine végétale ou bactérienne retiennent l'attention de la communauté scientifique grâce à leurs diverses propriétés (biodégradabilité, biocompatibilité ou perméabilité sélective). Il existe trois grandes familles de polymères: les polymères naturels, les polymères d'origine bactérienne et les polymères synthétiques. Aujourd'hui, ces polymères représentent une classe de matériaux très utilisée dans le domaine biomédical. Cependant, leurs applications sont limitées par le phénomène d'infection bactérienne qui constitue une sérieuse problématique.

Afin de pallier ces problèmes, plusieurs méthodes ont été proposées. L'une des plus connue est l'imprégnation des biopolymères par des antibiotiques. Cependant l'épuisement rapide de l'antibiotique et l'apparition éventuelle de phénomènes de résistance, sont des inconvénients non négligeables de cette méthode. En revanche, le greffage de polymères bioactifs sur la surface de biomatériaux constitue une stratégie très récente. Il est nécessaire de greffer une structure chimique qui donne un spectre d'activité plus large vis-à-vis des bactéries et qui présente une durabilité maximum de cette activité dans le temps.

Pour la synthèse de ces nouveaux biomatériaux aux propriétés antibactériennes, notre choix s'est donc porté sur les poly-3-hydroxyalcanoates (PHAs) qui sont des polymères d'origine bactérienne, synthétisés par une large variété de micro-organismes. Cependant leur caractère hydrophobe limite encore actuellement leur utilisation dans le domaine biomédical.

Dans cette présentation, nous exposerons les nouvelles techniques de modifications de surface de ces nouveaux polymères pour le développement de nouveaux biomatériaux avec, à la fois, des propriétés antibactériennes remarquables vis à vis des bactéries Escherichia Coli et Saphylococcus Aureus, mais également permettant le développement cellulaire . Ces méthodes de greffage qui se veulent simples, en une seule étape et en milieu aqueux, s'effectuent sous irradiation lumineuse et sont totalement respectueuses de l'environnement. Après la caractérisation rigoureuse de ces biomatériaux par les techniques classiques de microscopie et de spectroscopie, **une part importante de la présentation sera consacrée à l'étude mécanistique, sous activation lumineuse, des systèmes amorceurs photosensibles impliqués dans le greffage.**

AF-09-509

Substrat microstructuré en PEGDMA pour la croissance axonale dirigée.

09 - Matériaux et santé

#AF-09-509

B. Charlot ¹, M. Lechelon ¹, F. Bardin ², L. Paris ¹, C. Lasbleiz ³.

¹IES CNRS université de Montpellier - Montpellier (France), ²IES CNRS université de Nîmes - Montpellier (France), ³MMDM CNRS université Montpellier 2 - Montpellier (France).

La reconstitution de jonctions neuronales *in vitro* (cortico-striales par exemple) est fréquemment réalisée en utilisant des circuits microfluidiques[1] qui permettent de cultiver des neurones de type différents dans des compartiments séparés, reliés entre eux par des microcanaux ne laissant passer que les prolongation axonales. L'utilisation de ces circuits impose cependant de fortes contraintes mécaniques et fluidiques du aux petites dimensions des microcanaux (quelques microns de section). Pour ces raisons nous développons des substrats de cultures microstructurés en deux dimensions dans un matériau qui en outre empêche l'accroche cellulaire pour contraindre la croissance à la fois par la topologie mais aussi par la nature du matériau[2].

Le matériau employé ici est le PEGDMA qui forme par photopolymérisation aux UV un hydrogel[3]. Les motifs sont créés par tamponnage d'un bloc de PDMS microstructuré après fonctionnalisation du substrat en verre pour l'accroche de l'hydrogel. La photopolymérisation est effectuée à travers le PDMS.

Les motifs en PEGDMA montrent un grand rapport d'aspect (Figure1). Les substrats reçoivent ensuite un coating de protéine d'adhésion (PLL, Fibronectine) qui va s'adsorber préférentiellement sur le verre et autoriser la culture cellulaire localisée. Le caractère anti adhésion de l'hydrogel PEGDMA force les cellules à se développer de préférence sur le verre et à se développer dans les motifs micro usinés.

L'étude montrera une analyse de l'accroche de certaines protéines ainsi qu'en culture cellulaire avec des neurones corticaux (Figure 1) ainsi que des neurones du système périphérique (neurones DRG).

[1] J.M.Peyrin et al. Lab Chip 11 (2011) 3663

[2] P Kim et al. Nanotechnology 16 (2005) 1-7

[3] A.K. Marel et al. *Macromol. Biosci.* 13 (2013) 595–602

AF-09-520

Réaction de condensation solide-solide du phosphate de calcium di-hydraté avec la sulfanilamide antibiotique

09 - Matériaux et santé

#AF-09-520

M. Bouzid ¹, A. Djadi ², H. Ait-Amar ², B. Bezzazi ¹.

¹Unité de recherche: Matériels, Processus et Environnement, Université M'Hamed Bougara, Cite Frantz Fanon, Boumerdes, Algérie - Boumerdes (Algérie), ²Laboratoire des Sciences de Génie des Procédés Industriels, USTHB, Faculté de Génie des Mécaniques et de Génie des Procédés - Alger (Algérie).

Dans le cadre de la recherche sur les associations de substances chimiques médicamenteuses, le phosphate de calcium di-hydraté réagit avec la sulfonamide antibiotique. La réaction se produit entre phases condensées. Le complexe phosphate de calcium di-hydraté - sulfonamide est étudié par UV-Visible et FTIR. Le dosage par RX-FX des éléments Ca et P, détermine le rapport Ca/P. La thermogravimétrie par DSC confirme le mécanisme de la complexation.

References

[1]: Marc Alleaume et Josef Dcap, Affinement tridimensionnel du sulfanlamide β , Acta Cryst. (1965). 18, 731.

[2]: Serge Alberola et Fernand Sabon, Structure Cristalline et Moléculaire de la Sulfanilamide-Antipyrine, Acta Cryst.(1977). 3337-3341.

[3]: M. Bouzid, A. Djadi, S. Guechtoulli, The Dicalcium Phosphate Dihydrate Fixator and Stabilizer of Glutaraldehyde, Journal of Materials Science and Engineering B 3 (9) (2013) 605-611.

AF-09-533

CARACTERISATION DE LA POUDRE D'HYDROXYAPATITE DOPEE ELABOREE PAR VOIE SOL GEL

09 - Matériaux et santé

#AF-09-533

S. Ziani, S. Meski, H. Khireddine.

université de bejaia - Bejaia (Algérie).

Les biomatériaux de comblement et de remplacement osseux suscitent un intérêt croissant de par leur utilisation fréquente en chirurgie orthopédique et en chirurgie réparatrice. Ils représentent une alternative aux autogreffes (prélèvements de tissu sur l'individu), aux allogreffes (prélèvements de tissu sur un individu de la même espèce vivant ou mort) et aux xéno-greffes (prélèvements de tissu sur une espèce différente). Les risques de transmission de virus par ces différentes techniques de greffes ont entraîné le développement d'un nombre croissant de biomatériaux qui doivent présenter une biocompatibilité et des caractéristiques mécaniques susceptibles de répondre aux mieux à toutes les sollicitations du tissu osseux.

Les propriétés biologiques des céramiques phosphocalciques, particulièrement leur aptitude à la fixation des implants, ont fait l'objet de nombreuses études qui ont confirmé les qualités des revêtements phosphocalciques à offrir une adhésion stable avec l'os adjacent, y compris dans des conditions non idéales de stabilité mécanique. L'hydroxyapatite (HAP) est un matériau qui présente plusieurs avantages comme sa structure cristalline proche de celle de l'os humain et nous connaissons ses caractéristiques de biocompatibilité, ainsi que sa fiabilité dans l'établissement d'une ostéo-intégration in vivo. Elle est tolérée aussi bien en tant que matériau de comblement que pour le revêtement des prothèses métalliques. L'ensemble des travaux effectués a permis de mettre en évidence que l'hydroxyapatite est une substance, qui lors de son utilisation en tant qu'implant, n'entraîne pas de réponses cellulaires inflammatoires, ni de réactions pathologiques.

Dans ce travail, nous avons élaboré ; par la méthode sol gel ; de l'hydroxyapatite dopée par le silicium à différents pourcentages (0, 2, 4, 6, 8 et 10% en mole). Les différentes poudres ainsi obtenues ont été caractérisées par spectrométrie infrarouge (FTIR), diffraction de rayons X

(DRX), microscope électronique à transmission (MET), spectrométrie ICP et thermogravimétrie (TG/DTG).

AF-09-538

Comportement des protéines au voisinage de surfaces solides : quantification et détermination de la conformation

09 - Matériaux et santé

#AF-09-538

T. Huang, K. Anselme, A. Ponche.

Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) - Mulhouse (France).

L'adsorption des protéines sur des surfaces solides est un phénomène commun mais complexe. Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur la quantification des protéines adsorbées à la surface du verre en utilisant la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) et à la détermination des conformations par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (ATR-FTIR) sur matériaux hydrophobes.

Les intégrités chimiques et structurales des protéines permettent d'assurer leur activité biologique. Quand elles sont stockées en tant que médicament comme principe actif, le contact avec la surface du contenant peut conduire à une dénaturation. L'adsorption de surface peut ainsi provoquer une diminution de la dose de protéine disponible modifiant l'efficacité des médicaments, mais aussi un changement de structure induisant une perte d'activité biologique. Trois protéines de différentes propriétés spécifiques telles que la taille, la rigidité et le point isoélectrique ont été choisies pour cette étude: Albumine de sérum bovin (BSA), Lysozyme (LSZ) et Myoglobine (MGB). Une validation de la méthode de dosage par HPLC a d'abord été effectuée avec deux types de colonnes (colonne d'exclusion stérique et colonne opérant en phase inverse) selon les normes existantes ICH « Q2(R1A) Validations of analytical procedures » en évaluant des paramètres tels que la linéarité, la justesse, la précision, la limite de détection et de quantification. Les deux méthodes ont pu être validées pour nos applications.

La cinétique d'adsorption des protéines sur des surfaces de verre a été ensuite déterminée par HPLC couplée à la colonne d'exclusion stérique. Nous avons d'ores et déjà remarqué que les trois protéines considérées suivent des cinétiques d'adsorption différentes sur la surface du verre. Ces cinétiques nous permettent d'entrevoir des mécanismes de changement de conformation différents au voisinage de la surface.

La détermination de la conformation de la BSA au contact du cristal ATR (ZnSe) et du polydiméthylsiloxane (PDMS) a été effectuée par ATR-FTIR. Nous remarquons que le pourcentage d'hélice- α (composé majoritairement hydrophile) diminue au profit des conformations désordonnées et coudes- β après contact à la surface d'un polymère hydrophobe comme le polydiméthylsiloxane (PDMS). Ces informations sont cruciales pour l'étude de la stabilité des formulations thérapeutiques.

CM-09-547

Formulations biodégradables de principes actifs à base de benzoxaboroles

09 - Matériaux et santé

#CM-09-547

S. Sene ¹, S. Bégu ¹, R. Gilbert ², C. Gervais ³, D. Laurencin ¹.

¹Institut Charles Gerhardt, UMR 5253 - Montpellier (France), ²Rensselaer Polytechnic Institute - Troy (États-unis), ³Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée - Paris (France).

Les benzoxaboroles sont une famille de molécules qui suscitent depuis quelques années un intérêt croissant dans le domaine pharmaceutique, pour des applications en tant qu'antifongiques, antibactériens, ou encore pour le traitement de maladies « négligées » comme la maladie du sommeil.[1] Jusqu'à présent, ces molécules ont surtout été étudiées du point de vue de leur synthèse ou de leur activité biologique,[1-3] et très peu de travaux ont porté sur leur formulation.

Dans cette présentation, nous montrerons, pour la première fois, comment il est possible d'avoir recours à des biomatériaux biodégradables, qu'ils soient organiques, inorganiques, ou hybrides, pour formuler les benzoxaboroles et moduler leur cinétique de libération, ainsi que les réponses cellulaires associées. Nous décrirons dans un premier temps la synthèse de ces matériaux et leur caractérisation, en analysant plus spécifiquement l'environnement local du principe actif, grâce à des techniques telles que la RMN du solide. Un accent particulier sera mis sur l'association de benzoxaboroles, pris sous leur forme anionique, à des hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Enfin, les cinétiques de libération ainsi que les réponses cellulaires associées seront discutées.

[1] S. J. Baker, J. W. Tomsho and S. J. Benkovic, Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 4279.

[2] A. Adamczyk-Wozniak, M. K. Cyranski, A. Zubrowska, and A. Sporzynski, J. Organomet. Chem., 2009, 694, 3533.

[3] S. Sene, D. Berthomieu, B. Donnadiou, S. Richeter, J. Vezzani, D. Granier, S. Bégu, H. Mutin, C. Gervais, and D. Laurencin, CrystEngComm 2014, doi : 10.1039/C4CE00313F.

AF-09-548

Modification de la surface de l'hydroxyapatite par greffage du polypyrrole

09 - Matériaux et santé

#AF-09-548

S. Yala, H. Khireddine, D. Sidane, F. Bir.

université de Béjaia - Béjaia (Algérie).

La modification de surface de l'hydroxyapatite (HA) par greffage du polypyrrole a été étudiée avec deux poudres d'hydroxyapatite. L'une est synthétique (SHA) synthétisée par le procédé sol-gel en utilisant $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et P_2O_5 comme précurseurs. L'autre est naturelle (NHA) extraite à partir des os du bovin. La présence du fragment polymérique $(\text{C}_4\text{H}_3\text{N})_n$ lié à la surface des poudres d'hydroxyapatite a été montré par l'analyse infrarouge. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que la structure apatitique est conservée durant la modification de surface. L'analyse thermogravimétrique a montré que les pertes de masse augmentent de 9 à 48 % et de 18 à 43 % pour NHA/polypyrrole et SHA/polypyrrole respectivement, et cela quand la concentration de la solution de pyrrole augmente de 5 à 15 %. Le greffage du polypyrrole sur la surface des poudres d'hydroxyapatite provoque une augmentation de la surface spécifique et cela jusqu'à 113 m²/g pour SHA et jusqu'à 107 m²/g pour NHA qui sont traités par des solutions à 15% de pyrrole. Sur la base des résultats obtenus pour ces deux poudres un mécanisme de modification de surface a été proposé.

CM-09-561

Well-ordered porous calcium phosphate bioceramics for local treatment of bone infections

09 - Matériaux et santé

#CM-09-561

M. Viana ¹, L. Ploux ², S. Schlaubitz ³, M. Durand ³, N. Pecout ¹, J. Valentin ², F. Jean ¹, C. Damia ¹, E. Champion ¹.

¹SPCTS UMR 7315 - Limoges (France), ²IS2M CNRS LRC7228 - Mulhouse (France), ³CIC-IT BioDiMI - Bordeaux (France).

A key issue for the treatment of musculoskeletal disorders, such as osteoporosis, osteoarthritis and osteomyelitis, is to maximize the drug access to specific bone sites and to control the drug release, in order to maintain a desired drug concentration level for long periods of time without reaching a toxic level or dropping below the minimum effective level. The development of materials that are able to release drugs with a predictable kinetics, to target a specific tissue with a controlled local concentration and to limit adverse systemic effects, is thus of major interest.

In this work, calcium phosphate porous ceramics loaded with tetracycline hydrochloride were investigated as drug carriers for the treatment of infected bone tissue.

Hydroxyapatite porous pellets were elaborated by heterocoagulation process and then they were drug-loaded by vacuum impregnation from a solution containing tetracycline. Drug loading and in vitro release as a function of ceramic densification ratio was established.

Then in vitro biocompatibility and antibacterial efficiency of this Drug Delivery System were investigated. It was shown that indirect and direct contact of loaded HA did not affect MC3T3 cells. In the presence of tetracycline-loaded HA, the growth of free *Escherichia coli* (*E. coli*) in the material surroundings and the proliferation of adhered *E. coli* on the material were inhibited. For in vivo investigation, a rat osteomyelitis model was developed, consisting in infecting femoral condyle of male Wistar RjHan rats with 10^8 of bioluminescent *Staphylococcus aureus* Xen 29. The efficiency of the tetracycline delivery system will be evaluated by implantation of drug loaded implants in the infected site, in comparison with results obtained with vancomycin. The bone healing will be analysed by histology and the grade of osteomyelitis will be determined at day 7, day 14 and day 21, by radiographic and μ CT imaging. The antibiotic concentration will be determined in blood samples (systemic diffusion) and in surrounding bone. This work may contribute to propose a new clinical treatment of osteomyelitis, one of the most frequent diseases due to post-operative infections.

This work has been supported by ANR Programme Blanc 2010 BiocerPorDDS2

AF-09-571

Etude mécanique et métallurgique d'alliages Ni-Ti utilisés pour des limes endodontiques

09 - Matériaux et santé

#AF-09-571

N. Serres ¹, N. Bahlouli ², J. Hemmerlé ³, C. Wagner-Kocher ⁴, J.P.D.M. Correia ², Y. Haikel ⁵, F. Feugeas ¹.

¹ICube, INSA de Strasbourg, CNRS - Strasbourg (France), ²ICube, Université de Strasbourg, CNRS - Strasbourg (France), ³INSERM, UMR 1121, unité Biomatériaux et Bioingénierie, Université de Strasbourg - Strasbourg (France), ⁴LPMT ENSISA – UHA - Mulhouse (France), ⁵Département d'Odontologie Conservatrice – Endodontie, Faculté de Chirurgie Dentaire - Strasbourg (France).

L'analyse des comportements mécaniques, biologiques et physiques aux interfaces de biomatériaux médicaux ayant vocation à évoluer dans la sphère orale est particulièrement importante. En effet, des influences cliniques diverses, en termes de vieillissement des matériaux et de protection des éléments dentaires et péri-dentaires peuvent être constatées. Les alliages à mémoire de forme Nickel Titane sont couramment utilisés dans la fabrication d'instruments d'odontologie. Dans cette étude, deux systèmes de limes endodontiques ont été étudiés. Bien qu'ayant des compositions chimiques similaires, leurs structures différentes conduisent empiriquement à des modes de rupture distincts. En effet, si certaines limes peuvent être utilisées plusieurs fois ; d'autres limes provenant d'un fournisseur différent peuvent casser dès la première utilisation, sans prévention possible. Ce travail cherche à comprendre cette différence à travers une étude couplée mécanique/métallurgique afin de corréliser le comportement en traction et en fatigue avec l'état de surface des limes, qui est lié à leurs procédés d'élaboration. L'étude métallurgique a été focalisée sur une comparaison des états de surface, avant et après des traitements de mordantage et/ou de polissage électrolytique. L'étude mécanique a débuté par l'identification expérimentale des matériaux utilisés pour la fabrication de ces deux types de limes dentaires. Ces matériaux ont été fournis sous forme de fils. La littérature met en évidence la sensibilité du comportement de ces alliages à la vitesse de déformation. Deux vitesses de sollicitations sur trois fils de diamètre 0,6 ; 0,8 et 1 mm ont été testés. Des essais de traction (Figure 1a) et de fatigue (Figure 1b) ont été réalisés sur ces trois diamètres. Les faciès de rupture avant et après essais ont aussi été analysés (Figure 1c).

CM-09-574

Vers la synthèse d'une cornée artificielle à base de collagène I.

09 - Matériaux et santé

#CM-09-574

A. Tidu ¹, D. Ghoubay ², B. Lynch ³, C. De Sousa ⁴, F. Wendel ¹, C. Illoul ¹, B. Haye ¹, J.M. Allain ³, V. Borderie ², G. Mosser ¹.

¹Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, Collège de France, UMR 7574, Chimie de la Matière Condensée de Paris - Paris (France), ²Institut de la Vision, UPMC Univ Paris 06, UMR_S 968 / INSERM U968, PARIS, France - Paris (France), ³Solids Mechanics Laboratory, Ecole Polytechnique, Centre National de la Recherche Scientifique, Palaiseau, France - Palaiseau (France), ⁴Banque de Cornees Saint Antoine, Etablissement de Transfusion Sanguine de l'AP-HP, Hôpital Saint Antoine - Paris (France).

Vers la synthèse d'une cornée artificielle à base de collagène I.

Dans le but de synthétiser des cornées artificielles biocompatibles, des matrices denses, transparentes et organisées de collagène de type 1 sont formées. La synthèse utilise les propriétés mésogènes de la molécule de collagène ainsi qu'une transition sol-gel mimant l'étape de fibrillogenèse ayant lieu in vivo.

Protocole : Des solutions acides (500mM en acide acétique) de collagène (3 mg/mL) sont dialysées contre un mélange à 70mM CH₃COOH et 1,25mM HCl puis concentrées à 15, 30, 60 et 90 mg/mL par centrifugation-filtration. Les solutions concentrées sont ensuite moulées en forme de cornée et conservées dans de l'eau à 4°C. Les matrices ainsi obtenues sont caractérisées par des essais mécaniques, des mesures optiques, des observations en microscopies optique et électronique, puis testées en culture cellulaire.

Résultats :

La microscopie électronique à transmission montre que les matrices sont plus organisées et la densité fibrillaire plus importante dans les matrices les plus concentrées en collagène (90mg/mL). On observe également que les fibrilles présentent bien la striation caractéristique à 67nm du collagène trouvée in vivo. Les essais mécaniques montrent que les propriétés mécaniques s'améliorent avec la concentration des matrices : le module d'Young est de 0,5kPa pour une matrice à 15 mg/mL et de 2 kPa pour une matrice à 90 mg/mL. Les expériences de

culture cellulaire ont montré la viabilité des cellules et la formation d'un épithélium à la surface des matrices. Finalement, les mesures de transparence par spectrométrie pour les longueurs d'ondes du visible, montrent que les matrices, avec ou sans cellules, sont transparentes jusqu'à 90 mg/mL. Nos résultats sont comparables à ceux obtenus dans la littérature.

Perspective : Des expériences complémentaires ont été réalisées dans des microcellules en verre afin de caractériser le type d'organisation du cristal-liquide formé. Dans ces microcellules, le collagène est continuellement injecté pour pallier à son évaporation. Ces expériences ont montré que les organisations obtenues avec la condition physico-chimique précédente ne génèrent pas l'organisation que l'on observe dans la cornée. Cependant, grâce à de nouvelles conditions physico-chimiques, l'organisation typique de la cornée dite en « contre-plaqué » a pu être obtenue.

AF-09-579

Méthode de choix d'un biomatériau dédiée à l'implantologie oral

09 - Matériaux et santé

#AF-09-579

A. Soualhi.

Université de Elhadj Lakhder -Batna- - Batna (Algérie).

RÉSUMÉ

Quelle que soit la qualité du biomatériau, il reste toujours un corps étranger et son introduction dans le corps humain conduit à une réaction plus ou moins importante du tissu environnant. Cette réponse n'est pas toujours favorable, car de nombreux problèmes qui peuvent survenir après l'implantation d'un biomatériau (réactions immunitaires, l'oxydation, la corrosion, la dégradation, bio-adhésion, toxiques, cancérigènes).

L'objectif de cette étude est d'identifier des méthodes pour sélectionner le plus approprié et le plus proche du biomatériau osseux en termes de propriétés mécaniques, ce qui signifie qu'elle est biocompatible, de remplacer la racine dentaire sans symptômes négatifs et en utilisant la méthode de "plus proche voisin" entre les os et deux biomatériaux.

Ensuite, pour prédire le comportement après l'implantation, nous avons modélisé l'implant en utilisant ABAQUS et extrait les contraintes, la pression et le déplacement de l'implant dans les deux biomatériaux.

Mots-clés: les implants dentaires; Éléments finis; biomatériaux; le procédé de K plus proches voisins.

CM-09-583

Nanoparticules de silicium poreux fonctionnalisées pour la thérapie photodynamique (PDT) mono et bi-photonique.

09 - Matériaux et santé

#CM-09-583

E. Secret ¹, F. Cunin ², J.O. Durand ², A. Chaix ³, M. Sailor ⁴, M. Gary-Bobo ⁵, M. Maynadier ⁵, A. Gallud ⁵, E. Bouffard ⁵, P. Maillard ⁶, M. Garcia ⁵, A. Morere ⁵.

¹enscm (France), ²CNRS - Montpellier (France), ³enscm - Montpellier (France), ⁴UCSD - San Diego (France), ⁵INSERM - Montpellier (France), ⁶institut curie - Paris (France).

La thérapie photodynamique (PDT), est un traitement clinique qui combine l'utilisation d'une molécule photosensibilisatrice et de la lumière pour générer la mort des cellules cancéreuses. Ce traitement est spécialement utilisé pour la destruction locale de petites tumeurs. En PDT, le photosensibilisateur est irradié à une longueur d'onde bien spécifique pour convertir l'oxygène moléculaire de l'état fondamental (3O_2) en oxygène singulet cytotoxique (1O_2) et en d'autres dérivés réactifs de l'oxygène (ROS), entraînant ainsi l'apoptose cellulaire. L'utilisation de nanoparticules de silicium poreux pour la vectorisation de molécules photosensibilisatrices présente plusieurs avantages : elle permet d'augmenter la concentration en photosensibilisateur au sein des cellules cancéreuses; Les nanoparticules de silicium poreux (pSiNP) sont biorésorbables et non toxiques in vivo, les pSiNP ont la capacité de produire de l'oxygène singulet (1O_2), et peuvent être excités dans le proche infra-rouge. La synthèse des pSiNP et leur fonctionnalisation par greffage covalent de porphyrines et par des agents de ciblage (mannoses) seront présentées. Les nanoparticules fonctionnalisées avec la porphyrine et le mannose ont été testées en imagerie (microscopie confocale) et en thérapie photodynamique in vitro sur des cellules de cancer du sein (MCF-7). Le système a été testé en excitation mono et bi-photoniques aussi bien pour l'imagerie que pour la PDT. Les résultats obtenus montrent l'efficacité du photosensibilisateur et une meilleure internalisation en présence de l'agent de ciblage. Nous montrerons que les pSiNP fonctionnalisées avec un photosensibilisateur du type porphyrine peuvent être excités par deux mécanismes différents. Soit par excitation directe de la porphyrine sous excitation mono-photonique soit par excitation des pSiNP sous excitation bi-photonique.

REFERENCES

E. Secret et al., Chemical Communications 49, 4202-4204 (2013).

Cunin F, Durand J-O, Garcia M, Sailor M, Secret E, Maynadier M, Gary-bobo M, Nanoparticules de silicium poreux fonctionnalisées et leur utilisation en thérapie photodynamique. Brevet d'invention, demandeurs CNRS, FR1252703 27/03/2012, WO 2013/144154A1

CM-09-588

Double rétention de biomolécules dans des nanoparticules chargées dans des films polyériques

09 - Matériaux et santé

#CM-09-588

P. Lavalle.

INSERM UMR-S 1121 Biomatériaux et Bioingénierie - Strasbourg (France).

La libération de facteurs de croissance et le contrôle de la vascularisation sont des problématiques d'actualités dans le cadre de la médecine régénératrice. Le facteur de croissance vasculaire endothélial (Vascular endothelial growth factor, VEGF) est utilisé *in vitro* et *in vivo* pour promouvoir l'angiogénèse mais cependant son temps de demi-vie très court limite sa libération sous une forme active. Dans cette étude, nous proposons un nouveau concept à base de particules dégradables chargées en VEGF et insérées dans un film de multicouches de polyélectrolytes. La libération sur de longues durées est effective *via* l'hydrolyse spontanée des nanoparticules contenues dans les films épais de multicouches. Ces nanoparticules de poly(3-caprolactone) sont préalablement chargées en VEGF. Un chargement direct du film avec le VEGF n'est pas efficace et ne permet pas de prolonger dans le temps la libération. Les nanoparticules déposées sur le film se répartissent de façon homogène dans toute l'épaisseur du film et sont maintenues à l'intérieur même après plusieurs rinçages. Ainsi, le VEGF peut être libéré hors du film pendant au moins 7 jours. L'ajout de ces nanoparticules favorise la prolifération de cellules endothéliales en raison de la présence de VEGF. De plus, les propriétés mécaniques du film (module de Young) sont améliorées grâce à ces nanoparticules. L'augmentation du niveau d'oxyde nitrique comme indicateur de l'activité des cellules endothéliales a pu être corrélée à la libération de VEGF à partir de la plateforme nanoparticule/film. Au final, un tel dispositif peut être utilisé pour libérer de façon contrôlée à partir d'une surface des nanoparticules contenant tout type de biomolécules.

CM-09-642

Matrices biomimétiques fonctionnalisées pour l'étude du rôle des interactions directes neurites - agrégats amyloïdes dans la mort neuronale.

09 - Matériaux et santé

#CM-09-642

M.N. Labour ¹, S. Vigier ¹, J.M. Devoisselle ¹, A. Marcilhac ², E. Belamie ¹.

¹ICGM - MACS - Montpellier (France), ²Inserm U710 - Montpellier (France).

Dans certaines maladies neurodégénératives comme la maladie d'Alzheimer, des neurites dystrophiques sont associés à des plaques amyloïdes A β . Cependant, aucun lien direct n'a été établi à ce jour entre les interactions neurite-A β , la dystrophie des neurites et la mort cellulaire. Ce contexte nous a amené à développer un environnement cellulaire tridimensionnel compartimenté, permettant d'induire et d'étudier la croissance des neurites et leur interaction avec les agrégats amyloïdes. Des matrices de collagène déposées sur des lamelles de microscopie avec une épaisseur contrôlée d'environ 50 μ m sont fonctionnalisées à l'aide d'un facteur de croissance neurotrophique permettant la différenciation neuronale. Les facteurs de croissance (FC) NGF et BDNF imprégnés ou couplés de façon covalente dans les matrices, induisent la différenciation de cellules, PC12 et SH-SY5Y respectivement, à un niveau comparable (proportion de cellules différenciées, nombre et longueur des neurites) à celui obtenu en ajoutant le FC dans le milieu. A titre d'exemple, la proportion de cellules PC12 différenciées est de 70,0 \pm 5,1 % avec NGF ajouté dans le milieu, et de 66,1 \pm 5,1% lorsqu'il est libéré depuis le gel. Pour les deux types cellulaires, la croissance de neurites dans l'épaisseur des gels peut être observée directement par microscopie confocale grâce à la géométrie du dispositif (1).

Les propriétés physico-chimiques du collagène et du peptide amyloïde A β nous ont permis d'obtenir la formation d'agrégats A β au sein de la matrice de collagène. Ainsi, les corps cellulaires ne sont pas en contact direct avec les agrégats et il est possible de distinguer le rôle spécifique des interactions neurites – A β dans la mort neuronale. Contrairement aux résultats couramment obtenus dans des conditions plus classiques de culture cellulaire, nous n'observons pas de toxicité liée à des espèces oligomériques solubles libérées des agrégats. En revanche, les agrégats extraits des matrices et utilisés en conditions classiques pour traiter les cellules induisent une mort massive ce qui démontre la toxicité effective de ces agrégats formés au sein des matrices. Enfin, lorsque la surface des gels est rendue poreuse par un

traitement à la collagénase, le contact direct des neurites avec les agrégats amyloïdes induit des dystrophies caractéristiques.

(1) Labour, M. -N.; Banc, A.; Tourrette, A.; Cunin, F.; Verdier, JM; Devoisselle, JM; Marcilhac, A; Belamie, E. Acta Biomat (2012) 8(9) : 3302-3312

CM-09-685

Observation Optique et Caractérisation Hyperspectrale de Nanomatériaux dans des Matrices Biologiques

09 - Matériaux et santé

#CM-09-685

N. Gonzalez.

Schaefer Techniques - Nozay (France).

De nombreux travaux de recherche sont en cours pour évaluer les avantages potentiels des nanomatériaux pour leur utilisation comme agents antimicrobiens, comme vecteurs de délivrance de médicaments ou en tant que biomarqueurs. Des efforts importants sont également en cours afin de mieux comprendre les effets de ces matériaux sur l'environnement et la population du point de vue de la toxicologie. Ce type d'étude nécessite la capacité d'observer et de caractériser ces nanomatériaux dans leur forme naturelle (sans marqueurs fluorescents) alors qu'ils interagissent avec des matrices biologiques non marquées comme des cellules, des tissus ou des organismes animaux entiers. Une technologie de microscopie hyperspectrale a été spécialement développée pour répondre à ces problématiques. Cette technologie est la combinaison de deux techniques :

1. la microscopie en champ sombre utilisant une optique brevetée permettant l'observation optique de nanomatériaux avec un excellent rapport S/N
2. l'imagerie hyperspectrale avec un spectrophotomètre VNIR qui enregistre le spectre complet de la lumière diffusée dans le champ de vision, pixel par pixel

Cette technologie permet la caractérisation de nanomatériaux en fonction de leur composition chimique et des revêtements biocompatibles. Elle offre également la possibilité de confirmer spectralement la présence de nanomatériaux et de cartographier leur distribution dans la matrice. Des exemples illustrant l'utilisation de cette technologie pour détecter et caractériser les multiples types de nanomatériaux dans une large gamme de matrices biologiques seront présentés.

AF-09-686

Active biomimetic supports for mesenchymal stem cells – application to cartilage regeneration.

09 - Matériaux et santé

#AF-09-686

S. Raisin ¹, M. Morille ¹, M. Mathieu ², D. Noël ², C. Jorgensen ², J.M. Devoisselle ¹, E. Belamie ¹.

¹Equipe "Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé", ICGM UMR 5253 - Montpellier (France), ²Inserm U844 « Cellules Souches Mésoenchymateuses, Environnement Articulaires et Immunothérapies de la Polyarthrite Rhumatoïde » - Montpellier (France).

A tissue engineered construct for cartilage repair should (i) provide a support for the cell, (ii) allow for the sustained delivery of bioactive factors able to induce cell differentiation into chondrocytes and (iii) be easily injected inside the cartilage lesions to avoid surgical operations. In this context, our group designed collagen microspheres (MS col) impregnated with TGF- β 3 as an injectable biomimetic scaffold for mesenchymal stem cell (MSC) (Mathieu et al, in revision). To prepare microspheres, an emulsion was formed between an acidic type I collagen solution and perfluorated oil. Spherical microparticles of fibrillar collagen with a median diameter of $300 \pm 67 \mu\text{m}$ were obtained through a sol-gel transition induced in the aqueous droplets. The microcarriers, impregnated with TGF- β 3, were combined with human MSC and cultivated in vitro or subcutaneously injected into immunodeficient mice. Expression of chondrogenic markers monitored by qPCR and immunohistochemistry assessed the differentiation of MSC into chondrocytes both in vitro and in vivo over 28 days. The TGF- β 3-releasing collagen microparticles therefore appear an appropriate support for MSC differentiation and cartilage engineering. However, in vitro experiments suggested the late apparition of hypertrophic differentiation markers, which must be avoided for the cartilage neo-tissue to be fully functional. To maintain the chondrocyte phenotype we now investigate a complementary approach based on interference RNA to target a hypertrophic factor secreted by MSC. To ensure good transfection levels of the MSC, the siRNA are formulated into non-viral vectors, PIC micelles (PEO-PMMA / PLL) (Boudier et al, 2009). We have designed such micelles with high nucleic acids loading capacity, high stability in physiological conditions, and ability to disassemble under acidic conditions (such as in endosomes). We obtained micelles with a diameter of $35 \pm 5 \text{ nm}$ and a weakly positive zeta potential of $10 \pm 3 \text{ mV}$. These nanoparticles were shown to be efficiently internalized inside MSC by flow cytometry, using a fluorescently labeled SiRNA-TAMRA. Finally, the siRNA micelles will be loaded into MS col that will serve both as an injectable MSC carrier and as a reservoir for their long-term transfection. The latest results will

be presented regarding the ability of this nano-in-micro system to efficiently induce the differentiation of humans MSC and maintain a chondrocyte phenotype.

AF-09-689

Microparticules composites pour la substitution osseuse : mise en forme par atomisation séchage

09 - Matériaux et santé

#AF-09-689

F. Brouillet, A. Tourrette, S. Cavalie, S. Cazalbou, G. Bertrand.

CIRIMAT-UPS - Toulouse (France).

Les composites synthétiques utilisés comme substituts osseux et associant hydroxyapatite et biopolymère sont généralement obtenus par précipitation et/ou croissance de la phase minérale apatitique à la surface d'un film ou à l'intérieur d'une éponge polymérique. Cependant ces procédés peuvent s'avérer difficiles à transposer au niveau industriel, la quantité de minéral déposée être souvent réduite et l'homogénéité de l'association délicate à maîtriser. Une façon de contourner les difficultés techniques évoquées ci-dessus consisterait à disposer de ce type de composite sous une forme micro-particulaire. Dans la littérature, différents procédés complexes (du fait essentiellement du nombre d'étapes) et faisant appel à des solvants organiques ont été proposés.

Cette étude vise à développer un procédé d'élaboration en phase aqueuse de microparticules composites combinant à la fois du chitosane et des apatites phosphocalciques basé sur le procédé d'atomisation-séchage. Cette technique aux champs d'applications très étendus est couramment utilisée dans le domaine biomédical pour ses nombreux avantages tels que la production en continu, une gamme de température d'usage permettant de travailler avec des produits thermosensibles ou la possibilité de travailler avec des milieux très concentrés ou dilués. De plus, ce procédé peut, dans certains cas, modifier l'interface minéral/organique et aboutir à une amélioration de la synergie entre les deux phases avec pour résultat une ostéogénèse plus importante.

Les microparticules ainsi élaborées à base d'un phosphate de calcium, proche de la composition du minéral osseux, et d'un biopolymère, le chitosane, ont été caractérisées par des techniques d'analyses adaptées (MEB, DRX, FTIR, granulométrie laser). Les résultats obtenus montrent que le procédé n'affecte pas les caractéristiques chimiques des deux phases et qu'il est possible de contrôler la taille et la structure des particules en faisant varier la viscosité et le ratio massique chitosane/apatite (2.5 à 60) des suspensions atomisées. Dans nos conditions d'étude, et pour des ratios minéral/polymère inférieurs ou supérieurs à 15, on observe ainsi deux types de système, soit respectivement, une matrice polymérique ou un agglomérat d'hydroxyapatite.

Ces premiers résultats montrent que cette méthode permet d'envisager un développement simplifié de nouveaux composites directement implantables ou associés dans d'autres matériaux de comblement tels que des ciments ou des gels.

AF-09-700

Effet du traitement thermique sous atmosphère contrôlée sur les propriétés mécaniques et la biocompatibilité des revêtements phosphocalciques obtenues par électrodéposition.

09 - Matériaux et santé

#AF-09-700

N. Ben Jaber ¹, R. Drevet ¹, H. Dhiflaoui ², J. Faure ¹, S. Potiron ¹, A. Tara ¹, A. Ben Cheikh Larbi ², H. Benhayoune ¹.

¹LISM-URCA - Reims (France), ²LMMP-Univ. de Tunis - Tunis (France).

L'élaboration de revêtements phosphocalciques par électrodéposition est réalisée en milieu aqueux et impose un traitement thermique afin d'évaporer les solvants présents dans le revêtement à la sortie de la cellule électrochimique et densifier ainsi le matériau synthétisé. Le traitement thermique a aussi pour objectif d'améliorer l'adhésion du revêtement au substrat en alliage de titane Ti6Al4V. Des essais de nanoindentation ont été réalisés pour déterminer l'effet du traitement thermique sur les propriétés mécaniques notamment la dureté et le module d'Young. Des essais de scratch test ont montré une augmentation importante de la charge critique après traitement thermique à 1000°C sous Argon. Cela justifie l'amélioration de l'adhésion du revêtement phosphocalcique au substrat.

Par ailleurs, le traitement en température des céramiques phosphocalciques élaborées a modifié leurs propriétés structurales et morphologiques qui influencent leur comportement en milieu physiologique. Ainsi des tests de biocompatibilité ont été réalisés. Ils consistent à étudier le comportement des revêtements phosphocalciques vis-à-vis de la corrosion ou encore leur dissolution/précipitation en milieu physiologique.

Cette étude a permis, d'une part, de finaliser l'élaboration de revêtements prothétiques par électrodéposition et d'autre part d'obtenir un produit implantable en chirurgie orthopédique.

CM-09-709

Stabilisation colloïdale de phases lamellaires à l'aide de copolymères hydrosolubles: un concept attractif pour le développement de nanoparticules hybrides biofonctionnelles

09 - Matériaux et santé

#CM-09-709

G. Layrac ¹, C. Gérardin ¹, M. Destarac ², D. Tichit ¹.

¹ICG-UMR 5253 Equipe MACS - Montpellier (France), ²IMRCP-UMR 5623 Equipe P3R - Toulouse (France).

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont des composés bidimensionnels de choix pour la délivrance de principes actifs car biocompatibles selon leur composition et échangeurs d'anions. Néanmoins, l'administration par voie intraveineuse requiert des particules furtives, faiblement agrégées et de taille inférieure à 100 nm, propriétés qui ne sont pas obtenues par les voies classiques de synthèse.

Nous proposons d'utiliser les copolymères à blocs double hydrophiles (DHBC) anionique-neutre comme agents de contrôle de croissance et de stabilisation de colloïdes HDL en milieu aqueux. Les micelles hybrides complexes de polyions issues de la complexation entre les cations métalliques constitutifs des feuillettes du HDL avec le bloc complexant du DHBC se comportent comme des nano-réacteurs dans lesquels une étape d'hydroxylation progressive permet la précipitation de la phase HDL Mg/Al.

Dans ce travail, nous avons mis en évidence que le rapport molaire (R) entre les fonctions complexantes et les cations permet de moduler la stabilité colloïdale des suspensions. Il existe une valeur minimale de R au delà de laquelle les suspensions obtenues sont des colloïdes stables; de plus, la turbidité des suspensions décroît quand ce rapport augmente. Les diamètres hydrodynamiques (Dh) des particules stabilisées par la couronne de chaînes neutres du DHBC varient entre 200 et 50 nm lorsque R est compris entre 0,33 et 1. Deux paramètres supplémentaires gouvernent la stabilité des nano-vecteurs: i) le degré d'asymétrie entre le bloc complexant et le bloc neutre du DHBC et ii) la conformation structurale de la couronne diffuse. Ces suspensions aqueuses apparaissent comme un système potentiellement viable pour la vectorisation de molécules anioniques à visées thérapeutiques. Au-delà d'une valeur de R égale à 0,33 les colloïdes sont stables dans le temps plus de 4 semaines. Un moyen efficace

de stériliser les suspensions est la filtration ; celle-ci s'avère performante puisque ni les Dh ni les intensités diffusées sont modifiés après filtration à 0,22 μm en milieu physiologique. Les valeurs mesurées pour le potentiel zêta varient entre -5 et -7 mV quand R augmente de 0,5 à 1 ce qui est en parfait accord avec la stabilisation stérique des particules HDL/DHBC par la couronne protectrice de chaînes neutres. Les propriétés requises pour leur utilisation en nanomédecine étant vérifiées cette approche apparaît comme une excellente voie pour le développement d'hybrides biofonctionnels.

CM-09-714

Fonctionnalisation de surface des biomatériaux par laser femtoseconde : Effets des topographies multi-échelles sur le comportement cellulaire

09 - Matériaux et santé

#CM-09-714

V. Dumas ¹, A. Rattner ², A. Guignandon ², X. Zapata ², C. Mauclair ³, L. Vico ², J.C. Dumas ¹, H. Zahouani ¹.

¹Université de Lyon, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne, Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, UMR 5513 CNRS - Saint Etienne (France),

²Université de Lyon, INSERM U1059, Laboratoire de Biologie Intégrative du Tissu Osseux, IFR143 - Saint Etienne (France), ³Université de Lyon, Laboratoire Hubert Curien (UMR 5516 CNRS), - Saint Etienne (France).

La topographie de surface d'un biomatériau influence les réponses cellulaires, depuis l'adhésion des cellules jusqu'au contrôle de leur différenciation. Dans cette étude, le laser femtoseconde a été utilisé comme une nouvelle technique de texturation de surface. Le contrôle des paramètres laser a permis d'élaborer quatre topographies multi-échelles sur des lames de titane mimant le micro-environnement osseux. Ces topographies se composent de micro-cratères (pits) et de nanostructures (ripples) caractérisés par métrologie optique 3D. La mesure de la mouillabilité montre que la surface comportant uniquement des nanostructures (D) s'avère la plus hydrophile. Les mesures de force d'adhésion par indentation montrent que les surfaces texturées sont plus adhésives.

Des cellules souches mésenchymateuses ont été cultivées sur ces 4 topographies et sur une surface polie miroir. Des images MEB et le marquage du cytosquelette révèle que sur les textures les cellules prennent une forme stellaire (filopodes sur C et D, lamellipodes sur A et B). Le facteur de forme, exprimé par l'aire de la cellule sur son périmètre, est fortement diminué. Les cellules sont globalement moins étalées sur toutes les textures et sont encore plus petites sur les textures recouvertes entièrement de ripples (C et D). A 24h, les contacts focaux voient leur nombre diminué et leur surface augmentée sur les ripples. La vitesse de migration, analysée après vidéomicroscopie, est augmentée sur la texture C par rapport aux autres textures. Ainsi, les topographies testées ici influencent les cellules : en leur imposant une géométrie, elles affectent leur morphologie, leur adhésion et leur migration.

Le laser femtoseconde, précis, reproductible, sans effets thermiques (pas de modification de la chimie de surface), apparait comme une technique innovante de texturation multi-échelles pour les implants métalliques.

AF-09-719

Précipitation biomimétique dans l'alliage Al-Zn élaboré par fusion haute

09 - Matériaux et santé

#AF-09-719

D. Lamrous ¹, M.Y. Debili ², E. Boehm-Courjault ³.

¹Enseignante - Annaba (Algérie), ²Professeur - Annaba (Algérie), ³Docteur - Lausanne (Suisse).

Des précipités de forme noix, ont été observés par microscopie optique ainsi que par microscopie électronique à balayage (MEB) dans l'alliage Al-10%Zn ; et ils semblent qu'ils présentent une division cellulaire similaire à biomimétique.

L'analyse par dispersion d'énergie des rayons x (EDX) a mis en évidence la présence des impuretés fer et silicium dans la composition des précipités.

AF-09-736

Structure macroporeuse en phosphate de calcium : comparaison des techniques de mise en forme

09 - Matériaux et santé

#AF-09-736

S. Chamary ¹, J.C. Hornez ¹, M. Descamps ¹, D. Hautcoeur ², V. Lardot ², F. Cambier ², G. Nolens ³, A. Leriche ⁴.

¹LMCPA - Maubeuge (France), ²BCRC - Mons (Belgique), ³SIRRIS - Liège (Belgique),
⁴LMCPA - Maubeuge (Belgique).

Dans le cadre d'une application biomédicale d'un matériau, la maîtrise de l'intégralité du procédé de fabrication est souhaitable. C'est pourquoi notre étude porte sur la synthèse des poudres phosphocalciques et leur mise en forme. Trois méthodes de mise en forme (*slip / replica casting*, *freeze casting* et technique additive) ont ainsi été mises au point afin d'étudier l'aptitude de ces techniques à la réalisation de structures spécifiques.

La synthèse des poudres d'hydroxyapatite (HA) et de phosphate tricalcique β (TCP) a été réalisée par précipitation d'une solution de phosphate d'ammonium dans une solution de nitrate de calcium. Pour ces synthèses, la solution contenant les phosphates est ajoutée goutte à goutte à la solution de calcium dont le pH est contrôlé. Après maturation, les précipités apatitiques sont filtrés sans rinçage puis séchés, calcinés, broyés et mis en forme. Le *slip casting* consiste à imprégner, par une barbotine d'HA ou de TCP, un édifice de billes polymériques soudées entre elles par chimie-formage. Lors du déliantage, l'élimination de ces billes génère une macro porosité interconnectée. Le *freeze casting*, par *ice templating*, consiste à congeler une barbotine dans un gradient de température. Au cours de la progression du front de congélation, des cristaux de glace se forment au sein de la barbotine créant ainsi une structure anisotrope avec des pores de morphologie elliptique. La *technique additive* consiste à élaborer une pâte organique photo polymérisable à base de poudre de phosphate de calcium qui est déposée en couches d'épaisseur définie puis polymérisée de façon sélective par laser. La pâte non polymérisée est ensuite éliminée lors d'une étape de nettoyage. L'élimination des composés organiques se fait lors du déliantage.

L'ajustement des paramètres d'élaboration propres à chaque méthode permet une maîtrise plus ou moins bonne de la porosité des échantillons. Le *slip casting* permet un bon contrôle des interconnexions et des propriétés mécaniques homogènes. La structure anisotropique élaborée par *freeze casting* confère à la pièce des valeurs de résistance mécanique plus élevées.

Cependant les méthodes basées sur le moulage limitent grandement le niveau de complexité atteignable pour une pièce, ce qui n'est pas le cas pour les méthodes additives.

AF-09-741

Impact des polysilicates lamellaires échangés avec l'argent sur la santé

09 - Matériaux et santé

#AF-09-741

Z.A. Kebir Medjhoua, M. Sassi, M. Kacem, A. Bengueddach.

Université - Oran (Algérie).

Durant ces dernières années, la synthèse de matériaux avec une activité antibactérienne a apporté un grand intérêt pour des chercheurs [1] en raison du souci mondial concernant la santé publique. Appartenant à la famille des phyllosilicates; les argiles et les polysilicates lamellaire telle que la kenyaite sont généralement les matériaux les plus utilisées dans la préparation des matériaux composites antibactériens. En effet, les cations de compensation présents dans l'espace interfoliaire peuvent être échangés par des ions pouvant générer une activité antibactérienne. Ceci a pour résultat une famille de matériaux composites antibactériens.

Mon travail s'articule autour des points suivants :

- Synthèse et caractérisation au laboratoire de matériaux de type kenyaite et zéolithe Y.
- Utilisation du matériau pour piéger le métal lourd tel que l'argent.
- Les différents matériaux obtenus seront caractérisés par diffraction de rayons X et par spectroscopie infrarouge (FTIR).
- Tester les matériaux échangés obtenus comme agents antibactériens.

Dans ce travail, nous avons montré que des matériaux siliciques lamellaires (kenyaite) ou alumino-siliciques (zéolithe Y) échangés avec le métal lourd comme : l'argent, présente une activité antibactérienne. Ce qui ouvre la voie à l'utilisation de ces matériaux dans les domaines de la santé, de l'agriculture, l'environnement et la catalyse.

[1] :S. Z. Tan et al. Chinese Chemical Letters. 18, (2007), 85-88

AF-09-761

Réalisation d'un dossier technique pour un dispositif médical implantable et résorbable en phosphate de calcium en vue d'un transfert de technologie

09 - Matériaux et santé

#AF-09-761

S. Chamary ¹, J.C. Hornez ¹, M. Descamps ¹, L. Boilet ², X. Buttol ², F. Cambier ², G. Nolens ³, J. Halleux ³, C. Pelegris ⁴, A. Leriche ¹.

¹LMCPA - Maubeuge (France), ²BCRC - Mons (Belgique), ³SIRRIS - Liège (Belgique),
⁴UPJV - Saint Quentin (France).

La mise sur le marché des dispositifs médicaux en Europe nécessite le respect des directives imposées par l'Union Européenne. Cela implique, pour le fabricant, l'élaboration d'un dossier technique. Ce dernier attestera du respect de ces directives, imposant ainsi au fabricant d'apporter les preuves de l'innocuité et des performances de son dispositif médical. Ce document est destiné à un organisme de contrôle et d'évaluation choisi par le fabricant : l'organisme notifié. Le contenu et la sévérité de l'évaluation du dossier technique est tributaire des risques inhérents à l'utilisation du dispositif médical. Cette communication vise à présenter le cheminement de l'élaboration d'un dossier technique pour un substitut osseux implantable et résorbable.

L'élaboration de ce dossier technique s'est fait dans le cadre d'une collaboration transfrontalière Franco-belge soutenue par le programme INTERREG IV et dénommée PRISTIMED. Les partenaires sont les suivants : l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis et l'Université de Picardie Jules Verne du côté français et le Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique et le Sirris du côté belge. Suite à une précédente collaboration lors de laquelle un procédé de fabrication d'un substitut osseux a été mis au point, il a été décidé de réunir les éléments qui permettent et facilitent un transfert de technologie. Les différents partenaires ont optimisé un procédé de fabrication de poudres phosphocalciques (Phosphate tricalcique beta et hydroxyapatite) de haute qualité et une méthode de mise en forme de ces poudres par prototypage rapide. Le but de ce projet est donc de proposer un produit, son procédé de fabrication ainsi que les éléments qui faciliteront sa mise sur le marché. Les actions menées permettront d'illustrer comment les compétences des partenaires peuvent répondre aux besoins d'un marché bien spécifique et de créer une expertise nouvelle dans le domaine du transfert de technologie.

CM-09-780

Revêtements d'apatite biomimétique nanocristalline carbonatée par Cold Spray : application aux implants médicaux

09 - Matériaux et santé

#CM-09-780

E. Kergourlay ¹, D. Grossin ¹, C. Rey ¹, G. Bertrand ¹, J.M. Guilemany ², S. Dosta ², N. Cinca ².

¹CIRIMAT - Toulouse (France), ²CPT - Barcelone (Espagne).

L'hydroxyapatite (HA ou HAP) est actuellement l'apatite la plus utilisée dans l'industrie pour l'obtention de revêtements sur prothèses orthopédiques. Par son caractère ostéoconducteur, elle favorise la croissance osseuse, créant ainsi une liaison entre l'os et l'implant, et contribue à l'adhésion et la prolifération des cellules osseuses. Diverses méthodes de dépôt, telles que la méthode sol-gel, l'électrodéposition, la projection par flamme supersonique (HVOF) et la projection plasma (APS, VPS) ont été étudiées. Parmi ces techniques, la projection plasma a prouvé sa facilité à revêtir rapidement des prothèses et est ainsi, à l'heure actuelle, le procédé le plus utilisé en industrie.

Selon certains auteurs, la projection plasma présenterait toutefois quelques limitations dues à la température du procédé : contraintes résiduelles, décomposition de l'HAP en plusieurs phases: phosphate tricalcique (TCP), phosphate tétracalcique (TTCP), oxyde de calcium (CaO) ou amorphe (ACP), seraient à l'origine de décèlements de prothèses [1].

La projection à froid plus connue sous le nom « cold spray », présenterait l'avantage, par rapport aux autres procédés de projection et notamment la projection plasma, d'utiliser un jet gazeux supersonique sans fusion des particules. Ce procédé, relativement nouveau, est encore peu étudié pour la projection d'oxydes, en particulier celle d'HA [2].

Une apatite biomimétique nanocristalline carbonatée (ABNc), plus proche en composition de l'apatite présente dans les os, a été choisie pour cette étude. Elle présente, en effet, par rapport à l'HA, l'avantage d'avoir en surface des cristaux une couche hydratée possédant des ions labiles qui exacerbe les propriétés d'ostéointégration des matériaux [3].

Des dépôts d'apatite nanocristalline biomimétique carbonatée ont pour la première fois été obtenus grâce à un nouveau procédé de projection à basse température: le LPCS (Low Pressure Cold Spray). Ces dépôts, caractérisés par FTIR, Raman, DRX et MEB, ont révélés une forte similitude physico-chimique par rapport à la poudre d'apatite utilisée. Ce procédé peut

ainsi produire des revêtements biomimétiques ayant le potentiel d'améliorer l'intégration des implants.

[1] Heimann R.B., Surface & Coatings Technology 201 (2006), 2012-2019

[2] Lee J.H. et al., Acta Biomateriala 9 (2013), 6177-6187

[3] Rey C. et al, Materials Science and Engineering C27 (2007), 198-205

CM-09-800

Influence de la technique d'homogénéisation sur les propriétés physico-chimiques d'un complexe polyélectrolytique

09 - Matériaux et santé

#CM-09-800

M. Castel ¹, A.M. Sautereau ², D. Thiveaud ³, N. Carrere ⁴, A. Tourrette ².

¹CIRIMAT / INSERM - UPS - Toulouse (France), ²CIRIMAT - UPS - Toulouse (France), ³Service de gestion des DM - CHUT - Toulouse (France), ⁴Service de chirurgie digestive / INSERM - CHUT - Toulouse (France).

Les pancréatectomies sont indiquées notamment dans le cas de tumeurs pancréatiques. Or cette chirurgie peut se compliquer de fistules pancréatiques (FP) qui engagent le pronostic vital dans 20% des cas. A ce jour aucun dispositif médical n'est disponible pour prévenir l'apparition des FP. Cette étude porte sur la mise au point d'un biomatériau à base de biopolymères présentant des propriétés physico-chimiques intéressantes pour répondre à cette problématique (biocompatibilité, résistance aux enzymes pancréatiques, propriétés d'absorption).

Le chitosane (CHI) et l'alginate (ALG) sont des polymères naturels qui, mis en association, forment spontanément un complexe polyelectrolytique (PEC) de charges opposées dont la combinaison des propriétés pourrait convenir pour cette application. L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence des techniques d'homogénéisation de films ALG/CHI sur leurs propriétés physico-chimiques. Pour ce faire, deux techniques d'homogénéisation ont été comparées : agitation mécanique sous vide (ST) ou agitation par haute turbulence (UT).

Les films obtenus ont été caractérisés par des tests de traction et des cinétiques de gonflement et de dégradation in vitro ont été conduites dans un milieu mimant les conditions péri-pancréatiques. Les films homogénéisés par UT présentent les meilleures propriétés mécaniques et se dégradent moins rapidement que les films homogénéisés par ST. Cependant, la technique d'homogénéisation n'influe pas sur les propriétés de gonflement des films.

La biocompatibilité de ces films, homogénéisés selon les deux techniques, a été étudiée via des études de biologie cellulaire sur la lignée BXPC3. L'adhésion cellulaire sur ces films a été mise en relation avec l'étude des propriétés de surface des films, caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), microscope à force atomique (AFM) et spectrométrie

photoélectronique X (XPS). Les films homogénéisés par ST présentent une forte rugosité et une microstructure de surface formée d'agglomérats blancs correspondant à l'alginate, tandis que les films homogénéisés par UT présentent une surface lisse et homogène avec un réseau de fibrilles régulières.

Les premiers résultats valident l'utilisation possible de ces films dans la prévention des FP après pancréatectomies.

AF-09-804

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA POROSITE SUR LE COMPORTEMENT LECTROCHIMIQUE DE L'ALLIAGE TINI DESTINE AU DOMAINE BIOMEDICAL

09 - Matériaux et santé

#AF-09-804

H. Chadli ¹, S. Meddah ², H. Rezzag ².

¹Ecole Nationale Supérieure Des Mines et de la Metallurgies - Annaba (Algérie),

²laboratoire metallurgie et génie des matériaux - Annaba (Algérie).

Les alliages de Ti-Ni poreux sont également des matériaux d'implants prometteurs grâce à leur biocompatibilité et leur comportement mécanique très similaire à celui de l'os humain. La porosité ouverte couplée aux propriétés pseudo-élastiques de l'alliage à mémoire de forme permet de diminuer la résistance à la déformation en adaptant le module de Young [1,2]. La grande disparité de résistance entre l'implant et l'os environnant peut conduire à des concentrations de contraintes, puis finalement au descellement de l'implant. L'ajustement de la porosité du matériau facilite la migration des cellules et la liaison de celles-ci avec l'implant. Plusieurs techniques ont été utilisées pour la production de pièces poreuses en TiNi tel que le pressage isostatique à chaud, le procédé MIM, et le frittage en phase solide selon lequel nous avons élaboré nos échantillons. Nous avons choisi comme procédé d'élaboration le frittage, qui est un procédé de mise en forme à partir de poudres. au cours duquel elles s'agglomèrent pour former une pièce dense et solide [3]. Le Choix de ce procédé de frittage réactif est basé sur l'avantage économique de combiner en une seule étape la synthèse et la densification du matériau. Ce mécanisme est lié à l'interdiffusion des constituants du mélange. Après l'implantation et en raison des interactions physico-chimiques entre la surface du biomatériau et le liquide physiologique principalement les ions de phosphates. Il est donc nécessaire de contrôler son comportement électrochimique en milieu aqueux. Bien qu'il soit difficile de simuler de façon réaliste l'environnement biologique dans lequel le biomatériau sera utilisé, l'évaluation in vitro de la corrosion demeure le seul moyen de fournir une estimation raisonnable du comportement électrochimique de cet alliage [4].

Les résultats des investigations ont montré que notre alliage possède une certaine porosité ouverte. Ceci assure une bonne adhérence des tissus avec le matériau. L'identification des phases par DRX et microscopie électronique à balayage confirme la présence de la phase TiNi. Les essais électrochimiques dans une solution PBS, simulant le sérum sanguin, ont montré que notre alliage présente un caractère passif, grâce à la formation d'oxydes de type TiO₂ à la

surface. L'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique indique que la couche d'oxyde est stable, et qu'elle est de l'ordre de 14 ± 17 nm.

AF-09-833

Elaboration et caractérisation électrochimique d'un nouveau biomatériau a base CoCrMo

09 - Matériaux et santé

#AF-09-833

H. Rezzag, H. Chadli, L. Kahloul, S. Meddah.

laboratoire de métallurgie et génie des matériaux - Annaba (Algérie).

~Les biomatériaux, dont les alliages métalliques comme l'acier inoxydable 316L, l'alliage de titane Ti-6Al-4V ou l'alliage Co-Cr-Mo, sont utilisés pour fabriquer des implants orthopédiques [1]. Le fait d'insérer ces alliages dans le corps humain induit des interactions physico-chimiques entre la surface du métal et le liquide physiologique contenant des biomolécules. Les alliages à base de cobalt sont largement utilisés pour la fabrication de divers dispositifs soit implantés dans le corps par la chirurgie (leurs applications y compris la hanche les plaques de prothèse du genou et des vis pour ostéosynthèse), ou des structures de base pour les valves cardiaques [2], ou de la prothèse, avec les différentes applications en médecine dentaire [2]. Dans cette étude, l'alliage Co-Cr-Mo a été choisi. Cet alliage a une résistance élevée vis-à-vis de la corrosion sous contrainte [3]. Le frottement des matériaux constituant les implants orthopédiques dans un milieu corrosif, est un des paramètres clés à étudier dans le but de prolonger leur durée de vie [4]. Le Co-Cr a fait l'objet de nombreuses investigations pour caractériser son comportement tribologique [5]. Dans le but de développer de nouveaux biomatériaux à base Cobalt-Chrome-molybdène couramment utilisé en orthopédie élaborer par deux méthodes différentes : frittage et fusion. Afin de mettre en évidence l'influence de la composition chimique (effet de titane) sur le comportement électrochimique de l'alliage. Le comportement électrochimique in vitro de l'alliage CoCrMo a été étudié dans une solution physiologique simulé (solution de Ringer) en utilisant des méthodes de mesure électrochimiques par polarisations (statique et dynamique) et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). La passivation de l'ensemble des échantillons a eu lieu spontanément au potentiel de circuit ouvert (ocp). La composition des couches d'oxyde en fonction des composants de la solution et le potentiel appliqué est examinée. Les propriétés électrochimiques des électrodes passivées spontanément au potentiel de circuit ouvert ont été étudiées par EIS. La résistance de polarisation (R_p) et la capacité de l'électrode ont été déterminées.

AF-09-835

NOUVELLE GELATINE ARTIFICIELLE INJECTABLE POUR L'ADMINISTRATION PROLONGEE ET CONTROLEE LOCOREGIONALE D'AGENTS BIOACTIFS EN THERAPIE ANTICANCEREUSE

09 - Matériaux et santé

#AF-09-835

M. Boustta ¹, P.E. Colombo ², S. Pujol ², S. Lenglet ¹, M. Vert ¹.

¹IBMM - Montpellier (France), ²icm - Montpellier (France).

La délivrance prolongée de principes actifs à l'aide de systèmes polymères (implants, microparticules, nanoparticules, micelles, ...) fait l'objet de brevets et publications depuis de nombreuses années, que ce soit pour des administrations systémiques ou locorégionales.

Le poly (N-acryloyl glycinamide), ou PNAGA, est un polymère artificiel neutre, inconnu des milieux vivants ; en milieu aqueux, il conduit à une solution (sol) ou un hydrogel (gel) selon la température. Cette transition est réversible, et sa température dépend de divers facteurs (masse molaire, distribution des masses molaires, concentration, salinité etc.). Ces facteurs ont été combinés pour ajuster la température de transition à une valeur légèrement supérieure à la température du corps, pour le respect des tissus vivants. L'injection de la forme sol se fait avec une seringue. Au contact des tissus locaux, la solution gélifie. La simplicité du procédé est exploitable pour gérer et administrer des médicaments neutres ou ioniques et, en particulier, ceux qui sont solubles dans les milieux aqueux. La souplesse du procédé a été illustrée par des formulations avec l'acétate de cobalt, des polymères de faible masse molaire (MW ~ 2000g / mol), de l'albumine, et des colorants tels la tartrazine et le bleu de méthylène. Ces composés modèle ont été capables de diffuser dans un milieu isotonique tamponné (pH =7,4) à 37°C. Tous les profils de libération sont typiques d'une diffusion contrôlée, presque sans « burst effect», avec un épuisement total du gel en 2 à 3 semaines. La libération d'une formulation de bleu de méthylène in vivo a été vérifiée par injection dans la cavité péritonéale de souris, où la libération du colorant a été contrôlée visuellement par des colorations de tissus et d'organes. Une solution comparable de colorant sans polymère a également été injectée et utilisée comme témoin. La coloration est apparue rapidement dans les tissus et les organes, et était toujours détectable 52 heures après l'injection du gel, alors qu'elle avait disparu 24h après dans le cas de la solution témoin.

AF-09-850

Contrôle de l'activité biologique de nanotubes de carbone par une fonctionnalisation acide : effet Janus sur la réponse cellulaire in vitro

09 - Matériaux et santé

#AF-09-850

A. Figarol ¹, J. Pourchez ¹, D. Boudard ², V. Forest ¹, J.M. Tulliani ³, J.P. Lecompte ⁴, M. Cottier ⁵, D. Bernache-Assollant ⁶, P. Grosseau ⁶.

¹Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne - Saint-Etienne (France),

²Université Jean Monnet - Saint-Etienne (France), ³Politecnico di Torino - Turin (Italie),

⁴Université de Limoges - Limoges (France), ⁵Université Jean Monnet - Saint Etienne (France), ⁶Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne - Saint Etienne (France).

Les propriétés exceptionnelles des nanotubes de carbone (NTC) promettent de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que les matériaux composites, la microélectronique ou la biomédecine. La fonctionnalisation acide a été présentée comme un traitement de surface relativement facile à mettre en place afin de réduire l'hydrophobicité et la biopersistance des NTC. Néanmoins, son impact sur la réponse cellulaire reste mal compris et les nombreuses disparités entre les études rendent difficile l'interprétation des données.

Ce travail a pour objectif de fournir une analyse détaillée des effets d'une fonctionnalisation acide de NTC sur l'activité cellulaire de macrophage. L'impact de (1) la purification des impuretés catalytiques et de (2) la présence de groupements acides de surface ont été discriminés. Après fonctionnalisation acide par HNO₃ et H₂SO₄, un traitement thermique a été réalisé afin de désorber les groupements de surface. Les propriétés physico-chimiques des NTC ont été caractérisées le plus exhaustivement possible, puis leur toxicité a été évaluée sur des macrophages murins RAW 264.7.

Les résultats ont démontré (1) une baisse due à la purification des NTC de la réponse pro-inflammatoire, du stress oxydant et dans une moindre mesure de la cytotoxicité, et (2) une augmentation de la réponse pro-inflammatoire due aux groupements acides fonctionnalisés. Cette étude souligne la nécessité de bien examiner la balance risque-bénéfice d'une telle fonctionnalisation acide en considérant notamment l'état primaire de purification des NTC.

AF-09-869

Formulation de nanovecteurs de quercétine et détermination *in vitro* de l'activité antioxydante

09 - Matériaux et santé

#AF-09-869

T. Hatahet, M. Beauvais, M. Morille, A. Aubert-Pouessel, J.M. Devoisselle, C. Tourne-Peteilh, C. Dorandeu, S. Begu.

UMR 5253 - Montpellier (France).

La quercétine est un antioxydant de la famille des flavonoïdes qui possède de nombreuses activités physiologiques dont la capacité à coupler les radicaux libres, réduire la peroxydation des lipides et un effet anti-UV protecteur. Toutefois, sa faible hydrophilie réduit sa biodisponibilité par voie orale et aucune pénétration cutanée n'est observée [1]. Dans cette étude, nous essayons d'améliorer la pénétration cutanée de la quercétine en la formulant dans des nanocapsules et des liposomes.

Les nanocapsules de quercétine (Que-LNC) sont préparées à partir de la méthode d'inversion de phase [2] adaptée afin d'augmenter le taux de chargement. Afin d'améliorer la solubilité de la Que, du Cremophor EL[®] et de l'éthanol sont ajoutés à la formulation des LNC composée de Solutol[®], Labrafac[®], Lipoid[®]. Pour les liposomes (Que-Lipo), deux méthodes ont été comparées : hydratation du film sec de Bangham [3] et injection d'éthanol [4]. Les formulations de Que-LNC et Que-Lipo ont été caractérisées en termes de distribution de taille (polydispersité) et de potentiel zéta (Malvern nano ZS UK). Leur efficacité d'encapsulation et le taux de chargement ont été déterminés par HPLC (LC 2010 HT SHIMADZU Japan) et en spectrométrie UV/visible (Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer). Enfin, l'activité antioxydante de la Que après formulation a été mesurée *in vitro* notamment à l'aide du test au DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl). Dans le cas des nanocapsules lipidiques Que-LNC, la Que a été encapsulée avec un taux d'encapsulation de $95,4 \pm 5,4\%$ et un taux de chargement de $5,9 \pm 0,1\%$ dans la phase huileuse (Que-Labrafac w/w). Les Que-LNC présentent une bonne stabilité à 4, 25, et 37°C pendant 28 jours. Le test au DPPH sur les formulations de Que-LNC a montré une activité de $89,6 \pm 4,5\%$ de la quercétine encapsulée. Les Que-Lipo préparés par la méthode de Bangham montrent un taux d'encapsulation de $14,1 \pm 5,2\%$ et une activité antioxydante de $63,6 \pm 5,4\%$. En se référant au témoin, aucune perte d'efficacité liée à la formulation n'a donc été observée. Cette étude tend à déterminer la formulation de Que la plus appropriée afin d'optimiser sa pénétration cutanée pour des applications cosmétiques dans le domaine de la protection cutanée.

[1] F. Bonina, International Journal of Pharmaceutics, 145 (1996) 87, [2] B. Heurtault, Pharm. Research, 19 (2002) 875, [3] A.D. Bangham, Journal of Molecular Biology, 13 (1965) 253, [4] D. Liu , Journal of Photochemistry and Photobiology, 127 (2013) 8.

CM-09-885

Matériaux pour la libération contrôlée de Principes Actifs sous forme de Liquides Ioniques

09 - Matériaux et santé

#CM-09-885

C. Tourné-Péteilh ¹, C. Jouannin ², T. Sharkawi ¹, A. Vioux ², J.M. Devoisselle ¹, L. Viau ³.

¹ICGM-MACS - Montpellier (France), ²ICGM-CMOS - Montpellier (France), ³UTINAM-UMR CNRS 6213 - Besançon (France).

La maîtrise de la biodisponibilité des Principes Actifs (PAs) peu à très peu solubles en milieu aqueux, est un enjeu majeur de l'industrie pharmaceutique. Elle repose pour une grande part sur la maîtrise de l'état physique du PA, qui doit permettre l'augmentation de la solubilité, l'amélioration de la stabilité et le contrôle de son polymorphisme. Une méthode permettant de s'affranchir de ces difficultés consiste en l'utilisation de PAs sous forme de sels organiques. De récentes publications considèrent ces sels de PAs comme la troisième génération de Liquides Ioniques et ouvrent ainsi un champ d'application beaucoup plus large à cette classe moléculaire.

Les objectifs de ces travaux étaient de synthétiser des matériaux nanostructurés par l'encapsulation de principes actifs sous forme de LIs, et permettant une libération contrôlée du PAs. Ces matériaux sont obtenus sur la base des propriétés intrinsèques de ces LIs qui sont à la fois tensioactifs, porogènes, plastifiants ou solvants, et participent ainsi à la texturation des matériaux. Deux voies d'immobilisation des LI ont été explorées, d'une part, dans des matériaux inorganiques siliciques par voie sol gel, et d'autre part, dans des matériaux organiques à base d'acides polylactiques, biocompatibles et biodégradables.

Une attention particulière a été portée sur 1) l'étude des propriétés tensioactives et des comportements auto-agrégatifs des LIs dans l'eau ^{1,2} et, à 2) la caractérisation des interactions mises en jeu au sein des matériaux, en relation avec les mécanismes de libération des principes actifs. ^{3,4}

Les méthodes d'encapsulation peuvent ainsi être simplifiées grâce aux LIs qui participent à la réactivité des systèmes et à la texturation des matériaux, et permettant d'envisager la réduction de l'usage d'autres solvants organiques.

1. Tourné-Péteilh C., Devoisselle J.-M., Vioux A., Judeinstein P., In M., Viau L. (2011). *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, 15523-15529.
2. Tourne-Peteilh C., Coasne B., In M., Brevet D., Devoisselle J.-M., Vioux A. and Viau L., *Langmuir* (2014) 10.1021/la404166y.
3. Viau L., Tourné-Péteilh C., Devoisselle J.-M. & Vioux A. (2010). *Chemical Communications* 46, 228-230.
4. Jouannin C., Tourné-Péteilh C., Darcos V., Sharkawi T., Devoisselle J.-M., Gaveau P., Dieudonné P., Vioux A. and Viau L., *J. Mater. Chem. B*, (2014) 10.1039/C4TB00264D.

CM-09-900

Ingénierie d'un nouveau nanobiohybride pour la régénération tissulaire à base de nanorubans de titanates

09 - Matériaux et santé

#CM-09-900

V. Bellat ¹, R. Chassagnon ¹, M. Moreau ², V. Bérard ¹, F. Denat ², D. Vandroux ³, N. Millot ¹.

¹ICB UMR 6303 - Dijon (France), ²ICMUB UMR 6302 - Dijon (France), ³NVH Medicinal - Dijon (France).

In the present work, an hydrothermal treatment of TiO₂ precursors in strongly basic conditions has been performed to synthesize titanate nanoribbons (TiONrs). Then, their morphological, structural and chemical features were defined using different techniques such as TEM, SEM, XRD, Raman spectroscopy, BET and XPS. The study of the impact of different reaction parameters allowed to propose a multi-staged mechanism of the formation of TiONrs. Moreover, for the first time, a fine characterization by means of different TEM approaches enabled to determine their thickness and the integrity study of TiONrs has revealed that their structure is an assembly of smaller ribbons juxtaposed leading to superstructures. Subsequently, TiONrs were functionalized by different lab-made heterobifunctional PEG. Those polymers present at one of their extremities silane groups, known to covalently bind with hydroxyl groups present on the TiONr surface and at the other extremities, maleimide groups being able to couple with cystein contained in the amino acid sequence of numerous biological molecules. Some collagen type peptides containing cellular recognition sites were grafted onto those extremities. The so-formed nanobiohybrid permit cellular adhesion [2]. TiONrs cytotoxicity was determined by MTT assays performed on two cell populations, fibroblasts and cardiomyocytes and their aggregating power was evaluated by platelet aggregation tests on human blood. Finally, the new nanobiohybrid was formulated in the form of sodium alginate hydrogel known to keep a high humidity rate within wound and permitting a direct application on damaged tissues. To confirm the interest of this galenic form, initial in vivo assays were realized.

[1] A. L. Papa, N. Millot, et al., J. Phys. Chem. C 113, 12682 (2009)

[2] V. Bellat, D. Vandroux and N. Millot, Patent FR1260998 FA774099

CM-09-927

AnastomoSEAL – Patch biopolymérique pour le traitement d’anastomoses colorectales

09 - Matériaux et santé

#CM-09-927

S. Paoletti ¹, N. Bouvy ², L. Stucchi ³, M.P. Foulc ⁴, L. Perge ⁴, M. Dornish ⁵, W. Fediuk ⁶.

¹University of Trieste - Trieste (Italie), ²University of Maastricht - Maastricht (Pays-bas), ³SIGEA - Trieste (Italie), ⁴RESCOLL - Pessac (France), ⁵FMC - Sandvika (Norvège), ⁶IMPULS - Gdansk (Pologne).

Le cancer du côlon-rectum se situe au deuxième rang des cancers les plus fréquents (environ 13 % des cas en 2012). La majorité des nouveaux cas surviennent chez les personnes âgées de 50 ans et plus. D’après les estimations en Europe, le nombre de cancers colorectaux diagnostiqués en 2012 est d’environ 447 000 et le nombre de décès est de 215 000. La chirurgie est le traitement principal du cancer du côlon. Elle consiste à enlever la portion du côlon atteinte par la tumeur et le réseau de ganglions correspondant. La principale complication post opératoire (jusqu’à 21% des cas), redoutée car grave voire mortelle dans 40 % des cas, est la fuite anastomotique. Elle survient quand une régénération rapide et efficace de l’organe ne se produit pas. Son incidence dépend du segment du côlon impliqué et du type d’opération effectuée. À l’heure actuelle, aucun traitement et/ou médicament efficaces pour prévenir l’apparition de fuite anastomotique n’est encore disponible.

Ce projet répond à un besoin clinique évident de prévention des fuites d’anastomose dues à la résection d’une tumeur à la suite d’un cancer colorectal. L’objectif est de développer un patch à partir de biomatériau résorbable capable de renforcer la zone suturée tout en assurant une étanchéité sûre pendant la période critique de cicatrisation des tissus sans provoquer de réactions secondaires et de faciliter la régénération des tissus. Le patch est fabriqué à partir de polysaccharides naturels biorésorbables. Il est destiné à être utilisé à la fin de la procédure chirurgicale et est placé autour de la résection du colon nouvellement formée. Le patch est conçu pour favoriser la régénération des tissus, sceller la partie extérieure de l’intestin et augmenter l’intégrité structurelle précoce et ainsi limiter les fuites.

Le développement de ce produit est réalisé dans le cadre du projet AnastomoSEAL. Il s’agit d’un projet collaboratif démarré en mai 2012 et financé par la Commission européenne au titre du 7ème programme cadre (Projet FP7 : 280929). Le Consortium est composé de 6 partenaires: 2 universités (Université de Trieste - Italie, Université de Maastricht - Pays-Bas), 3

PME (Rescoll - France, Sigea - Italie, IMPULS - Pologne) ; et une grande entreprise (FMC BioPolymer - Norvège).

RESCOLL, impliqué dans le développement des matériaux aux propriétés adhésives et la mise au point des méthodes d'essais in vitro, présentera un état des lieux sur les avancées technologiques dans le cadre de ce projet.

AF-09-947

Etude structurale de phases denses de gélatine.

09 - Matériaux et santé

#AF-09-947

F. Portier, G. Mosser, G. Laurent.

Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, Collège de France, UMR 7574, Chimie de la Matière Condensée de Paris - Paris (France).

De part sa structure particulière en triple hélice super enroulée, le collagène de type I est considérée comme un bâtonnet semi-rigide. Cette anisotropie et cette rigidité confèrent à cette protéine des propriétés de cristal liquide lyotrope. L'exploitation de ces propriétés permet la synthèse de matrices mimant les organisations hiérarchiques des tissus conjonctifs in vivo (cornée, tendon, etc). Toutefois, l'utilisation industrielle de cette protéine dans le domaine biomédical pose des problèmes quant à sa production en masse (stérilité/intégrité/coût). En effet, le collagène peut facilement être dénaturé en gélatine, une molécule beaucoup moins rigide, pouvant localement former des triples hélices induisant ainsi une gélification.

Nos récentes études ont montré que la gélatine est également une molécule mésogène. En effet, à l'aide de multiples techniques (TEM, microscopie polarisée), nous avons mis en évidence la formation de phases cristallines liquides (essentiellement nématique) au sein de solutions concentrées de gélatine (type A). De plus, des expériences de RMN en phase solide nous ont aussi permis de mettre en évidence des différences structurales dépendantes du mode de concentration utilisé pour préparer les phases denses.

Ces premiers résultats sont encourageants dans une optique de synthèse à grande échelle de matériaux biomimétiques. En confrontant nos résultats de RMN à ceux obtenus pour des phases denses de collagène [1], nous espérons également apporter des réponses quant aux processus de vieillissement observés au sein de gels de gélatine.

[1] : Paulo De Sa Peixoto, Guillaume Laurent, Thierry Azaïs, Gervaise Mosser, J. Biol. Chem. 2013, 288:7528-7535

CM-09-951

Développement matériaux ostéoinducteurs : Silanisation de biocéramiques phosphocalciques

09 - Matériaux et santé

#CM-09-951

Z. Hjezi, E. Poli, E. Laborde, S. Degot, E. Champion, C. Damia.

SPCTS - Limoges (France).

En raison de sa composition chimique et de sa structure proches de la phase minérale osseuse¹, l'hydroxyapatite (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) est biocompatible et ostéoconductrice². Il a été montré que le silicium jouait un rôle important dans la solidité, la formation et la calcification des tissus osseux^{3,4}, ce qui a conduit au développement actuel des hydroxyapatites silicatées (SixHA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$)⁵. Cependant, les biocéramiques en HA ou en SixHA ne peuvent induire la formation de tissus osseux dans un site extra-osseux. Leur fonctionnalisation de surface par des molécules biologiquement actives (peptides, protéines) pourrait les rendre ostéoinductrices et ainsi étendre leur utilisation aux grandes pertes osseuses. Nous proposons de greffer de telles biomolécules de façon covalente via des organosilanes afin de contrôler leur densité de greffage et de préserver leur activité biologique.

Les travaux présentés ici montrent l'influence de la présence du silicium dans la structure apatite et de la fonctionnalité des organosilanes (i.e. nombre de groupements hydrolysables) sur la réaction de silanisation. Deux substrats (HA et SiO_2 ,4HA) et trois silanes présentant des fonctionnalités différentes ont été étudiés. Les réactions de silanisation ont été conduites en conditions anhydres afin de favoriser l'hétérocondensation des silanes au détriment de leur homocondensation. Les céramiques greffées ont été étudiées par analyse thermogravimétrique couplée à de la spectrométrie de la masse (TG-SM), par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et Raman et par microscopie à force atomique. L'ensemble des résultats a confirmé un greffage covalent des organosilanes à la surface, quelle que soit la nature du substrat et la fonctionnalité de l'organosilane. La présence de silicium au sein du substrat influence le mode du greffage des organosilanes (i.e. le nombre de groupements hydrolysables impliqués dans le processus de greffage) et la répartition des silanes à la surface des substrats.

1. Elliott JC. Amsterdam: Elsevier Science 1994

2. Jarcho M. Clinical Orthopaedics and Related Research 1981;157:259-278

3. Carlisle EM. Science 1970;167:279-280

4. Carlisle EM. Science 1972;178:619-621

5. Silva HM et al. . Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 2010;75:349-355

CM-09-954

Développements de nanoparticules multifonctionnelles pour la Nanomédecine

09 - Matériaux et santé

#CM-09-954

S. Mornet ¹, L. Adumeau ¹, E. Duguet ¹, G. Goglio ¹, O. Sandre ², F. Couillaud ³, G. Clofent-Sanchez ³.

¹ICMCB-CNRS, Université de Bordeaux, F-33600, Pessac, France - Pessac (France),

²LCPO, UMR 5629 CNRS / Université de Bordeaux, Talence, France - Pessac (France),

³RMSB, UMR 5536 CNRS / Université de Bordeaux, Bordeaux, France - Pessac (France).

Les récentes avancées dans les nanotechnologies offrent de nouvelles possibilités pour le développement de matériaux magnétiques en nanomédecine et en bio-imagerie. Parmi eux, les nanoparticules (Nps) magnétiques multifonctionnelles offrent de nombreuses possibilités d'imagerie par exemple en tant qu'agent de contraste en IRM et marqueur fluorescent, mais également d'utilisations comme outils de marquage cellulaire ou médiateurs d'hyperthermie pour des systèmes d'administration de médicaments thermostimulés. Cette conférence mettra l'accent sur les orientations actuelles de recherche sur les NPs magnétiques multifonctionnelles en biologie à travers deux grandes thématiques en nanomédecine :

1) L'imagerie moléculaire in vivo qui fait appel à la nano-bio ingénierie d'interface des nanoparticules multifonctionnelles. Du fait de leur taille du même ordre de grandeur de celle des entités biologiques, les nanoparticules permettent le marquage de biomolécules d'intérêt très utile par exemple pour valider un ciblage actif ou assurer le marquage spécifique de cellules dans le cadre d'applications diagnostiques ou thérapeutiques (cancer [1,2], régénération tissulaire [3], athérosclérose [4]).

2) La délivrance de médicaments : dans ce cadre, il s'agit de concevoir des nanoparticules magnétiques fonctionnalisées utilisées comme médiateur d'hyperthermie [5] pour des stratégies thérapeutiques innovantes telles que la délivrance déclenchée à distance par induction magnétique [6,7]. Les approches actuellement utilisées font intervenir des polymères thermosensibles (TLCST) ou des molécules possédant des températures de fusion proches de la température de délivrance du principe actif. Ces systèmes pourraient contribuer à accroître l'index thérapeutique des produits pharmaceutiques grâce à une pharmacocinétique et une biodistribution améliorées tout en diminuant les effets secondaires du traitement.

[1] F. Sonvico, et al. Bioconjugate Chemistry, 2005, 16, 1181

[2] A.-K. Bouzier-Sore, et al. NMR in Biomedicine, 2010, 23, 88

[3] C. Lalande, et al. European Cells and Materials, 2011, 21, 341

[4] M.-J. Jacobin-Valat, et al. NMR in Biomedicine, 2011, 24, 413

[5] R. Epherre, et al. J. Mater. Chem. 2011, 21, 4393

[6] S. Louguet, et al. Polym. Chem., 2012, 3, 1408

[7] J. Liu, et al. J. Mater. Chem B 2014, 2, 59

CM-09-957

Stabilisation de la phase tétragonale dans les composites alumine-zircone : compromis entre taille de grain et dopage

09 - Matériaux et santé

#CM-09-957

C. Rabache ¹, J.M. Kiat ², G. Bouchet ¹, N. Guiblin ², F. Porcher ³.

¹NANOE - Chilly-Mazarin (France), ²Laboratoire SPMS - Châtenay-Malabry (France),
³Laboratoire LLB - Saclay (France).

Les composites alumine-zircone sont des matériaux bien connus qui combinent les bonnes propriétés mécaniques de la zircone et la stabilité de l'alumine. Ils sont déjà utilisés dans de nombreux domaines de l'industrie (pièces d'usure, résistance au choc thermique, biomédicale pour les prothèses de hanche ou de genou). Pourtant la plupart des études concernant ces composites ont été réalisées sur des échantillons préparés en laboratoire et présentent des résultats très différents selon les conditions d'élaboration (précurseurs, broyage, mise en forme ou frittage). D'un point de vue fondamental, c'est un cas très intéressant où les bonnes propriétés mécaniques de la zircone résulte de la transformation de phase et la métastabilité de la zircone. En effet, les bonnes propriétés mécaniques des céramiques à base de zircone sont associées à la rétention de la phase tétragonale stable à haute température à température ambiante soit grâce à l'ajout d'oxydes comme l'oxyde d'yttrium soit en conservant la taille de grain inférieure à un seuil critique. Mais les conditions de stabilité des particules de zircone en phase tétragonale dans la matrice d'alumine sont complexes et plusieurs paramètres peuvent influencer les conditions de stabilité de la phase tétragonale : les macro- ou micro-contraintes, le dopage, la taille de grain, ou encore la présence de phase non souhaitée (monoclinique ou cubique).

Nous avons donc effectué une étude systématique des propriétés microstructurales (MEB), structurales (DRX), de la résistance au vieillissement et mécaniques de composites produits à une échelle industrielle par la société Nanoe. Expérimentalement, nous avons constaté que les paramètres cités précédemment avaient des effets opposés et que certains paramètres étaient nettement prédominant comparé aux autres. Notamment, la réduction de la taille de grain de la zircone dans les composites comparé aux composés monolithiques permet de stabiliser plus facilement la phase tétragonale et ce même en l'absence de dopage. Cela permet de réduire la quantité de dopant à ajouter à la zircone pour stabiliser la phase tétragonale tout en limitant le risque lié aux inhomogénéités dans la répartition du dopant qui peuvent entraîner une déstabilisation de la phase tétragonale. Les propriétés mécaniques et la résistance au

vieillessement des composites sont principalement influencées par les effets stabilisants de la taille de grain ainsi que la présence ou non de dopant.

CM-09-961

Libération prolongée de principes actifs à partir de copolymères greffés amphiphiles

09 - Matériaux et santé

#CM-09-961

L. Martellotto, S. Leprince, H. Van Den Berghe, J. Coudane.

IBMM, CNRS, Université Montpellier 1 - Montpellier (France).

Ce projet vise à concevoir de nouveaux copolymères amphiphiles biocompatibles avec une architecture contrôlée afin de former des nano-objets (micelles, nanoparticules,...) en milieu physiologique, utilisés comme systèmes de libération de principes actifs (antibiotiques, protéines, facteurs de croissance,...). [1,2] Dans ce domaine, les polyesters aliphatiques, tels que la poly(ϵ -caprolactone) (PCL), sont des candidats hydrophobes d'intérêt de par leur biodégradabilité, leur biocompatibilité et leur validation par la FDA. Les polysaccharides, tels que le dextrane, hydrophiles, sont eux aussi des polymères de choix puisqu'ils sont biocompatibles et entraînent la furtivité des nanosystèmes. [3]

Cependant, la plupart des copolymères greffés de ce type décrits dans la littérature présentent un squelette hydrophile et des chaînes latérales hydrophobes, du fait de l'absence de fonctionnalité sur le long des chaînes polyesters aliphatiques. Il y a une dizaine d'années, notre équipe a développé une méthode générale de fonctionnalisation de ces chaînes *via* une voie anionique. [4] Ceci a conduit à de nouvelles structures polyesters fonctionnalisés, parmi lesquelles la PCL propargylée. [5] Le projet consiste donc à concevoir de nouvelles architectures copolymères amphiphiles inverses avec un squelette polyester hydrophobe et des chaînes latérales hydrophiles. Pour cela, la modification chimique de dextrane hydrophile sur son extrémité réductrice par une fonction « cliquable » type azoture ou thiol a été réalisée. Ainsi, un couplage par chimie « clic » permet ensuite de greffer de façon covalente ces chaînes de dextrane à un squelette PCL propargylée dans des conditions douces non dégradantes pour les polymères. Des nanosystèmes peuvent ensuite être conçus par nanopréciipitation de ces nouvelles structures copolymères et être alors utilisés pour l'encapsulation d'un principe actif et l'étude *in vitro* de la cinétique de libération de ce dernier.

[1] Gref R. et al., *Macromol.* 35:9861-9867, 2002

[2] Freichels H. et al., *Biomac.* 13:760-768, 2012

[3] Owens D.E et al., *Int. J. Pharm.*, 307:93-102, 2006

[4] Ponsart S. et al., *Biomac.* 1:275-281, 2000

[5] El Habnoui S. et al., *Biomac.* 14:3626-3634, 2013

CM-09-977

DEVELOPPEMENT D'UN VECTEUR EN IMMUNOTHÉRAPIE AVEC LES CELLULES DENDRITIQUES : MICELLES DE COPOLYMÈRES À BLOCS DOUBLE-HYDROPHILES

09 - Matériaux et santé

#CM-09-977

A. Aubert-Pouessel ¹, R. Vicente ², N. Mebark ¹, C. Gérardin ³, J.M. Devoisselle ¹, C. Jorgensen ², P. Plence ², S. Bégu ³.

¹UMR 5253 - Montpellier (France), ²U844 - Montpellier (France), ³UMR5253 - Montpellier (France).

L'objectif de cette recherche consiste dans le développement de micelles de polymères polyioniques, vecteurs de molécules thérapeutiques en immunothérapie avec des cellules dendritiques (DCs). Les micelles sont préparées à partir de copolymère à blocs double-hydrophiles, l'acide polyméthacrylique-b-polyoxyde d'éthylène (PMAA-b-POE) et d'un polymère contre-ion. De taille nanométrique (30 à 60 nm) et de charge neutre, elles sont endocytées par les DCs sans modifier la physiologie des cellules. Elles peuvent encapsuler des molécules thérapeutiques selon une association tripartite originale en milieu aqueux et se désassembler à pH acide afin de permettre la libération du PA dans le milieu endosomal.

La propriété des copolymères à induire un échappement endosomal en fonction de leur masse molaire a été étudiée en utilisant deux modèles membranaires (liposomes et globules rouges). La complexation des copolymères de masses molaires différentes avec la poly-L-lysine (PLL) comme contre-ion a permis d'avoir des propriétés d'échappement endosomal contrôlées car en fonction de la stratégie thérapeutique envisagée, on choisira la masse molaire du copolymère. Leur application pour la vectorisation de peptide modèle (peptide OVA) dans les DCs a été réalisée. La capacité des micelles à encapsuler le peptide et à le libérer au niveau des compartiments endosomaux a été évaluée en spectrofluorimétrie et le trafic intracellulaire des micelles a été suivi par microscopie confocale. Enfin, l'efficacité de présentation du peptide formulé a été démontrée avec une amélioration de la présentation par les DCs comparé au peptide non formulé en utilisant les micelles composées de copolymères de masse molaire élevée (pas d'échappement endosomal).

La transfection des DCs avec des micelles de siRNA dirigés contre la protéine de surface CD86 a été enfin évaluée. Seules les micelles composées de copolymères de faible masse molaire ont permis la baisse de l'expression de la protéine CD86 à la surface des DCs. Afin d'optimiser

la capacité des micelles à encapsuler et transférer les DCs, leur formulation a été optimisée en remplaçant la PLL par un autre polycation la polyéthylène imine.
Les micelles polyioniques de copolymère PMAA-b-POE de masse moléculaire différente formulées avec un contre ion adapté apparaissent donc comme des vecteurs de molécules d'intérêt thérapeutique prometteurs pour les cellules en immunothérapie.

AF-09-987

ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ALLIAGE TiNi ELABORE DANS UNE SOLUTION SBF

09 - Matériaux et santé

#AF-09-987

H. Chadli ¹, L. Dekhil ², L. Kahloul ¹, H. Rezzag ¹.

¹Laboratoire de métallurgie et génie des matériaux - Annaba (Algérie), ²Laboratoire de mise en forme - Annaba (Algérie).

Toutes les restaurations et prothèses métalliques sont amenées à être exposées dans la cavité buccale à un environnement corrosif. Ce dernier est favorable à la biodégradation des métaux à cause de ses propriétés qui accélèrent le processus de corrosion. De plus, la grande population de bactéries et de champignons présents en bouche accélère la corrosion des appareillages orthodontiques [1]. Utilisé dans le traitement orthodontique conventionnel, l'alliage équiatomique TiNi est l'alliage orthodontique le plus utilisé du fait de ses propriétés biologiques et mécaniques. Etant dans un milieu électrolytique (salive) et biologique (bactérie), les alliages en TiNi utilisés en orthodontie sont sujets à la dégradation par les phénomènes de corrosion [2,3]. Bien que, l'intérêt de notre étude a pour but en premier lieu l'élaboration d'un implant dentaire (l'alliage TiNi) par la méthode HF sous atmosphère contrôlée et en second lieu l'étude du comportement électrochimique de cet alliage dans une solution SBF (la solution de Hank's) afin de juger de sa biocompatibilité. Le comportement électrochimique de l'alliage (NiTi) a été étudié en utilisant des méthodes de mesure électrochimiques classiques comprenant le suivi en fonction du temps du potentiel de corrosion, ainsi que les courbes potentiodynamiques. Les résultats de l'investigation ont montré que notre alliage présente une structure de type $\alpha+\beta$. Ce résultat est confirmé par le profil de microdureté établie le long du diamètre de l'échantillon. L'analyse par DRX montre une présence majoritaire de la phase TiNi, ainsi que des intermétalliques. Les résultats de l'étude électrochimique ont objectivé une résistance à la corrosion de l'alliage dans la solution SBF, Le potentiel libre de corrosion augmente avec le temps et se stabilise signant une passivation, grâce à la formation d'une couche d'oxyde de type TiO₂ à la surface de cet alliage, ce qui confirme son caractère passif.

CM-09-997

Bioconjugaison sur des nanosondes multimodales pour l'imagerie moléculaire de plaques d'athéromes vulnérables

09 - Matériaux et santé

#CM-09-997

L. Adumeau ¹, J. Laroche-Traineau ², M.J. Jacobin Valat ², M. Noubhani ³, G. Clofent Sanchez ², E. Duguet ⁴, S. Mornet ⁴.

¹ICMCB-CNRS - Pessac (France), ²RMSB-CNRS - Bordeaux (France), ³ENSTBB-IPB - Bordeaux (France), ⁴ICMCB-CNRS - Bordeaux (France).

L'athérosclérose est une maladie inflammatoire associée à la formation de plaques d'athéromes susceptibles de se rompre. Comme le risque de rupture de ces plaques est plus lié à leur composition qu'à leur taille, des outils d'imagerie moléculaire doivent être développés. Les études actuelles ont tendance à s'intéresser en particulier au développement de méthodes de ciblage non invasives, notamment par Imagerie par Résonance Magnétique (IRM), afin d'accéder aux composants cellulaires liés à un risque de rupture. Récemment, des fragments d'anticorps dirigés contre les molécules surexprimées durant le processus d'athérogènes ont été sélectionnés soit *in vitro* sur des plaquettes activées soit *in vivo* sur un modèle animal d'athérosclérose, en utilisant la biotechnologie phage display. Les anticorps sélectionnés ont ensuite été produit sous forme de fragment scFv (single chain Fragment variable) dans *Pichia Pastoris*¹.

Dans cette communication, nous présentons le développement d'une sonde multimodale nommée VUSPIO pour Versatile UltraSmall SuperParamagnetic Iron Oxide²⁻⁶ basée sur la liaison covalente entre des nanoparticules d'oxyde de fer avec des macromolécules de dextran portant des espaceurs en oxydes de polyéthylène (POE) hétérobifonctionnels. Des sondes fluorescentes dans le proche infrarouge ainsi que les scFv ont été greffés via une conjugaison site spécifique grâce à une thioalkylation de groupes maléimides présents à l'extrémité de la chaîne POE. Le nombre de scFv greffés par VUSPIO est contrôlé par un ensemble d'approches biochimiques.

Les premiers résultats de l'utilisation de ces nanoparticules dans le cadre de deux techniques d'imageries non invasives sont également présentés : proche infrarouge et IRM pour l'imagerie moléculaire de plaques d'athéromes vulnérables sur des souris ApoE-/-.

[1] K. Deramchia, et al. Am. J. Pathol. 2012. 180, 2576.

- [2] S. Mornet, et al. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 2005. 293(1), 127.
- [3] F. Sonvico, et al. *Bioconjugate Chemistry*, 2005. 16(5), 1181.
- [4] A.-K. Bouzier-Sore, et al. *NMR in Biomedicine*, 2010. 23(1), 88.
- [5] C. Lalande, et al. *European Cells and Materials*, 2011. 21, 341.
- [6] M.-J. Jacobin-Valat, et al. *NMR in Biomedicine*, 2011. 24(4), 413.

CM-09-1020

Conception de nano-objets magnétiques dendronisés permettant de combiner IRM et hyperthermie et capable de cibler spécifiques des tumeurs.

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1020

S. Begin ¹, A. Walter ¹, C. Billotey ², D. Felder ¹.

¹IPCMS - Strasbourg (France), ²Hospices Civils de Lyon - Lyon (France).

~Bien que de nombreux progrès ont été réalisés dans le traitement du cancer, de nouvelles approches sont également nécessaires pour améliorer les techniques de traitement existants ou pour développer de nouvelles techniques de traitement afin de minimiser les effets secondaires délétères et d'augmenter le taux de survie des patients . Par conséquent, il existe actuellement un besoin médical pour développer de nouveaux nano-objets efficaces pour le traitement du cancer. La thérapie guidée par l'image sera également cruciale pour le développement de ces nouveaux traitements. Par conséquent, l'avenir de la nanomédecine réside dans le développement de nanoplateformes multifonctionnelles qui combinent à la fois des composants thérapeutiques et de l'imagerie multimodale et qui agissent également localement uniquement dans les tumeurs pour éviter les effets secondaires. Ces nano-objets théranostiques innovants sont envisageables grâce aux progrès actuels des nanotechnologies. Dans ce contexte, nous avons développé un concept original de nanoparticules dendronisées consistant à greffer des molécules dendritiques à la surface de nanoparticules (NPs) d'oxyde de fer à l'aide d'un groupe phosphonate comme agent de couplage. Ces NPs dendronisées constituent une nouvelle génération d'agents de contraste pour l'IRM : elles présentent des valeurs de relaxivité plus élevées que celles des agents de contraste commerciaux (approche polymère), et surtout une excellente biodistribution et bioélimination par voie urinaire et hépatobiliaire. La conception de NPs dendronisés a été encore optimisée pour obtenir des nano-objets théranostiques (combinant imagerie et thérapie par hyperthermie). Des NPs de morphologie cubique et de composition cœur-coquille pour favoriser les interactions d'échange et donc l'hyperthermie ont été synthétisées et dendronisées. Les NPs cubiques de composition homogène et cœur-coquille présentent de bonnes propriétés en hyperthermie et les études IRM in vitro and in vivo ont mis en évidence les excellentes propriétés en imagerie de ces nano-objets. Les études in vivo ont de plus montré une agrégation des NPs dépendant de la concentration et conduisant à des possibilités d'imagerie en T1 et T2. Enfin, des NPs dendronisées portant des vecteurs de la mélanine ont été injectées in vivo et ont été démontrées être très efficaces pour cibler spécifiquement les cellules tumorales.

AF-09-1062

Adsorption de polluants organique (persistants) à partir des eaux contaminée par bentonite algerienne

09 - Matériaux et santé

#AF-09-1062

L. Maaza.

materiaux et environnement - Mascara (Algérie).

L'aptitude d'une argile organophile à éliminer le naphthalène à partir d'une solution aqueuse a été étudiée. Le naphthalène avec deux cycles benzéniques condensés est le plus soluble de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques HAPS. ces produits présents dans tous les milieux environnants montrent une forte toxicité et un caractère mutagène. La montmorillonite argile inorganique est rendue organophile par intercalation du poly cation métallique de Fe(III) et par Co-adsorption du tensioactif bromure de cetyltrimethyl-ammonium CTAB. les conditions de préparation de ces matrices sont liées au rapport molaire OH/Fe, à la concentration finale, au temps de vieillissement de la solution pontante et au rapport CTAB /CIA. Le composé résultant est le complexe organo-inorgano-argileux de formule $Fe_x(OH)_y-CTA_6M$. sa caractérisation par diffraction X et par spectroscopie IR, a révélé un espacement interfolaire notable (17Å) et l'apparition des bandes du CTAB confirmant ainsi l'insertion du CTAB au sein de la matrice argileuse. L'intercalation est valorisée par le taux d'éliminations élevé en naphthalène (73%) les isothermes d'adsorption du naphthalène ont montré de grandes affinités adsorbants-adsorbats surtout en milieu neutre et avec l'argile intercalée au fer.

Les essais ont montré que l'adsorption du naphthalène est influencée par le temps de rétention, la concentration initiale, le pH du melieu, la température et la masse de l'adsorbant. les paramètres thermodynamiques tel : ΔH° , ΔG° , ΔS° , sont été calculées, ils démontrent la spontanéité du processus et sa nature endothermique. la rétention du naphthalène est prévisible à partir des isothermes d'adsorption en accord avec le modèle de Freundlich.

CM-09-1083

In vivo SPECT-CT imaging of theranostic titanate nanotubes-docetaxel nanohybrids into human prostate tumors and in vitro studies on prostate cancer cell lines

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1083

J. Boudon ¹, C. Mirjolet ², A. Loiseau ¹, T. Gautier ¹, J. Paris ¹, G. Créhange ², N. Millot ¹.

¹Université de Bourgogne - Laboratoire ICB UMR 6303 - Dijon (France), ²Centre Georges-François Leclerc - Dijon (France).

Titanate Nanotubes (TiONts) are obtained from hydrothermal synthesis and their parameters are from now on controlled [1]. A recent study [2] showed that these TiONts were able to increase the ionizing effect of radiation therapy on glioblastoma cell lines and another one [3] demonstrated that TiONts can be used as a novel transfection agent with minimal cytotoxicity. On the other hand the clinically well-established docetaxel molecule is already used for the treatment of prostate [4], but its systemic injections lead to only 5% uptake by tumors and injectable drug doses are limited leading to alternative nanomaterial-mediated strategies [5]. In this context, docetaxel-based TiONts appear as versatile nanocarriers for specific targeting and docetaxel add a chemotherapeutic property to the enhanced radiotherapeutic effect by TiONts themselves.

This project is based on intraprostatic injection of the nanohybrids. Preliminary *in vitro* results on PC3 cancer cell lines originating from human prostate tumors will be first presented. The pre-clinical development include the monitoring of the docetaxel-based TiONts nanohybrids by SPECT-CT *via* DOTA macrocycles grafting. SPECT-CT images and first γ -irradiation tests of the nanohybrids into the tumors will also be presented.

[1] A.-L. Papa, N. Millot, L. Saviot, R. Chassagnon, O. Heintz, *J. Phys. Chem. C* 2009, *113*, 12682-12689; J. Boudon, J. Paris, A.-L. Papa, N. Millot, in *Nanomedicine* (Ed. N. Ali), One Central Press, Manchester, 2014 accepted.

[2] C. Mirjolet, A. L. Papa, G. Créhange, O. Raguin, C. Seigneur, C. Paul, G. Truc, P. Maingon, N. Millot, *Radiother. Oncol.* 2013, *108*, 136-142.

[3] A. L. Papa, L. Dumont, D. Vandroux, N. Millot, *Nanotoxicology* 2013, *7*, 1131-1142.

[4] A. Michael, K. Syrigos, H. Pandha, *Prostate Cancer Prostatic Dis* 2008, *12*, 13-16.

[5] P. Zhao, D. Astruc, *ChemMedChem* 2012, *7*, 952-972.

AF-09-1127

Biomatériaux de comblement osseux à visée thérapeutique : comment les caractéristiques physico-chimiques et microstructurales influencent la libération de principes actifs.

09 - Matériaux et santé

#AF-09-1127

S. Cazalbou, A. Petit, F. Brouillet, S. Cavalie, A. Tourrette.

CIRIMAT - Toulouse (France).

La reconstruction des pertes de substance osseuse, d'origine principalement traumatique ou plus rarement pathologique est une des grandes difficultés rencontrées par les chirurgiens. C'est dans le but de permettre une régénération plus rapide des pertes osseuses que les matériaux synthétiques phosphocalciques ont été mis au point. Ils sont d'ailleurs largement utilisés aujourd'hui en chirurgie orthopédique et/ou en odontologie. Mais depuis quelques années, les chirurgiens ne demandent pas seulement aux matériaux d'être biocompatibles ou de favoriser la reconstruction osseuse, ils leur demandent en plus, d'être capables de libérer in situ des substances actives (ioniques ou moléculaires) susceptibles de prévenir certaines complications post-opératoires ou traiter certaines pathologies. L'objectif étant d'élaborer des matériaux qui permettent la libération prolongée de principes actifs à des concentrations thérapeutiquement actives et ce, de manière reproductible. Les ciments phosphocalciques constituent alors des biomatériaux de choix capables d'être utilisés comme systèmes de délivrance d'agents thérapeutiques. Deux stratégies sont principalement utilisées pour introduire le principe actif : la première consiste à l'introduire directement (dissous ou sous forme pulvérulente) au moment de la phase de gâchage, l'autre consiste à l'incorporer au préalable à l'intérieur de sphères biodégradables. Cette dernière alternative présente notamment l'avantage de permettre un meilleur ajustement de la cinétique de libération en évitant un relargage trop rapide (« Burst effect ») ; de plus la dégradation des microsphères permet de créer une porosité secondaire susceptible d'accélérer la résorption du matériau et de favoriser l'envahissement cellulaire. Le comportement du composite ainsi créé vis-à-vis de sa capacité à favoriser la formation osseuse et vis-à-vis de sa capacité à libérer un principe actif dépend d'une part de la réactivité de la matrice cimentaire et d'autre part des caractéristiques du réseau poreux (primaire ou secondaire) capable de participer à la libération des agents actifs et capable de permettre la diffusion des cellules responsables de la formation d'os nouveau. L'utilisation de la théorie de la percolation comme élément de préformulation peut

alors s'avérer être une aide précieuse afin de définir au mieux les caractéristiques microstructurales du bio-composite matriciel permettant une maîtrise de sa capacité à libérer un principe actif.

CM-09-1128

Élaboration et propriétés mécaniques de scaffolds composites macroporeux pour la régénération osseuse.

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1128

M. Giacomini Schardosim ¹, J. Soulié ², D. Poquillon ², C. Rey ², G. Soares ¹, R. Hubler ¹, C. Combes ².

¹2PUCRS, GEPSI-LMN - Porto Alegre (Brésil), ²Université de Toulouse, CIRIMAT, UMR 5085 UPS-INPT-CNRS, ENSIACET - Toulouse (France).

Parmi les substituts osseux, les édifices tridimensionnels poreux ou « scaffolds », connaissent un intérêt croissant depuis une dizaine d'années. Leur architecture macroporeuse interconnectée contribue à leur capacité d'ostéoconduction (colonisation cellulaire, angiogénèse...). Au-delà de cette propriété intrinsèque, l'objectif est de tendre vers une ostéoinduction et des propriétés mécaniques accrues. En ce sens, nous nous sommes intéressés à des scaffolds composites dont la matrice est constituée d'un polymère synthétique et biodégradable, le PLGA (poly(lactic-co-glycolic acid)) et les charges, des particules d'apatite ou de verre SiO₂-CaO. Ces charges permettent : i) d'améliorer l'ostéointégration du matériau du fait du biomimétisme de l'apatite et de la bioactivité du verre, ii) d'améliorer les propriétés mécaniques du monolithe macroporeux. La synthèse de ces particules respectivement par co-précipitation et sol-gel permet de maîtriser leur diamètre, qui aura un impact majeur sur les propriétés finales du matériau. A l'issue de la synthèse de ces charges minérales, les composites ont été élaborés par « ice-templating ». Dans cette approche, une congélation du solvant permet la croissance de cristaux qui jouent un rôle d'empreinte. Après sublimation de ces derniers, la porosité associée est libérée. Un des enjeux majeurs de cette étude est la compréhension des corrélations entre les conditions d'élaboration de ces composites macroporeux (telles que la température de congélation, le diamètre et la nature des particules, le ratio charge/matrice...) sur les propriétés mécaniques du matériau (évaluées par des tests en compression).

Remerciements : Ces travaux de recherche franco-brésiliens ont été soutenus par la CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nivel Superior, Brésil).

CM-09-1130

Suivi in-situ de la minéralisation d'hydrogels de chitosan par des phosphates de calcium

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1130

S. Tadier ¹, M. Rovetta ¹, G. Ramahdita ¹, S.S. Ramirez-Caballero ¹, L. Porras ², A. Clayer-Montembault ², T. Delair ², L. David ², L. Gremillard ¹.

¹INSA-Lyon, laboratoire MATEIS - Villeurbanne (France), ²Université Lyon 1, laboratoire IMP - Villeurbanne (France).

Ces dernières années, la recherche autour des matériaux de substitution osseuse s'intensifie, et tend à explorer des pistes de plus en plus complexes. En particulier, les matériaux composites contenant une phase polymère et des phosphates de calcium sont explorés. Leur mise en forme peut-être complexe, car elle met en jeu deux types de matériaux nécessitant des procédés d'élaboration parfois très différents. Une piste mettant en jeu uniquement des procédés de chimie douce, à basse température (voire à température ambiante) est présentée ici : il s'agit de la minéralisation d'hydrogels. Les matériaux visés sont un hydrogel de chitosan (apportant potentiellement des propriétés angiogéniques) et une phase minérale d'hydroxyapatite phosphocalcique (apportant des propriétés ostéoconductrices). Avec ces matériaux, un bon contrôle des procédés devrait permettre en outre d'obtenir un composite à la fois architecturé et nano-structuré.

Différents paramètres sont étudiés : nature et séquence d'introduction des réactifs, temps, température et pH. Afin d'optimiser le procédé, une chambre de réaction *in-situ* a été développée, permettant de suivre en temps réel par diffraction des rayons X l'avancée des différentes réactions se déroulant dans le mélange, en contrôlant les conditions de température, pH et atmosphère gazeuse.

Une étude préliminaire des conditions de formation d'hydroxyapatite a été réalisée, à partir de solutions de chlorure ou nitrate de calcium et de phosphate d'ammonium, mélangées en proportions stœchiométriques. Les résultats montrent que les évolutions de pH sont très rapides durant les premières minutes, potentiellement plus rapides qu'un suivi par DRX. Il est donc nécessaire d'optimiser la procédure de mesure par diffraction. Au-delà des quelques premières minutes, un pH initial trop bas entraîne la formation de brushite qui sédimente, alors qu'un pH de l'ordre de 10 entraîne la formation d'hydroxyapatite très peu cristalline et une augmentation forte de la viscosité du mélange (ce qui prévient la sédimentation).

Puis, la formation des composites a été réalisée. Il a été montré que suivant la séquence d'introduction des réactifs, la distribution et la nature des phases obtenues varient notablement.

CM-09-1143

Substitut osseux injectable, antibactérien et résorbable

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1143

S. Jacquart ¹, S. Girod-Fullana ², R. Bareille ³, C. Roques ⁴, F. Anagnostou ⁵, F. Brouillet ², C. Rey ¹, C. Combes ¹.

¹CIRIMAT - INPT - Toulouse (France), ²CIRIMAT - UPS - Toulouse (France), ³Inserm BioTis - Bordeaux (France), ⁴LGC - Toulouse (France), ⁵B2OA - U. Paris Diderot - Paris (France).

Le vieillissement de la population et les pathologies et accidents associés ont conduit à une augmentation du nombre de fractures et de traumatismes osseux. Le besoin en substituts osseux est ainsi croissant et a impulsé le développement de biomatériaux en réponse à des cahiers des charges divers, fonction du type de pathologie. Le but du projet ANR TecSan BIOSINJECT (2009 – 2014) était de développer un substitut osseux injectable, autorisant une implantation par chirurgie mini-invasive, présentant une activité biologique et antibactérienne, et résorbable en quelques mois.

Nous avons développé un ciment composite, dont la matrice minérale, à base de brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et de vaterite (CaCO_3), réagit pour former au cours de la prise, une apatite nanocristalline analogue au minéral osseux. [1] La malléabilité et l'injectabilité de ce ciment ont été nettement améliorées par l'addition d'un polysaccharide, la carboxyméthylcellulose, dans cette matrice minérale. L'argent a d'autre part été choisi pour lui conférer une activité antibactérienne dans le but de prévenir les infections post-opératoires. Il a été introduit soit sous forme d'un sel de phosphate d'argent Ag_3PO_4 dans la phase solide du ciment, soit sous forme d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 dans sa phase liquide. [2] Des études cellulaires et microbiologiques ont été réalisées in vitro, respectivement sur des cellules mésenchymateuses, isolées à partir du stroma de la moelle osseuse et sur *Staphylococcus aureus* et *Staphylococcus epidermidis*. Ces études ont permis de déterminer une gamme de concentration optimale en argent pour que le matériau soit à la fois cytocompatible et antibactérien. L'implantation in vivo de compositions choisies a enfin démontré des résultats très prometteurs en termes de résorbabilité : en effet, après seulement six semaines d'implantation, le ciment composite ne représentait plus que 35 % de la surface des coupes histologiques, et l'os néoformé était présent sur environ 20 % de la surface, non seulement en périphérie de l'implant mais également au cœur du matériau.

Réponse à une problématique aux multiples contraintes physico-chimiques, biologiques et industrielles, le ciment composite développé au sein de ce projet apparaît très prometteur comme matériau de comblement osseux en chirurgie maxillo-faciale ou orthopédique.

[1] C. Combes et al., J. Biomed. Mater. Res. A 2006; 79: 318–28

[2] S. Jacquart et al., J. Mater. Sci. 2013; 24: 2665–75.

CM-09-1165

Calcifications ostéo-articulaires à base de pyrophosphates de calcium hydratés : le point de vue physico-chimique

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1165

P. Gras ¹, C. Rey ¹, D. Laurencin ², C. Bonhomme ³, K. Ea ⁴, F. Lioté ⁴, L. Laffont ¹, S. Sarda ⁵, C. Combes ¹.

¹CIRIMAT - INPT - Toulouse (France), ²ICGM - Montpellier (France), ³LCMCP - Paris 6 - Paris (France), ⁴Inserm U606 - Paris (France), ⁵CIRIMAT - UPS - Toulouse (France).

L'arthrose est la forme la plus répandue des maladies articulaires qui conduit à une douleur chronique et un handicap pour le patient. L'âge, la surcharge pondérale, l'hérédité ou encore la présence de cristaux font partie des facteurs aggravants de cette maladie. Les deux principaux types de cristaux calciques rencontrés au sein de l'articulation sont les phosphates de calcium (CaP : apatite,...) et les pyrophosphates de calcium hydratés (CPP : $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Deux types de CPP ont été identifiés in vivo dans les articulations de patients arthritiques : des cristaux de pyrophosphate de calcium dihydraté (CPPD : $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) monoclinique (m-CPPD) et triclinique (t-CPPD), possédant chacun un fort potentiel inflammatoire [1]. Alors que la physico-chimie des CaP synthétiques et biologiques est bien connue, les conditions de formation des CPP ont été beaucoup moins étudiées et restent très mal connues. La synthèse et l'étude des conditions de formation, de dissolution et d'évolution des CPP in vitro apparaissent comme une voie prometteuse pour progresser plus facilement et rapidement dans la connaissance des mécanismes de formation et d'évolution de ces phases in vivo.

L'objectif de ce travail est de préparer et caractériser finement les différentes formes hydratées de CPP d'intérêt biologique et d'étudier leurs propriétés en milieu aqueux. Nous montrerons l'apport d'une nouvelle méthode de synthèse [2] permettant l'obtention de phases pures de CPP hydratés, ainsi que des outils de la science des matériaux (DRX, spectroscopies FTIR et Raman, RMN du solide ^{31}P et ^{43}Ca , MET) pour la caractérisation fine de la structure, des propriétés et de la morphologie de ces phases synthétiques et de spécimens biologiques. Ces résultats contribuent à l'identification de CPP in situ dans les tissus et le liquide synovial de patients souffrant d'arthrite. Le but final de cette étude est de relier la morphologie et la chimie de surface des cristaux de CPP aux propriétés inflammatoires observées afin d'aider à la mise au point de nouveaux traitements visant à contrôler voire inhiber leur formation in vivo.

Les auteurs remercient le programme Longévité et Vieillessement 2010 du CNRS (CaArthros) ainsi que l'Agence Nationale de la Recherche (CAPYROSIS–ANR-12-BS08-0022-01) pour le financement de ces travaux de recherche.

[1] M. Roch-Arveiller et al., *Biomed. Pharmacother.*, 1990, 44, 467–474.

[2] P. Gras et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 34, 5886-5895.

AF-09-1172

Comportement électrochimique de deux prothèses totales de hanche en acier AISI 316L et en alliage de Ti-6A-7Nb

09 - Matériaux et santé

#AF-09-1172

M. Fellah ¹, M. Labaîz ¹, O. Assala ¹, A. Iost ².

¹équipe de tribologie, surfaces et interfaces, laboratoire de métallurgie et génie des matériaux université de Annaba - Annaba (Algérie), ²MSMP. Arts et Métiers ParisTech. - Lille (France).

Les alliages de titane et de l'acier 316L, grâce à leurs remarquables propriétés physico-chimiques et mécaniques, ont depuis longtemps démontré leurs intérêts dans de multiples domaines médicaux et de nombreuses applications odontologiques. Leurs aptitudes à se passiver par la formation d'un film protecteur d'oxyde, confère au titane et à l'acier 316L une très bonne résistance à la corrosion, ainsi qu'une excellente biocompatibilité. Les nombreuses études recensées dans ce travail sont unanimes sur ce point. Cependant il existe des conditions spécifiques, propres au milieu physiologique et à l'exercice de l'art orthopédique, dans lesquelles ces qualités peuvent être altérées.

La spectroscopie d'impédance électrochimique et les techniques de polarisation potentiodynamique proposées en découlant, permettent d'obtenir des informations sur le comportement en corrosion de ces deux matériaux passifs lorsqu'ils sont en contact avec différents milieux simulant le liquide physiologique. Nous avons constaté que :

le domaine transpassif est atteint à environ 1000mV dans le cas de l'acier AISI 316L, alors qu'à 2000mV, dans le cas du titane, il n'est toujours pas atteint, preuve de l'exceptionnelle propriété de passivation de l'alliage Ti6Al7Nb, et de sa grande résistance particulièrement dans les milieux chlorurés, comparativement à l'acier 316L ; Les courbes de polarisation dynamique montrent clairement que le film passif n'est pas stable dans le cas de l'acier 316L, par contre, dans le cas de Ti6Al7Nb, l'anoblissement du potentiel d'équilibre et des faibles courants de corrosion montre que le film passif est stable.

D'autre part, l'étude par le biais des impédances électrochimiques a montré qu'au point de fonctionnement, à l'équilibre, les deux systèmes ont un comportement presque capacitif, associé à une résistance élevée vis-à-vis de la corrosion pour les deux matériaux, dûe à un film d'oxyde passif et compact, avec toutefois une prépondérance pour le Ti6Al7Nb.

Les composés devant contribuer majoritairement à la composition des films passifs seront les plus stables thermodynamiquement et les moins solubles dans les conditions de pH, de potentiel et de température utilisées. D'après ces considérations, les composés qui seront censés participer à la composition de film passif formés à la surface de l'acier 316L lors de son contact avec la solution aqueuse en présence des ions Cl^- vont être Cr_2O_3 , Fe_3O_4 . Par contre, dans l'alliage Ti6Al7Nb, le film formé est TiO_2 .

CM-09-1186

Caractérisation physicochimique de nanomatériaux par A4F-MALLS-ICPMS : Exemples d'applications en agroalimentaire, cosmétique et médecine

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1186

M. Menta, V. Vacchina, D. Plaa.

UT2A - Pau (France).

Les propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique ouvrent d'énormes perspectives d'innovation dans différents domaines tels que la médecine, l'électronique, la cosmétique ou l'agroalimentaire. Les nanomatériaux sont déjà utilisés comme additifs alimentaires ou directement dans les matériaux en contact avec les aliments. Les nanoparticules de TiO_2 sont également largement utilisées dans les produits cosmétiques et plus particulièrement dans les crèmes solaires afin de protéger la peau des radiations UV. Cependant, les connaissances sur l'impact potentiel des nanoparticules sur la santé sont très limitées. Le Parlement Européen a demandé l'étiquetage des produits qui contiennent des nanomatériaux et a reconnu que des méthodes spécifiques pour tester la sécurité des nanomatériaux sont nécessaires [1,2]. Ainsi, le développement de méthodes d'analyse fiables pour la détection et la détermination quantitative des nanomatériaux (taille, distribution de taille, forme et composition chimique) de ces matériaux est un enjeu majeur pour les années à venir [3].

Pour répondre à ces besoins UT2A a développé une approche de caractérisation physicochimique de nanomatériaux en associant un système de Fractionnement (en taille et en masse) par couplage Flux-Force Asymétrique avec un détecteur granulométrique (A4F-MALS) et un spectromètre de masse à couplage plasma inductif (ICP-MS). Différents types de produits de consommation (vin, lait, jus de fruits, émulsions cosmétiques) ont tout d'abord été étudiés. Ce travail a permis de développer une méthode de caractérisation physico-chimique globale des nanomatériaux dans des matrices complexes. Cette méthode répond en une seule analyse aux principales exigences de la réglementation et s'avère un outil fiable de contrôle de production. Parallèlement, les travaux se sont focalisés sur la détermination du rôle du calcium et des nanoparticules phosphoreuses dans la formation des calculs rénaux. Les résultats obtenus permettront de déterminer les caractéristiques de ces nanoparticules, en tant que « bio-marqueurs » de risques pour la formation des calculs rénaux.

[1] Décret n° 2012-232 du 17 février 2012 application de l'article L. 523-4 du code de l'environnement

[2] Règlement (EC) N°1223/2009 du parlement Européen et du Conseil du 30 novembre 2009 sur les produits cosmétiques.

[3] Linsinger T., Roebben G., Gilliland D;, Calzolari L., Rossi F., Gibson N., Kelin C., report EUR 25404 EN (2012).

CM-09-1258

Glyconanovectors for photodynamic therapy: a different approach to the retinoblastoma and prostate cancer's treatment

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1258

C. Mauriello Jimenez ¹, M. Gary-Bobo ², L. Raehm ¹, S. Richeter ¹, D. Warther ¹, E. Bouffard ³, A. Gallud ³, M. Maynadier ², A. Morère ³, P. Maillard ⁴, M. Garcia ², J.O. Durand ¹.

¹Chimie moléculaire et Organisation du Solide, Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253 - Montpellier (France), ²IRCM, Institut de Recherche en Cancérologie de Montpellier - Montpellier (France), ³Institut de Biomolécule Max Mousseron - Montpellier (France), ⁴UMR 176 CNRS, Institut Curie - Montpellier (France).

Today, cancer represents one of the most important diseases in the world, with an estimation of 14.1 million cancer cases. In addition, an important increase of cancers of small size has also been observed.

The use of radiotherapy and chemotherapy may induce important adverse effects. As a result, nanotechnology offers a new prospect for non-invasive therapy for low-size cancers. On the other hand, photodynamic therapy allows the use of a photosensitizer and light for anticancer therapy.

The aim of the presentation will be to show the combination of the nanotechnology and the photodynamic therapy for the retinoblastoma and prostate cancer's treatment[1]. For this purpose, mannose-targeted Mesoporous Silica Nanoparticles containing a photosensitizer (PS) covalently encapsulated in their walls, have been synthesized. We will describe in detail the synthesis, the stabilization[2] and functionalization of 20 nm and 150 nm Mesoporous Silica Nanoparticles containing porphyrin as PS.

References:

[1] M.Gary-Bobo, O. Hocine, D. Brevet, M. Maynadier, L. Raehm, S. Richeter, V. Charasson, B. Loock, A. Morère, P. Maillard, M. Garcia, J-O. Durand, *International Journal of Pharmaceutics* 423, **2012**, 509

[2] K. Ma, U. Zwanziger, J. Zwanziger, U. Wiesner, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 677

CM-09-1288

Vers un dispositif pour le diagnostic précoce de cancers basé sur des réseaux de microplots de silice mésoporeuse imprimés et biofonctionnalisés.

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1288

J. Graffion ¹, O. De Los Cobos ¹, M. Lejeune ¹, F. Rossignol ¹, H. Akil ², F. Lalloué ², C. Carrion ², X. Cattoën ³, M. Wong Chi Man ⁴.

¹Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), UMR CNRS 7315, CEC, 12 rue Atlantis - Limoges (France), ²Laboratoire Homéostasie Cellulaire et Pathologie (HCP), EA3842, Faculté de médecine, 2 rue du Dr Marcland - Limoges (France), ³Institut Néel, UPR 2940 CNRS/UJF, 25 rue des Martyrs - Grenoble (France), ⁴Institut Charles Gerhardt Montpellier (UMR 5253 CNRS-UM2-ENSCM-UM1), place Eugène Bataillon - Montpellier (France).

L'analyse de biopsies lors de l'examen histopathologique est réalisée à partir de l'observation de coupes en paraffine au microscope. Cette méthode, bien qu'efficace est très chronophage. De nouvelles méthodes complémentaires, simples et rapides sont ainsi nécessaires pour diagnostiquer les cancers.

En combinant différentes techniques comme l'impression jet d'encre, l'auto-assemblage induit par évaporation et la chimie click, des réseaux de microplots de silice mésoporeuse ont été imprimés¹ sur des lamelles de verre (Fig.1). Une fois fonctionnalisés avec un ligand spécifique (anticorps anti-TrkB) capable d'interagir avec les récepteurs TrkB qui sont surexprimés sur les cellules cancéreuses des voies aéro-digestives supérieures et celles des cancers colorectaux,² ces réseaux deviennent appropriés pour la détection de cancers grâce au phénomène de FRET (Fig.2).

Cette méthode, combinée à l'impression jet d'encre, permettrait de fabriquer des dispositifs de diagnostic à haut-débit. De plus, l'extension à d'autres types de cancers pourrait être facilement mise en œuvre grâce à l'approche par chimie click et la variété des encres utilisables.

1- De Los Cobos *et al.* *Chem. Mater.* **2012**, 24, 4337. 2- a) Akil *et al.* *PLoS ONE.* **2011**, 6(9) ; b) Kupferman *et al.* *Oncogene* **2010**, 29 (14), 2047.

AF-09-1289

Etude de peptides amyloïdogéniques dans l'agrégation des protéines sur les matériaux

09 - Matériaux et santé

#AF-09-1289

F. Bruckert ¹, K. Chouchane ¹, C. Vendrely ², M. Weidenhaupt ¹.

¹LMGP - Grenoble (France), ²ERRMECe - Cergy (France).

De nombreuses protéines interagissent de façon réversible avec les surfaces des matériaux par adsorption non-covalente. Sous certaines conditions, cette adsorption peut conduire à la formation d'agrégats multimériques, qui seront libérés plus tard dans la solution. L'insuline est un exemple bien connu d'une protéine qui, au contact de surfaces hydrophobes, forme des fibres amyloïdes. Nous avons montré que l'ensemble du processus d'agrégation de l'insuline se déroule sur la surface hydrophobe, que sa cinétique d'agrégation peut être inhibée par l'addition de chaperones bactériennes (DnaK + DnaJ) et accélérée en présence de peptides adsorbés à la surface, comme LVEALYL. Cette séquence, interne à l'insuline, constitue le noyau de feuillet β dans la fibre amyloïde de l'insuline. À l'aide d'un sous-ensemble de variants du peptide LVEALYL, nous avons montré que la stabilité du peptide adsorbé à la surface ainsi que sa conformation influent sur la formation des noyaux d'agrégation. En effet, des peptides, formant des feuillets β stables lorsqu'ils sont adsorbés sur le matériau, accélèrent ce processus, tandis que ceux adsorbés en hélice α , le retardent. Dans le cadre de nos études, nous avons développé des méthodes biophysiques (AFM, FTIR, SPRI, microscopie à fluorescence) pour suivre la formation de noyau d'agrégation sur la surface même du matériau, avec une bonne sensibilité.

Nous présentons des résultats obtenus avec de nouveaux peptides amyloïdogéniques modèle, répétitifs et amphiphiles de structure $(AB)_n$, et montrons que la formation des structures à la surface des matériaux qui conduisent à l'accélération de l'agrégation est un phénomène coopératif. En utilisant ces peptides, nous confirmons l'importance des forces de cisaillement dans l'amorçage du processus d'agrégation de l'insuline. Ces résultats sont importants pour comprendre les mécanismes de déstabilisation de l'insuline qui peuvent avoir lieu lors du stockage ou dans les pompes.

CM-09-1293

Versatile routes to biofunctionalization of degradable PHA-based electrospun scaffolds

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1293

V. Langlois, E. Renard, D. Grande, D.L. Versace, J. Babinot, J. Ramier, P. Lemechko.

ICMPE-CNRS/UPEC - Thiais (France).

Versatile routes to biofunctionalization of degradable PHA-based electrospun scaffolds

P. Lemechko, J. Ramier, J. Babinot, D-L Versace, D. Grande, E. Renard, V. Langlois

*Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182, CNRS-UPEC, 2 rue Henri Dunant
94320 Thiais, France.*

Poly(3-hydroxyalkanoate)s, PHAs, are a class of natural polyesters that can be considered as promising biopolymers due to their biodegradability and biocompatibility. Modification of nanofibrous PHAs is implemented through two routes to obtain biomimetic scaffolds. The first strategy consists in introducing reactive functional groups on the fibrous scaffolds to conjugate bioactive molecules by chemical modifications, while the second approach relies on a physical functionalization thanks to a modified system which combined both electrospinning and electro spraying. Both functionalization routes pave the way for the development of PHA-based 3-D scaffolds for tissue engineering applications.

Unsaturated scaffolds undergo efficient thiol-ene reaction with a variety of thiol-containing substrates in aqueous media. Epoxy groups are then modified via the attachment of a peptide sequence such as Arg-Gly-Asp to obtain biofunctionalized scaffolds. Human mesenchymal stromal cells exhibit a better adhesion on the latter scaffolds than that on non-functionalized PHA mats.

Electrospinning coupled with electro spraying of hydroxyapatite (HA) provides a straightforward and robust route toward promising biocomposite scaffolds. SEM and TEM analysis of PHA/nHA mats shows well oriented, uniform and beadless fibers. The electrospinning/electro spraying combination afforded fibers with a surface largely covered by the bioceramic. Gelatin was added to nanofibrous scaffolds to improve their biological properties, thanks to its bioaffinity

leading to faster cell attachment and development. An in-vitro investigation of hMSC adhesion and proliferation showed :

- an improvement of biocompatibility of nanofibrous scaffolds using a modified electrospinning system which combined simultaneously PHA and/or gelatin electrospinning and polysaccharide and/or bioceramic electrospinning,
- a significant impact on cell adhesion, proliferation, and even osteoblastic differentiation,
- the possibility of orthogonal functionalization by coupling thiol-ene addition, grafting from, and co- electrospinning.

AF-09-1315 SYNTHESE ET CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X ET SPECTROSCOPIE D'ADSORPTION INFRAROUGE (FTIR) D'UNE HYDROXYAPATITE SILICATEE.

09 - Matériaux et santé

#AF-09-1315

E.Y. Ahmed.

Equipe physique des surfaces et interfaces, Laboratoire de génie physique et environnement, B.P 133 Fac des sciences Kénitra, Université Ibn Tofail, Maroc. - Kenitra (Maroc).

SYNTHESE ET CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X ET
SPECTROSCOPIE D'ADSORPTION INFRAROUGE (FTIR) D'UNE HYDROXYAPATITE
SILICATEE.

A. EL YACOUBI, A. MASSIT, B. CHAFIK EL IDRISI

Equipe physique des surfaces et interfaces, Laboratoire de génie physique et environnement, B.P 133 Fac des sciences Kénitra, Université Ibn Tofail, Maroc.

Contact: elyacoubi6ahmed@gmail.com

Mots clés : hydroxyapatite silicatée, diffraction des rayons X, spectroscopie (FTIR), Carbonates.

Résumé

Les tissus durs, l'os et les dents, sont des composites organo-céramiques qui présentent une microstructure très complexe. Le principal constituant minéral de l'os est l'hydroxyapatite phosphocalcique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HA). C'est le matériau céramique le plus utilisé pour l'élaboration du tissu osseux artificiel ou le recouvrement de prothèses osseuses, en relation avec ses bonnes propriétés de biocompatibilité, bioactivité et biodégradabilité. Une des

manières d'améliorer le comportement bioactif et biologique de l'hydroxyapatite pourrait être d'élaborer des apatites substituées telle que l'hydroxyapatite silicatée (Si-HA) de formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6-x(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ ($0 \leq x \leq 2$) où \square une lacune. Dans ce travail nous avons synthétisé des Si-HA en variant la valeur de x de 0 à 1,9 en gardant le rapport molaire Ca/P+Si constant et égal à 10/6. Les précurseurs de PO_4^{3-} , Ca^{2+} et SiO_4^{2-} utilisés sont respectivement l'acide phosphorique, le dihydroxyde de calcium et le tetraéthoxysilane (TEOS). Les poudres filtrées sont séchées puis calcinées à 900°C. Les échantillons calcinés sont caractérisés en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la Spectrométrie d'Emission Atomique ICP-AES et la diffraction des rayons X (DRX). Les spectres des rayons X montrent un déplacement des raies vers les bas angles de Bragg lorsque l'hydroxyapatite s'enrichit en silicium attestant un changement dans les paramètres de maille. D'autre part, l'élargissement des raies de diffraction dénote une diminution de la cristallinité de l'hydroxyapatite substituée avec l'augmentation de la teneur en silicium.

La spectroscopie infrarouge FTIR montre que les ions PO_4^{3-} ont été substitués par les groupements silicates SiO_4^{2-} dans la structure d'hydroxyapatite. Les résultats de FTIR mettent clairement en évidence que l'introduction de SiO_4^{2-} au sein de la structure engendre souvent l'incorporation de carbonates.

AF-09-1346

Ingénierie tissulaire de la moelle épinière: intérêt des hydrogels physiques de chitosane micro-fragmentés.

09 - Matériaux et santé

#AF-09-1346

L. David ¹, J. Chedly ², A. Montembault ¹, C. Pestre ¹, S. Soares ², Y. Von Boxberg ², F. Nothias ².

¹IMP-ICE/ Université Claude Bernard Lyon 1 - Villeurbanne (France), ²Neuroscience Paris Seine/Univ. P&M Curie - Paris (France).

Une lésion traumatique du système nerveux central (SNC) adulte, bien que capable d'induire d'importants changements morphologiques impliquant une plasticité axonale et synaptique, est généralement accompagnée d'une repousse axonale très limitée à travers le site lésionnel, en comparaison avec le système nerveux périphérique. Dans le cas de la moelle épinière (ME), la complexité de son organisation avec des faisceaux ascendants et descendants et une inter-connectivité entre les segments, en plus de la réponse caractéristique du SNC adulte à une lésion traumatique, rend les stratégies de réparation très complexes et difficiles.

Sur le plan clinique, l'accès limité à des tissus autologues et les réactions immunitaires accompagnant les allogreffes ont motivé le développement de biomatériaux capables d'induire une reconnexion au travers d'une lésion.

Dans ce travail, nous avons développé des formulations de biomatériaux à base de chitosane, offrant une nouvelle voie pour stimuler une repousse axonale au sein de la ME traumatique, qui serait transposable à l'homme. Nous montrerons que nous avons optimisé un dispositif implantable qui sert de support aux cellules neurales et aux axones en croissance, limitant en même temps, la formation de la cicatrice gliale qui constitue habituellement une barrière physique et chimique à la repousse axonale. Notre stratégie est basée sur la perfection de biomatériaux, plus spécifiquement d'hydrogels physiques de chitosane micro-fragmentés qui offrent une structure ouverte aux macrophages/microglie et aux axones, tout en contrôlant la réponse inflammatoire.

L'évaluation biologique de ces formulations d'hydrogels physiques dans un modèle d'hémisection thoracique de moelle de rat adulte a été particulièrement encourageante. Les formulations d'hydrogels physiques de chitosane fragmentés ont été implantées immédiatement

après lésion spinale. Une analyse immunohistochimique a mis en évidence, pour certaines formulations spécifiques, une diminution de la cicatrisation gliale et une invasion massive d'axones à travers le site lésionnel, ce qui met en évidence un microenvironnement chemoattractif particulièrement favorable à la repousse axonale [1]. Les différents mécanismes biologiques à l'œuvre pour une telle régénération axonale seront discutés.

[1] David L, Nothias, F, Montembault A, Soares S: "Hydrogels de chitosane pour la réparation du tissu nerveux"; july 19, 2012, Ref# FR 12/57006

AF-09-1347

KINETICS STUDY OF PHOTOPOLYMERIZATION OF DENTAL NANOCOMPOSITES

09 - Matériaux et santé

#AF-09-1347

M. Mouzali ¹, S. Bayou ², L. Lecamp ³, P. Lebaudy ³.

¹Univ. Sci. Techn. HB - Alger (Algérie), ²Univ. El Oued - El Oued (Algérie), ³INSA ROUEN - Rouen (France).

A kinetic study of photopolymerization on dental nanocomposites was carried out, based on measurements of spectroscopy RTIR in mode ATR.

During this study, the grafting of a trialkoxysilane, 3-méthacryloyloxypropyl-triméthoxysilane (3-MPS), at the surface of the nanoparticles was implemented according to two processes sol-gel: the conventional and the photoinitiated. The use of organosilanes carrying functions methacrylate is a process making it possible to create covalent bonds between a mineral filler, comprising on its surface of the functions hydroxyl, and the organic matrix. The functionalized fillers were characterized by FTIR and TGA.

A comparative study of spectra FTIR of the 3-MPS alone, of the filler before and after fonctionnalization was carried out.

Whatever the process of grafting used, the spectra IR of the fillers grafted by the 3-MPS show the disappearance of the band to 2840 cm⁻¹ (CH₃ - symmetrical elongation) characteristic of the functions Si-O-Me, proving that the reaction of hydrolysis took place, and the appearance of two new absorption bands to 1637 and 1714 cm⁻¹ which characterize, respectively, C=C band of the methacrylate and C=O band of the carbonyl present in the 3-MPS.

The presence of organic matter on the surface of the filler was confirmed by thermogravimetric analysis. We noticed, for the two processes of grafting, a loss of mass which is added to that observed on the non functionalized fillers. This loss of mass corresponds to the degradation of the 3-MPS grafted on the surface of the fillers. The absence of loss of mass towards 152°C (temperature boiling of the 3-MPS) confirms the absence of not grafted 3-MPS molecules.

Although the results obtained by FTIR and TGA make it possible to confirm the establishment of covalent bonds between the 3-MPS and the fillers, measurements of hardness of the composites containing these functionalized fillers may suggest that the grafting by photochemical way is not carried out in a homogeneous way on the fillers.

The study of photopolymerization of these composites made it possible to show that the modification of the surface of the fillers has little influence on the kinetics of the photopolymerization. On the other hand, it modifies significantly the mechanical properties of the composite. The incorporation of nanocharges slows down the kinetics of

photopolymerization of the resin Bis-GMA/TEGDMA because of phenomenon of diffusion of the light.

AF-09-1386

Etude de dépôt de phosphates de calcium sur des tissus de fibres de carbone activées pour des applications biomédicales

09 - Matériaux et santé

#AF-09-1386

Q. Picard ¹, S. Delpeux ¹, J. Chancolon ¹, N. Rochet ², F. Warmont ¹, S. Bonnamy ¹.

¹Centre de Recherche sur la Matière Divisée, CNRS/Université d'Orléans - Orléans (France), ²Institut de biologie Valrose INSERM/BIPOA - Nice (France).

L'os a la faculté de se renouveler et de se reconstruire. Les capacités de régénération sont cependant limitées et il s'avère que dans certaines circonstances un comblement osseux soit nécessaire pour obtenir une reconstruction complète du tissu osseux endommagé¹.

Les tissus de fibres de carbone activées sont bio-inertes, souples, conducteurs électriques et possèdent une architecture poreuse multi-échelles. Les caractéristiques du tissu combinées à un revêtement phosphocalcique bioactif vont permettre une ostéointégration de ce pansement qui va améliorer la régénération osseuse. L'objectif du présent travail est de déposer par sono-électrodéposition un revêtement de phosphates de calcium sur un tissu de fibres de carbone et d'étudier l'influence de paramètres expérimentaux tels que la densité de courant et la durée de polarisation sur la composition chimique, la texture, la structure et l'homogénéité du revêtement phosphocalcique.

La sono-électrodéposition est en effet une technique de choix simple à mettre en œuvre et qui permet d'obtenir des dépôts contrôlés sur des substrats rugueux en solution aqueuse. Le procédé utilisé est une cellule à trois électrodes constituée d'un tissu de carbone, d'une contre-électrode et d'une électrode de référence plongées dans une solution aqueuse d'ions précurseurs Ca^{2+} et PO_4^{3-} . L'application d'un courant cathodique provoque l'électrolyse de l'eau et une augmentation locale du pH au niveau de l'électrode de travail. Les ions OH^- ainsi produits vont se combiner aux ions de l'électrolyte en un processus de co-précipitation à la surface des fibres de carbone. Les dépôts ainsi que leurs interfaces sont caractérisés par IRTF, MEB, MET (diffraction électronique et EDX) ainsi que par RMN du ^1H et ^{31}P en rotation à l'angle magique. La biocompatibilité du matériau hybride est évaluée par culture in vitro d'ostéoblastes humains (HOST).

Les dépôts sont polyphasés avec la présence d'une phase majoritaire d'aiguilles d'HAP carbonatée les fortes densités de courant ou de plaquettes de phosphate octocalcique (OCP)

$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pour les faibles densités de courant. Les tests préliminaires de culture in vitro d'HOST mettent en évidence la biocompatibilité des matériaux hybrides élaborés. La réponse biologique sera évaluée in vivo sur des rats.

1. H.M. Han, S.V. Mikhalovsky, G.J. Phillips, A.W. Lloyd, *New Carbon Materials*, 22,121-125 (2007)

AF-09-1389

Les ionogels de silice: un nouveau matériau servant de gel fantôme pour l'analyse des électroencéphalogrammes

09 - Matériaux et santé

#AF-09-1389

F. Despetis ¹, L. Bonnet ¹, R. Courson ², P. Solignac ¹, N. Olivi-Tran ¹.

¹Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ²LAAS - Toulouse (France).

L'utilisation de gels conducteurs pour représenter le fonctionnement du cerveau et d'autres tissus, devient de plus en plus courant et est d'intérêt croissant pour le développement de nouveaux dispositifs médicaux.

A l'heure actuelle, très peu de ces matériaux modèles peuvent être utilisés à température ambiante. C'est le cas

des ionogels de silice qui sont des gels de silice contenant un liquide ionique, liquide et conducteur à température ambiante.

Nous avons utilisé des gels de silice contenant de l'EMIMAc (1-éthyl-2-méthylimidazolium Acétate), un liquide ionique.

Nous avons élaboré un dispositif à quatre électrodes plongées dans le ionogel et nous lui avons imposé des impulsions électriques de potentiels donnés, la réponse étant mesurée en deux endroits différents du gel.

Ce dispositif est analogue à celui d'un électroencéphalogramme (EEG).

Nous avons mesuré l'analogie de potentiels reliés à un événement (Event Related Potential: ERP) en injectant

en un endroit (canal 1) un potentiel dans nos ionogels et en le mesurant en un autre endroit du ionogel

(canal 2). Un ERP peut être analysé par rapport à la latence entre les deux canaux 1 et 2 (analogie

à un temps de parcours du potentiel dans le cerveau simulé). En fonction des pathologies (maladie d'Alzheimer, démence) le temps de latence entre les deux canaux sera différent d'un ERP sur un cerveau sain.

Nous avons analysé les temps de latence entre les canaux 1 et 2 de nos ionogels pour un signal injecté de type

impulsion carrée de durée et fréquence données: le temps de latence dépend faiblement de la

composition
et du procédé de synthèse du ionogel [1]. Par contre, lorsque le signal injecté dans le canal 1 est de type bruit blanc, on observe des temps de latence qui varient dans la durée et même des inversions de polarité: le signal injecté a une amplitude de signe différent du signal mesuré.
En conclusion, les ionogels de silice sont de bons candidats pour étudier les EEG et pourraient à terme permettre de comprendre la relation entre structure du ionogel (cerveau simulé) et anomalies dans la transmission d'un signal.

Référence:

[1] N. Bengourna, F. Despetis, L. Bonnet, R. Courson, P. Solignac, H. Satha et N. Olivi-Tran "Ionogels et aérogels issus de ionogels: synthèse et caractérisation de gels de silice contenant de l'EMIMAc"
Matériaux 2014, colloque 11 (poster)

CM-09-1398

Architecture pixellisée de nanotubes d'oxyde de titane pour le développement d'une rétine artificielle

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1398

T. Cottineau ¹, V. Keller ¹, M. Roux ², N. Keller ¹.

¹ICPEES - CNRS/Univ. Strasbourg - Strasbourg (France), ²IGBMC - CNRS/INSERM/Univ. Strasbourg - Strasbourg (France).

Les rétinopathies pigmentaires ou la dégénérescence maculaire liée à l'âge (DMLA) sont des maladies dégénératives touchant les photorécepteurs de la rétine et qui contribuent pour 50% des cécités. Ces pathologies restent incurables à l'heure actuelle mais différentes approches sont testées comme la thérapie génique, le remplacement des photorécepteurs dégénérés par des cellules souches ou par une matrice d'électrodes (rétine artificielle) en contact avec les neurones de la rétine, dont la majeure partie survit pendant des dizaines d'années après le diagnostic de cécité.

Nous visons à réaliser un nouveau type de rétine artificielle, basée sur une architecture pixellisée constituée de nanotubes de TiO_2 alignés, agissant comme photorécepteurs. Cette approche tire profit du caractère photosensible du semi-conducteur TiO_2 , qui permet de combiner les fonctions de photoréponse et de stimulation neuronale dans un seul capteur. Le TiO_2 est un matériau pouvant facilement être synthétisé en films et qui est déjà utilisé au contact du vivant comme colorant alimentaire, dans les crèmes solaires ou en surface des prothèses en titane.

La réponse des capteurs a été testée sur un poste d'électrophysiologie avec une électrode de patch-clamp sous différentes conditions d'irradiation (longueur d'onde, fréquence...). Les premiers résultats indiquent une forte localisation spatiale de la photoréponse grâce à l'alignement vertical des tubes. La culture de cellules de type neuroblastome à la surface des implants permet de mesurer l'apparition d'une polarisation transmembranaires pour les cellules présentes dans la zone éclairée. De plus, des trains de potentiels d'action, émanant de cellules ganglionnaires de rétines complètes placées sur le capteur, ont put être mesurés de façon reproductible. Différentes approches visant à améliorer la photoréponse du TiO_2 seront également discutées.

AF-09-1447

Comportement tribologique d'un acier AISI 316L et d'un alliage Ti-6Al-7Nb pour prothèse totale de hanche

09 - Matériaux et santé

#AF-09-1447

M. Labaïz ¹, M. Fellah ¹, O. Assala ¹, A. Iost ².

¹laboratoire de Métallurgie et Génie des Matériaux Université BADJI Mokhtar - Annaba (Algérie), ²Arst et Métiers ParisTech - Lille (France).

Ce travail a été réalisé sur des échantillons provenant de deux prothèses totales de hanche neuves en acier inoxydable AISI 316L et en alliage à base de titane Ti-6Al-7Nb. Une étude métallographique combinée à l'analyse par RX et EDS a permis de mettre en évidence la présence d'une phase austénitique équiaxe avec une distribution uniforme des grains pour l'acier AISI 316L et pour l'alliage de titane. Les résultats de rugosité en 3D obtenues sur les deux matériaux respectent les normes du biomédical à savoir une rugosité pour les parties métalliques inférieure à 0,06 μm comme stipulé dans la norme ISO 7206-2 : 1996.

Différents tests d'usure, en contact plan, linéaire et alternatif ont été utilisés dans différentes conditions de charge, de vitesse et de lubrifiant, d'autre part. Les résultats tribologiques en contact linéaire, montrent que pour toutes les conditions des essais effectuées, la valeur du coefficient de frottement d'un acier AISI 316L est supérieure à celle de Ti-6Al-7Nb. Selon les vitesses et les charges normales appliquées, la valeur moyenne du coefficient de frottement varie entre (0,42 à 0,82) et (0,40 à 0,73) pour l'acier AISI 316L et pour le Ti-6Al-7Nb respectivement, et varie d'une valeur de (0,41 à 0,67) et (0,38 à 0,64) pour AISI 316L et Ti-6Al-7Nb respectivement en présence de lubrifiant. Les tests tribologiques en mouvement alterné montrent que le coefficient de frottement instantané évolue selon la variation des paramètres opératoires. Pour les charges normales données, les résultats montrent l'augmentation du coefficient de frottement pour les petites vitesses de glissement 1 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (avec une valeur maximum de 0,485) et la chute pour les grandes vitesses (25 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$). Le taux d'usure a été évalué par la mesure du volume de la trace d'usure sur un profil de rugosité. Il augmente quasi linéairement en fonction de la vitesse de glissement pour atteindre son maximum 30,70 et 29,5 $\times 10^7$ μm^3 respectivement pour l'acier AISI 316L et Ti-6Al-7Nb, sous la charge de 10 N à une vitesse de 25 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Références

[1] L.V. Wilches, J.A. Uribe, A. Toro, "Wear of materials used for artificial joints in total hip replacements", *Wear*. 265 (2008), 143–149.

[2] C. Met, L. Vandenbulcke, and M.C. Sainte Catherine, "Friction and wear characteristics of various prosthetic materials sliding against smooth diamond-coated titanium alloy", *Wear* 255 (2003), 1022–1029.

CM-09-1454

Biocéramique en hydroxyapatite carbo-silicatée: synthèse, élaboration et étude de biocompatibilité in vitro

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1454

N. Douard, A. Boyer, G. Bouët, D. Bernache-Assollant, D. Marchat.

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, CIS-EMSE, CNRS : FRE3312, F-42023 158 Cours Fauriel - Saint Etienne (France).

Les biomatériaux dédiés à l'ingénierie tissulaire osseuse thérapeutique ont pour vocation d'assurer un support temporaire de la croissance osseuse tout en stimulant ce processus. Avec une composition chimique proche de celle de la partie minérale de l'os, les matériaux à base de phosphates de calcium, telle que l'hydroxyapatite phosphocalcique (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), sont couramment employés en chirurgie réparatrice. Ces biomatériaux présentent néanmoins une capacité limitée à stimuler le développement de nouveaux tissus osseux et leur biodégradation in vivo est inadaptée. La substitution d'ions dans la structure de l'HA permettrait d'améliorer leur bioréactivité.

L'incorporation d'ions carbonate dans l'HA confère au matériau des propriétés de résorption et de dissolution modulable. Par ailleurs, le silicium joue un rôle métabolique important dans le tissu conjonctif. Aussi, cette étude vise à élaborer de nouvelles biocéramiques poly-substituées par des ions carbonates (CO_3^{2-}) et/ou silicates (SiO_4^{4-}) et à étudier leur biocompatibilité.

Des poudres d'hydroxyapatites phosphocalciques substituées en carbonates et en silicates de formule théorique $\text{Ca}_{9,6}(\text{PO}_4)_{4,8}(\text{CO}_3)_{0,8}(\text{SiO}_4)_{0,4}(\text{OH})_{1,6}$ (notée CSiHA) ont été synthétisées par précipitation en milieu aqueux. Des comprimés céramiques denses, monophasiques et de composition chimique pure ont été élaborés via un procédé standard de mise en forme par pressage et des conditions de frittage optimisées. L'étude de la biocompatibilité a été réalisée à l'aide de culture de cellules souches mésenchymateuse C3H10T1/2. Le comportement biologique de la composition CSiHA a été comparé à celui d'une HA pure, d'une HA carbonatée et d'une HA silicatée. Après 8 jours de culture, la prolifération et la différenciation cellulaire ont été évaluées. L'activité métabolique des cellules a, quant à elle, été quantifiée sur 14 jours de culture. La morphologie des cellules ainsi que leur cytosquelette ont par ailleurs été observés, respectivement, par microscopie électronique à balayage et immunofluorescence.

Le comportement des cellules au contact d'une céramique en CSiHA est similaire à celui observé à la surface d'une HA pure. Cette étude constitue une première analyse de la

bioreactivité de ces nouveaux matériaux. Des essais complémentaires sont en cours afin d'analyser l'influence de l'ajout de carbonate et de silicate dans l'HA sur leur biodégradation et leur capacité d'induire la formation osseuse.

CM-09-1462

Élaboration de biocéramiques macroporeuses d'architectures complexes en hydroxyapatites polysubstituées

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1462

B. Charbonnier, N. Douard, D. Bernache-Assollant, D. Marchat.

École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, CIS-EMSE, BioPi, CNRS: FRE3312, F-42023 - Saint-Étienne (France).

L'hydroxyapatite phosphocalcique (HA) est un des phosphates de calcium (CaP) les plus utilisés en chirurgie de comblement osseux du fait de sa parfaite biocompatibilité avec les tissus humains, et de sa capacité à être envahie par de l'os néoformé. Toutefois, les biocéramiques en HA possèdent une capacité limitée à stimuler le développement de nouveaux tissus, ainsi qu'une très faible vitesse de biodégradation ; performances insuffisantes pour envisager leurs applications dans des actes chirurgicaux personnalisés ou encore adaptés aux grands défauts. Dans ce cadre, la modification de la composition chimique des biocéramiques en HA, via des substitutions ioniques dans son réseau cristallin (e.g. CO_3^{2-} et/ou SiO_4^{4-} en site PO_4^{3-}), ainsi que le contrôle de leur architecture à l'échelle micrométrique (e.g. rugosité de surface) et macrométrique (e.g. taille et forme des pores), sont des solutions scientifiques et technologiques face aux besoins de modularité biologique des implants (i.e. bioréactivité). La fabrication personnalisée de biocéramiques en CaP d'architecture et de composition contrôlées en fonction de leurs futures applications constitue de ce fait un véritable challenge.

Des poudres d'HA carbonatées (CHA) et carbo-silicatées (CSiHA) ont été synthétisées par précipitation en voie aqueuse. Outre les caractérisations physico-chimiques usuelles de ces poudres, une méthode de quantification par spectrométrie IR des carbonates en site A et B a été développée. Les biocéramiques ont été obtenues par imprégnation d'un squelette organique, élaboré par fabrication additive, suivi de traitements thermiques de déliantage et de frittage. La validation d'un tel procédé a nécessité d'identifier un couple « technologie de fabrication additive / matériau organique » adapté aux exigences, chimiques et thermiques du procédé d'élaboration, et géométriques et biologiques des futures biocéramiques. Il a également exigé d'optimiser les propriétés des suspensions et des étapes de traitements thermiques.

Des biocéramiques en hydroxyapatites (poly)substituées pures et monophasiques ont ainsi été produites selon une large gamme d'architectures complexes telles que les surfaces triplement périodiques (e.g. gyroides). L'architecture globale comme locale des biocéramiques est

maîtrisée et correspond au modèle géométrique conçu par ordinateur (CAO) avec une conservation parfaite des formes et des angles et une résolution à l'échelle micrométrique de l'ordre de 20 μm .

AF-09-1463

Synthesis of novel silylated closo-decaborate clusters

09 - Matériaux et santé

#AF-09-1463

F. Abi Ghaida.

UM2 ICGM - Montpellier (France).

Synthesis of novel silylated closo-decaborate clusters

Fatima ABI-GHAIDA, Daoud NAOUFAL, Ahmad MEHDI.

Institut Charles Gerhardt, équipe de Chimie Moléculaire et Organisation du Solide (CMOS),
Université Montpellier 2, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05, France.

Université Libanaise, Faculté des Sciences I, Campus Universitaire Rafic HARIRI de Hadath,
Laboratoire de Chimie de Coordination Inorganique et Organométallique.

Novel silylated boron clusters comprising the closo-decaborate cage possessing hydrolysable ethoxy functional groups are reported. These silylated boron clusters constitute a new class of precursors that can be covalently anchored onto various silica supports without any prior surface modification. The importance of such approach that combines Boron and material chemistry (ordered mesoporous silica, glass or silicon substrate, metal oxide nanoparticles, silica nanoparticles ...) can be seen as an effective technique for tracing of the closo-decaborate drug pathway in Boron neutron capture therapy (BNCT).

On absorption of a thermal neutron, an excited ^{11}B is formed that almost immediately (10-12 s) undergoes a fission reaction producing two high-energy heavy ions, He^{2+} and Li^{3+} , and a low energy γ ray, this process is known as Boron neutron capture therapy. The high linear energy transfer (LET) of these ions takes place over a very short distance (less than a cell's diameter).

Theoretically, the notion of incorporating the boron rich cluster $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ into a biologically compatible luminescent silica based probe/drug carrier may facilitate the imaging process of tumors and their treatment by boron neutron capture therapy (BNCT) through irradiation without resorting to instigate any drug release. Hence, a multifunctionalized silica matrix (ranging from mesoporous material to nanoparticles) will be prepared through the introduction of these

silylated decaborate precursor and dyes either through grafting or through one pot synthesis for controlled vectorization.

The synthesis of such clusters is achieved by utilizing the highly reactive derivatives of $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[1-B_{10}H_9N_2]^-$ and $[2-B_{10}H_9CO]^-$. As a proof of concept, these precursors were successfully anchored on mesoporous silica, SBA-15 type, in varying percentages where the mesoporous material retained its hexagonal structure and symmetry as seen by X-ray diffraction and TEM images.

AF-09-1473

Ageing of ceramic total hip prosthesis. Scientific and societal issues.

09 - Matériaux et santé

#AF-09-1473

A. Perrichon ¹, J. Géringer ¹, F. Farizon ², J. Chevalier ³, B. Reynard ⁴.

¹Ecole Nationale Supérieure des Mines - Saint-Etienne (France), ²C.H.U - Saint-Etienne (France), ³INSA de Lyon - Lyon (France), ⁴ENS de Lyon - Lyon (France).

The number of total hip arthroplasty increases continuously, reaching more than 1.5 M operations worldwide per year. This tendency is explained by an ageing population and a mean age at first replacement considerably decreased. Hence, a real need for longer lifetime implants exists since revision surgeries, more expensive and more complex, should be avoided. Aseptic loosening, caused by an inflammatory response against wear debris, are currently the main cause of revision surgeries. The head and cup prosthetic components are sensitive to wear degradation. Ceramic on ceramic bearings might also be subjected to shock degradation. Add to this, zirconia constitutive materials are sensitive to ageing degradation (Chevalier et al., 2007). It is identified by the phase transformation of zirconia particles from tetragonal to monoclinic structure. This study aims at investigating the correlation between these different degradation mechanisms on ceramic hip prosthetic components: wear, shock and ageing degradation. Understanding and characterizing the effect of each degradation mechanism as much as their combining effects seem to be crucial in order to better predict lifetime implants. Zirconia toughened alumina (ZTA) head and cup components are going to be alternatively subjected to these three degradation mechanisms. At different steps, surface characterization methods will be employed to quantify degradation. 3D profilometry allows estimating the wear volume of wear stripe patterns formed on femoral heads. Raman micro spectroscopy is an effective tool to identify and quantify zirconia phase transformation. At the end of the study, FIB analysis will allow analyzing deeply the eventual microstructural changes of each component. By combining several degradation mechanisms in vitro, this study aims to better reproduce in vivo hip prosthesis degradation.

AF-09-1474

Wear volume evaluation from 3D profilometry. Application to ceramic hip prosthesis wear degradation.

09 - Matériaux et santé

#AF-09-1474

A. Perrichon ¹, J. Géringer ¹, F. Farizon ², J. Chevalier ³, B. Reynard ⁴.

¹Ecole Nationale Supérieure des Mines - Saint-Etienne (France), ²C.H.U - Saint-Etienne (France), ³INSA de Lyon - Lyon (France), ⁴ENS de Lyon - Lyon (France).

The number of total hip arthroplasty increases continuously, reaching more than 1.5 M operations worldwide per year. This tendency is explained by an ageing population and a mean age at first replacement considerably decreased. Hence, a real need for longer lifetime implants exists since revision surgeries, more expensive and more complex, should be avoided as much as possible. Wear degradation is one of the main causes of revision surgeries. In particular, wear stripe patterns could be observed on the femoral heads of some hard on hard bearings, such as ceramic on ceramic (CoC) ones (Clarke et al., 2009). This study aims at estimating the wear volume associated to these wear stripes, from 3D profilometry. A 3D optical profilometer (Bruker Nanoscope™, ex. Veeco, Wyko NT 9100) has been employed. The difficulty in such a measurement holds mainly on the filtering process (due to the spherical shape of femoral heads). Wear volume calculation could be described by several steps. The first involves the experimental acquisition of several 3D images on femoral heads surface. From this acquisition, 2D profiles along the stripe width are recovered and smoothed thanks to Matlab®. On these profiles, the data collected out of the stripe allow recognizing the spherical shape of femoral head and to interpolate a circle associated to it. By optimizing the amount of data considered out of the stripe to interpolate the circle, its radius is adjusted to be as close as possible to the femoral head real one. The wear area is then calculated from the difference of area between the interpolated circle and the real profile. By considering the stripe length, an overall wear volume is deducted. Measure uncertainty depends strongly on the wear stripe width and depth, i.e. on the corresponding wear area. This method developed to estimate the wear volume associated to wear stripe patterns on femoral heads is quite innovative and original. It could be extent to several other applications, where non planned shapes involve difficulty in wear volume measurement.

CM-09-1482

Délivrance de siRNA par vecteurs nanoparticulaires hybrides : développement et application sur un modèle in vitro d'infection au VHC et de croissance tumorale

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1482

C. Affolter Zbaraszczuk ¹, E. Crouchet ², R. Saad ¹, C. Schuster ², T. Baumert ², J. Ogier ¹, F. Meyer ¹.

¹Inserm UMR1121 Biomatériaux et bioingénierie - Strasbourg (France), ²Inserm UMR1110 Interactions virus hôte et maladies hépatiques - Strasbourg (France).

L'interférence ARN est un mécanisme biologique de contrôle posttranscriptionnel de l'expression génétique qui revêt un intérêt majeur dans la thérapie de pathologies cancéreuses ou d'infections chroniques. Ce mécanisme implique l'emploi de petits ARN double brin dont la stabilité en milieu biologique est mauvaise. Ils souffrent notamment de la présence ubiquitaire d'endo et d'exonucléase dans l'ensemble des tissus de l'organisme. L'utilisation de vecteurs pour la délivrance de ces molécules thérapeutiques est donc primordiale. Nous avons développé un système de vectorisation nanoparticulaire pour l'interférence ARN constitué de nanoparticules de phosphate de calcium fonctionnalisées avec des siRNA et un polycation (e.g. polyéthylèneimine Pyr) par un enrobage séquentiel (CPnp). Un tel système permet d'une part la libération intracellulaire des siRNA, par l'action du polymère utilisé, et d'autre part l'utilisation des particules de phosphates de calcium pour l'encapsulation d'agent d'imagerie. L'enrobage couche par couche permet la modulation de la quantité d'ARN à la surface des nanoparticules. Ainsi, des particules d'une taille de 80 nm ont été synthétisées avec une faible toxicité à des doses efficaces sur un modèle de Huh-7luc. Il est surtout intéressant de noter que l'effet d'inhibition du gène rapporteur est détectée (jusqu'à 99% d'inhibition après trois jours) jusqu'à neuf jours après la transfection. L'analyse par RT-PCR de la présence intracellulaire de siRNA après transfection montre une présence prolongée mais avec une forte chute (50 %) de cette concentration trois jours après la transfection. Ces particules ont été testées dans deux modèles in vitro de pathologie humaine : l'infection au virus de l'hépatite C et le cancer hépato cellulaire. Les résultats d'interférence ARN obtenus grâce à l'utilisation des CPnp ont permis d'inhiber l'infection par le virus de l'hépatite C jusqu'à 99,95% en ciblant directement le génome viral et jusqu'à 90,5% par l'inhibition de l'expression d'une protéine de l'hôte. L'emploi de ces particules dans un modèle de culture tridimensionnel en sphéroïde a montré la possibilité de

ralentir la croissance jusqu'à 46,5%, offrant ainsi une proposition intéressante de thérapie anticancéreuse. Enfin, l'utilisation de particule de phosphate de calcium comme cœur de la particule a permis, par encapsulation de technétium ou de vert d'indocyanine, l'étude de la biodistribution de ces particules dans un modèle murin.

CM-09-1498

Etude, évaluation et conception de textiles fonctionnalisés et chargés en argent dans le traitement des infections de plaies.

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1498

O. Rahmouni, F. Aubert-Viard, A. Martin, F. Chai, N. Tabary, C. Neut, B. Martel, N. Blanchemain.

oumaira.rahmouni@etu.univ-lille2.fr - LILLE (France).

L'infection des plaies constitue un réel problème de santé aux conséquences parfois lourdes (sepsis, morbidité et mortalité du patient)¹. L'agent antimicrobien largement utilisé dans les pansements est l'argent, composé pour lequel de nombreuses études ont rapporté son activité bactéricide sous sa forme ionique Ag⁺. L'argent induit cependant de nombreux effets néfastes sur l'organisme tels que l'argyrie, des réactions allergiques, une hémolyse et une cytotoxicité qui peuvent nuire aux processus de guérison des plaies². Pour pallier à ces problèmes, nous avons mis au point un textile chargé par l'argent recouvert d'un système multicouche (MC). Son rôle est double : drainer les exsudats de plaies grâce à ses propriétés de formation de gel et limiter la diffusion de l'argent hors du pansement pour prévenir toute cytotoxicité sur les cellules humaines.

La première étape consiste à fonctionnaliser un textile polyester (PET) par du chitosane réticulé par l'acide citrique (PET-CTR/CHT) afin d'obtenir un support chargé négativement. Ce textile fonctionnalisé est ensuite imprégné dans une solution de sulfate d'argent afin d'obtenir un textile chargé en argent (PET-CTR/CHT-Ag). La seconde étape repose sur la construction du système multicouche, en utilisant la technique "layer-by-layer" décrite sur un support PET par notre équipe³. La construction du MC fait intervenir deux polymères; le CHT comme polyélectrolyte positif et un polymère de cyclodextrine comme polyélectrolyte négatif. Le suivi de la construction par gain de masse démontre que le chargement par l'argent n'altère pas la construction du MC. Aucune différence n'est observée entre l'évolution du gain de masse sur le textile avec ou sans argent. L'activité antibactérienne du système chargé par l'argent et recouvert d'un MC est évaluée par le test de Kill-Time sur *Escherichia coli* K12. L'analyse *in vitro* de la réduction bactérienne au cours du temps montre une efficacité antibactérienne du PET-CTR/CHT-Ag sur la souche *E.coli* K12 avec une réduction bactérienne de 4 log UFC/mL. Des études complémentaires sur le système MC ont permis de montrer sa capacité à former un gel et à complexer avec un autre principe actif (Chlorhexidine) pour avoir une synergie d'action antibactérienne. Le pansement à l'argent exerce bien son activité antimicrobienne. De plus, le système multicouche, appliqué au PET-CTR/CHT-Ag, présente les trois propriétés recherchées

i) un effet de barrière pour réduire la libération de l'argent vers les plaies ii) la formation d'un gel pour drainer les exsudats iii) la capacité à former des complexes d'inclusion avec des médicaments lipophiles. Ce travail nous a permis d'obtenir une nouvelle génération de pansements actifs dans le traitement des plaies.

1. Barajas-Nava L.A. *et al.*, *Cochrane Database Syst. Rev.* 6: 1-174, 2013

2. Aguzzi C. *et al.*, *Colloids Surf. B. Biointerfaces* 113: 152-157, 2014

3. Martin A. *et al.*, *Carbohydr. Polym.* 93: 718-730, 2013

CM-09-1499

Nano-objets Photosensibles à base de glycopolymères

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1499

S.M.A. Soliman, C. Nouvel, J. Babin, J.L. Six.

LCPM - nancy (France).

Le Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, Nancy, s'intéresse depuis longtemps aux modifications des polysaccharides, à la compréhension des propriétés de leurs dérivés amphiphiles, pour des applications dans le domaine biomédical. Depuis plus de 10 ans, le contrôle de certaines techniques de polymérisations anioniques ou radicalaires a permis au LCPM de renouveler la gamme des composés disponibles. Après avoir obtenu des glycopolymères totalement biodégradables dextane-g-poly(D,L-lactide) (Dex-g-PLA) qui se sont révélés aptes à s'auto-organiser en solution et aux interfaces, ces Dex-g-PLA ont été utilisés pour formuler des nanoparticules pouvant encapsuler un principe actif. La couronne dextrane de ces particules assure alors leur stabilité colloïdale et permet d'accroître leur temps de circulation après injection parentérale.

Cette communication portera sur de nouveaux glycopolymères photosensibles pouvant former des nano-objets micellaires ou particuliers. Ces glycopolymères sont constitués d'une partie dextrane (polysaccharide bactérien, hydrophile et biodégradable) et de poly(acrylate d'o-nitrobenzyle) (polymère hydrophobe biocompatible photodégradable - PANB). Grâce à une technique de polymérisation radicalaire contrôlée (SET-LRP) nous avons pu maîtriser la longueur de la partie PANB [1] et donc la composition chimique des glycopolymères. Doués d'un caractère tensioactif, ces glycopolymères ont été employés pour formuler des nano-objets pouvant par exemple encapsuler le Nile Red. Par simple irradiation UV, les parties PANB se transforment en poly(acide acrylique) ce qui conduit à la "destruction" des nano-objets et à la libération du Nile Red.

[1] S. M. A. SOLIMAN, C. NOUVEL, J. Babin, J.-L. Six, submitted

AF-09-1502

Glycopolymères à propriétés mésomorphes pour la formulation de nanoparticules ou de vésicules

09 - Matériaux et santé

#AF-09-1502

K. Ferji ¹, C. Nouvel ¹, J. Babin ¹, P.A. Albouy ², M.H. Li ³, J.L. Six ¹.

¹LCPM - Nancy (France), ²LPS - Orsay (France), ³Institut Curie - Paris (France).

Depuis plusieurs années le LCPM a étudié la synthèse de glycopolymères amphiphiles greffés à base de dextrane (polysaccharide bactérien, hydrophile et biodégradable) et de greffons polymères de type polylactide [1] ou poly(méthacrylate de méthyle) [2]. Ces glycopolymères peuvent ensuite être employés pour formuler des particules destinées à encapsuler/délivrer des principes actifs.

Très récemment, de nouveaux glycopolymères amphiphiles biodégradables/biocompatibles dextrane-g-poly(acrylate de diéthylène glycol cholestéryle) (Dex-g-PADEGChol) ont été obtenus via une stratégie "grafting from" nécessitant 4 étapes, dont une étape de polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) [3]. Cette communication décrira la synthèse de ces Dex-g-PADEGChol et les conditions opératoires permettant de contrôler leurs paramètres macromoléculaires. Doués de propriétés tensioactives, ces glycopolymères possèdent également des propriétés de type cristal-liquide. Les propriétés mésomorphes des PADEGChol et Dex-g-PADEGChol ont ainsi été étudiées par Microscope Optique à lumière Polarisée, Calorimétrie et diffraction des rayons X. Les Dex-g-PADEGChol peuvent s'auto-organiser en solution aqueuse et des nano-objets (nanoparticules et vésicules) ont ainsi pu être formulés.

[1] C. Nouvel, P. Dubois, E. Dellacherie, J.-L. SIX J. Polym. Sci. Polym. Chem. 2004, 42, 2577-2588.

[2] L. Dupayage, M. Save, E. Dellacherie, C. Nouvel, J.-L. Six J. Polym. Sci. Polym. Chem. 2008, 46, 7606–7620. L. Dupayage, C. Nouvel, J.-L. Six J. Polym. Sci. Polym. Chem. 2011, 49, 35–46. L. Dupayage, C. Nouvel, J.-L. Six Polym. Bull. 2012, 68, 647-665.

[3] K. FERJI, C. NOUVEL, J. BABIN, P.A. ALBOUY, M.-H. LI, J.-L. SIX J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2013, 51, 3829–3839

AF-09-1508

Réduction de la décomposition des revêtements d'hydroxyapatite par l'optimisation du procédé de projection de suspension

09 - Matériaux et santé

#AF-09-1508

F. Faivre ¹, M. Lozsach ², D. Grossin ³, G. Bertrand ³, F. Gitzhofer ².

¹Université de Sherbrooke et CIRIMAT - Sherbrooke (Canada), ²Université de Sherbrooke - Sherbrooke (Canada), ³CIRIMAT - Toulouse (France).

Hydroxyapatite coatings are widely used on prosthetic devices due to their good biocompatibility and good osteoconductivity. These material attributes have been found to enhance bone healing at early implantation time but long-term stability is still controversial. Among others, coating structure (crystallinity, dehydroxylation, and decomposition) is suspected to have an influence on the long-term clinical performance of coated implants. Atmospheric plasma spraying of powder is nowadays the most commonly used technique to produce HA coatings. During the past decades, a significant amount of research was dedicated to assess physical (APS, VPS, SPS, LPS, HVOF, rf-sputtering,...) and wet-chemical (sol-gel, electrodeposition, biomimetic coating,...) techniques to fulfill the requirements of implant coatings.

In this context, research has been undertaken to produce "biomimetic" hydroxyapatite coatings by suspension plasma spraying with an induction plasma system (SPS). Indeed, in natural bones the mineral phase presents multiple ions substitutions in its structure at traces level due to the particular crystal structure of hydroxyapatite, which allows several anionic and cationic substitutions. Biomimetic apatite can be approximately described by the following formula $(Ca,Mg,Na,K)_{10}(PO_4,HPO_4,CO_3)_6(OH,Cl,F)_2$. In order to produce coatings with improved biocompatibility that mimic the human bone structure and phases, a suspension based on a sol-gel process that includes the previously mentioned substitutions was injected in the induction plasma torch. The influence of induction plasma processing parameters on the CaP coatings was studied. The structural characteristics were determined by XRD and the morphology by SEM. Pressure in the spraying chamber, ratio solvent/solid phase in the suspension and spraying distance have a strong influence on the CaP phases. Qualitative and quantitative determination of the phases, including the crystallinity of the coatings has been carried using Rietveld refinement.

After suspension plasma spraying, coatings present a composition very close to natural apatite, using the optimized spraying conditions. But there is always a decomposition of the HA as evidenced by the presence of CaO and β -TCP phases. SEM images show that the porosity is strongly dependent on the pressure and projection distance. The quality of the coatings used for biomaterials applications were improved by studying some of the plasma process parameters.

CM-09-1517

FLUORESCENT ORGANIC NANOCRYSTALS GROWN IN SILICATE THIN FILMS OR IN SILICATE PARTICLES FOR BIOPHOTONICS

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1517

A. Ibanez ¹, J. Zimmermann ¹, G. Eucat ², C. Andraud ³, Y. Bretonniere ³, B. Boury ⁴, B. Van Der Sanden ⁵, X. Cattoën ¹, F. Dubois ¹.

¹Institut Néel - Grenoble (France), ²Institut Néel/ ENS Lyon - Grenoble (France), ³ENS Lyon - Lyon (France), ⁴ICG - Montpellier (France), ⁵clinatec - Grenoble (France).

We have developed an unique experience on generic confined nucleations and growths of fluorescent molecular nanocrystals in sol-gel matrices. The coupled time and space confinements of nanocrystals leads to narrow size distributions (of around 10%), prevents their coalescence. Thus, depending on nanocrystallisation conditions, nanocrystal diameters can be tuned between 20 and several hundreds of nanometers. These hybrid organic-inorganic nanocomposites combine organic nanocrystal advantages (high fluorescence intensities, photostability, size effects) with those of the inorganic amorphous matrix (stability, easy shaping and transparency).

We demonstrated the feasibility of using fluorescent molecular nanocrystals, grown in silicate thin films, as signalization functions of chemical sensors involving typical colored indicators as molecular probe. Then, to develop high sensitive biological sensors, we developed a controlled dissolution, through a layer-by-layer mechanism, of the sol-gel surface by using basic aqueous solutions leading to nanocrystals emerging only by a few nanometers from the sol-gel surface [i]. Then, we functionalized these nanocrystals by grafting hairpin-shaped DNA-probes for the development of biochips whose hybridation detections are based on fluorescence contrasts through Förster Resonance Energy Transfers [1].

On the other hand, we developed recently the preparation of organic nanocrystals grown in silicate spheres by using an original spray-drying process [2]. These new hybrid nanocomposites are constituted by crystalline organic cores surrounded by amorphous silicate shells. Indeed, large amounts of tracers with very bright fluorescence emissions can be prepared, while it is easy to adjust the particle size between 50 and 500 nm. These highly fluorescent nanoparticles are promising for in-vivo bio-imaging as they exhibit good stability and biocompatibility through the hydrophilic character of their silicate shells that is crucial for the dispersion of these labels and their furtivity in vivo [3].

[1] Dubuisson, S. Szunerits, M. Bacia, R. Pansu, A. Ibanez, *New J. Chem.*, 35, 2416-2421 (2011).

[2] C. Philippet, F. Dubois, M. Maurin, B. Boury, A. Prat, A. Ibanez, *J. Mat. Chem.* 22, 11370-11378 (2012).

[3] C. Philippet, J. Zimmermann, F. Dubois, M. Bacia, B. Boury, P. Baldeck, S. Brasselet, A. Ibanez, *Crystal Growth & Design*, 13(12), 5241-5248 (2013).

CM-09-1552

Optimisation de microsphères de polysaccharides par atomisation en vue de formuler des substituts osseux composites, chargés en principe actif

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1552

F. Brouillet ¹, S. Jacquart ², M. Fatnassi ², C. Rey ², C. Combes ², S. Girod Fullana ¹.

¹Université Toulouse, CIRIMAT INPT-CNRS-UPS, Fac. Sciences Pharmaceutiques - Toulouse (France), ²Université Toulouse, CIRIMAT INPT-CNRS-UPS, ENSIACET - Toulouse (France).

Les ciments minéraux orthopédiques, à base de phosphates de calcium, se sont largement développés au cours des 20 dernières années en raison de leur similitude avec la phase minérale de l'os. Néanmoins leur développement est freiné par leur faible vitesse de résorption et leur capacité limitée à contrôler la libération de principes actifs en l'absence d'interactions spécifiques. Incorporer dans la matrice minérale des microsphères à base de polymères organiques biodégradables permettrait d'obtenir des ciments composites dont la porosité et les propriétés de libération pourraient être modulables. La mise en forme des polymères, ainsi que le contrôle simultané des propriétés morphologiques et du taux d'encapsulation des microparticules résultantes constituent un défi important pour le développement d'un tel composite. Le choix de la formulation des microsphères et la maîtrise de leur procédé de mise en forme font partie des points clefs de sa conception. Dans ce contexte, l'objectif du travail présenté ici est d'évaluer les potentialités d'un polysaccharide biocompatible, l'acide hyaluronique (AH), en tant que candidat pour cette application. Les conditions de sa mise en forme microparticulaire au moyen d'un procédé extrapolable au niveau industriel, l'atomisation, ont été optimisées. Pour cela, le comportement rhéologique et la viscosité de solutions d'AH ont été reliés d'abord à leur aptitude à être atomisées, puis à la morphologie et à la distribution granulométrique des microparticules résultantes. A l'issue de cette optimisation, des microsphères répondant au cahier des charges de l'application ont été obtenues. Des cinétiques de libération, réalisées en cellules à flux continu (Pharmacopée Européenne), ont permis de démontrer qu'il est possible de moduler la libération d'une molécule modèle, l'érythrosine B, par la formulation de composites minéral/organique.

CM-09-1565

Matériaux 3D obtenus par chimie douce pour la thérapie cellulaire cardiaque

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1565

R. Buskalova ¹, C. Ceccaldi ¹, C. Tenailleau ², B. Duployer ², P. Bourin ³, D. Cussac ⁴, A. Parini ⁴, B. Sallerin ⁵, S. Girod Fullana ⁶.

¹Université Paul Sabatier, UMR CNRS 5085 et INSERM 1048 - Toulouse (France), ²Institut Carnot CIRIMAT, Université Paul Sabatier - Toulouse (France), ³Etablissement Français Du Sang, Laboratoire De Thérapie Cellulaire - Toulouse (France), ⁴UMR Inserm/UPS 1048 I2MC, Faculté des Sciences Pharmaceutiques - Toulouse (France), ⁵UMR Inserm/UPS 1048 I2MC, Faculté des Sciences Pharmaceutiques, CHU Toulouse - Toulouse (France), ⁶Université Paul Sabatier, CIRIMAT, UPS-INPT-CNRS, Faculté De Pharmacie - Toulouse (France).

Le but de ces travaux est de développer des matériaux biocompatibles susceptibles d'améliorer l'efficacité de la thérapie cellulaire dans le traitement des syndromes ischémiques cardiaques. L'injection de cellules souches mésenchymateuses (CSM) autologues, issues de la moelle osseuse, est déjà utilisée comme stratégie thérapeutique mais ses résultats bénéfiques sont limités par une mort cellulaire précoce (85% dans les 3 jours suivant la greffe). Dans ce contexte, élaborer un matériau polymérique 3D, fournissant aux CSM un environnement biomimétique et protecteur, et permettant d'éviter une injection intraparenchymateuse traumatisante, présente un intérêt majeur. Le succès d'une telle stratégie repose sur les possibilités d'échange entre greffon et tissu environnant, et sur l'architecture du matériau qui doit permettre de combiner porosité et résistance mécanique.

Les alginates constituent les polymères de choix en ingénierie tissulaire du fait de leur excellente biocompatibilité, toutefois leurs applications sont limitées par leur faible résistance mécanique, et leur porosité difficile à contrôler. Dans ce contexte, nous explorons deux voies d'optimisation en chimie douce, associant les alginates (1) à des tensio-actifs, pour former des mousses, (2) à des polyélectrolytes de charge opposée, pour former des complexes. Une étude comparative des matériaux obtenus par tomographie X démontre que ces deux voies permettent d'obtenir des matériaux dont l'architecture est compatible avec la culture cellulaire en 3D, avec une porosité dépassant 88% et une interconnectivité de 100%. Les deux types de matériaux stimulent la prolifération cellulaire après 14 jours de culture in vitro, avec une augmentation significative du nombre de cellules dans le cas des matrices à base de complexes ($p < 0,01$). Les capacités sécrétoires des CSMensemencées sont conservées ; les deux types de matrices stimulent les sécrétions des facteurs de croissance HGF, FGF-2 et VEGF. En ce qui concerne les capacités d'implantation cardiaque de ces matériaux, les

résultats montrent que les matrices à base de complexes présentent de meilleures propriétés mécaniques (module élastique de 31 ± 1.4 vs 10.53 ± 2.6 kPa, $p<0,001$), ce qui les rend plus adaptées à cette application. L'ensemble des résultats obtenus démontrent l'intérêt des voies de synthèse développées dans le domaine de l'ingénierie tissulaire cardiaque.

AF-09-1568

Propriétés mécaniques de ciments phosphocalciques (CPC) pour la substitution osseuse

09 - Matériaux et santé

#AF-09-1568

F. Tancret ¹, J. Zhang ¹, W. Liu ¹, P. Weiss ², J.M. Bouler ².

¹IMN - Polytech Nantes - Nantes (France), ²LIOAD - Université de Nantes - Nantes (France).

Les Ciments PhosphoCalciques (CPC) sont de plus en plus utilisés en tant que substituts osseux injectables et résorbables, mais il subsiste un certain nombre d'enjeux technologiques, concernant en particulier l'amélioration des propriétés mécaniques. Le présent travail a pour objectif de faire la synthèse de travaux récents sur les liens entre la microstructure (porosité à différentes échelles, nature et proportion d'additifs polymères...) et diverses propriétés mécaniques, qu'il s'agisse du comportement élastique (module d'Young), du comportement à la rupture (ténacité et tolérance à l'endommagement) ou de la fiabilité mécanique en lien avec les procédés de fabrication (contrainte à la rupture et analyse par statistique de Weibull). Des moyens de produire une variété de microstructures poreuses et/ou composites sont décrits (modification des proportions de liquide et de poudre lors de la formulation de la pâte cimentaire, incorporation d'agents porogènes solubles, ajouts d'éthers de cellulose ou de dérivés silanisés...). Leur influence sur les propriétés de mise en œuvre (injectabilité, cohésion...) et sur les propriétés mécaniques est discutée, de manière à proposer des stratégies pour l'optimisation des matériaux. En particulier, il est établi que l'ajout de certains additifs polymères peut conférer à la pâte cimentaire d'excellentes propriétés de mise en œuvre (injectabilité et cohésion), améliorer la ténacité, induire une bonne tolérance à l'endommagement, et conduire à l'obtention de microstructures poreuses très intéressantes pour les applications biomédicales.

AF-09-1578

Monitoring des structures métalliques et composites : Avancées, enjeux et challenges

09 - Matériaux et santé

#AF-09-1578

S. Yaacoubi ¹, W. Yaacoubi ¹, D. Chauveau ².

¹Institut de Soudure - Yutz (France), ²Institut de Soudure - Villepinte (France).

De nombreuses techniques de contrôle non destructif (CND) ont été mises en œuvre et appliquées pour l'évaluation des défauts au sein de différents matériaux en général et composites en particulier. Ces méthodes permettent d'estimer l'intégrité de la structure à un moment donné, mais ne permettent pas de suivi continu de santé d'une telle structure et la périodicité de l'inspection peut ne pas correspondre avec la détection d'endommagements préjudiciables à la structure au moment opportun. En outre, aux coûts de la mise en place de la méthode de CND, viennent généralement s'ajouter les coûts engendrés par l'immobilisation des éléments pour le contrôle. Ce dernier nécessite souvent le démontage des éléments à inspecter. Ces démontages peuvent être à l'origine d'endommagements.

Afin d'évaluer l'endommagement et le vieillissement de structures métalliques et composites, il est apparu nécessaire de mettre en place une technique de contrôle de santé in situ et en temps réel. Cette technique s'appelle «Contrôle Santé Intégré». L'origine de ce nom est anglais « Structure Health Monitoring » et connu avec l'acronyme (SHM). Il s'agit d'une technique inspirée du système nerveux humain et vise la surveillance en permanence de la santé d'une structure.

Une grande partie des techniques CND aujourd'hui utilisées sont adaptables au SHM. Les techniques ultrasonores, électromagnétiques et acoustiques sont largement appliquées et/ou étudiées dans le cadre du SHM. A ces techniques de détection de défauts / endommagements, il convient d'ajouter des techniques de détection de contraintes diverses, pouvant générer endommagements et fatigues.

Cette technique de surveillance bien qu'elle est en constante progression, elle se trouve limitée devant des conditions extrêmes. Le facteur majeur qui limite l'utilisation de la technique SHM est la difficulté de faire la différenciation entre les changements qui sont dus au défaut et ceux à cause de variations des conditions environnementales et opérationnelles.

Nous dédions cette communication à écliper différents exemples reflétant les avancées de cette technique. Nous discutons les enjeux actuels et les challenges.

AF-09-1579

Bioverres à base de phosphates du système Na₂O-CaO-TiO₂-P₂O₅ Elaboration, caractérisation et évaluation biologique

09 - Matériaux et santé

#AF-09-1579

A. El Jazouli ¹, J. Amedee ².

¹Laboratoire de Chimie des Matériaux Solides(LCMS) – URAC17-FSBM, UH2MC, Casablanca - Casablanca (Maroc), ²Laboratoire Bioingénierie Tissulaire (BIOTIS), U1026-INSERM, Bordeaux - Bordeaux (France).

Les verres bioactifs sont des matériaux adaptés à l'ingénierie tissulaire osseuse en raison de leur propriété ostéoconductrice. Des cellules ostéocompétentes telles que les cellules souches mésenchymateuses humaines sont associées au matériau dans le but de potentialiser la formation osseuse.

Le présent travail est relatif à l'élaboration, la caractérisation physico-chimique, l'évaluation in vitro et in vivo et le potentiel ostéoinducteur des verres du système Na₂O-CaO-TiO₂-P₂O₅. La synthèse de ces verres a été réalisée par fusion des réactifs, à environ 1050°C, suivie d'une trempe dans un moule cylindrique à base de graphite. L'étude par diffraction des rayons a confirmé leur état amorphe. L'étude par DSC a permis de préciser leurs températures de transition vitreuse T_g, de cristallisation T_c et de fusion T_f. Les barreaux de verres obtenus sont ensuite recuits à une température légèrement inférieure à celle de transition vitreuse, puis coupés sous forme de pastilles, pour la réalisation des tests biologiques.

La biocompatibilité des bioverres du système Na₂O-CaO-TiO₂-P₂O₅ a été ensuite évaluée in vitro par l'étude de l'adhésion, la prolifération et la différenciation de cellules souches mésenchymateuses humaines issues de la moelle osseuse. Les résultats démontrent que ces bioverres permettent l'adhésion et la prolifération de ces cellules. Les marqueurs de différenciation tels que le cbfa1, la phosphatase alcaline ou encore l'ostéopontine, sont exprimés par les cellules en contact avec les matériaux. Ces matériaux ont été implantés dans les condyles fémoraux chez des rats (lésion osseuse de 2,8 mm de diamètre) pendant 1 mois afin d'évaluer in vivo le potentiel ostéoconducteur de ces matériaux. Le tissu osseux néoformé au contact de l'implant a été étudié par analyses histologiques sur coupes non décalcifiées. Les résultats démontrent la formation d'un tissu osseux au contact de l'implant qui devra être quantifié par analyses d'images. Ce dernier point fait l'objet des perspectives de ce travail.

AF-09-1596

Nouvelle méthode in vitro pour évaluer la visibilité des stents coronaires

09 - Matériaux et santé

#AF-09-1596

J. Dobránszky.

MTA-BME Research Group for Composite Science and Technology - Budapest (Hongrie).

En radiologie invasive, l'imagerie par rayons X est utilisée à la fois pour suivre le système de délivrance et pour assurer le positionnement correct des stents. Jusqu'à présent, il n'y a pas d'échelle objective et quantitative pour déterminer la visibilité par rayons X qui est également connue comme la radio-opacité. Il y a un besoin évident de la part des cardiologues interventionnels pour une méthode in vitro et quantitative de l'évaluation à laquelle la visibilité par rayons X peut être classée de façon répétable et objective, dans un formulaire validé à travers un large éventail de domaines. Par conséquent, le développement de la démarche d'évaluation quantitative présentée a été décidé afin de classer sans ambiguïté la radio-opacité des implants cardiovasculaires donnés sous conditions dans des conditions d'imagerie in vitro. Dans ce travail, un coefficient dite visibilité relative par rayon X (XVR), qui exprime la visibilité du stent comparativement à l'arrière-plan et la méthode de détermination de la valeur de cet coefficient, est introduit. Le coefficient XVR est lié à une méthode de quantification simple basée sur l'analyse d'image des images de stent obtenues par microscopie aux rayons X. Néanmoins, cette méthode de quantification de radio-opacité du stent peut aussi être utilisée dans une large gamme de contextes cliniques.

CM-09-1604

Conception d'hydrogels biocompatibles à partir de blocs hybrides trialcoxysilanes

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1604

C. Echalié¹, S. Jebors², J. Cicionne¹, X. Garric², H. Van Den Berghe², J. Coudane², M. Amblard², A. Mehdi³, J. Martinez², G. Subra².

¹IBMM - ICG - Montpellier (France), ²IBMM - Montpellier (France), ³ICG - Montpellier (France).

La conception de matériaux biocompatibles est importante pour l'ingénierie tissulaire, la chirurgie réparatrice et la libération contrôlée de principes actifs.^(1,2) L'introduction covalente de molécules bioactives dans ces matériaux présente de nombreux avantages et reste un challenge. Dans ce contexte, nous avons développé un procédé sol-gel pour préparer des hydrogels hybrides par une approche bottom-up.⁽³⁾

Des unités de polyéthylène glycol ont été fonctionnalisées par des groupements trialcoxysilanes. Ces blocs hybrides ont été utilisés pour former des hydrogels dans des conditions biocompatibles. Une étude rhéologique des gels a montré qu'en faisant varier la concentration en blocs hybrides on pouvait grandement moduler l'élasticité et la rigidité des matériaux. Enfin, de nouvelles propriétés biologiques ont pu être conférées à ces gels par incorporation covalente de peptides hybrides trialcoxysilanes.

(1) Byung-Soo Kim, In-Kyu Park, Takashi Hoshiba, Hu-Lin Jiang, Yun-Jaie Choi, Toshihiro Akaike, Chong-Su Cho, *Progress in Polymer Science*, **2011**, 36, 238-268.

(2) Arti Vashist, Atul Vashist, Y. K. Gupta, Sharif Ahmad, *Journal of Materials Chemistry B*, **2014**, 2, 147-166.

(3) Said Jebors, Sebastien Cecillon, Clément Faye, Christine Enjalbal, Muriel Amblard, Ahmad Mehdi, Gilles Subra, Jean Martinez, *Journal of Materials Chemistry B*, **2013**, 1, 6510-6515.

CM-09-1607

Nouveaux biomatériaux auto-supportés combinant les propriétés à la fois d'un gel de protéines et d'un polymère synthétique : réseaux interpénétrés à base de fibrine

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1607

L. Bidault ¹, M. Deneufchatel ², C. Vancaeyzeele ³, M. Hindié ⁴, V. Larreta-Garde ⁴, O. Fichet ³.

¹I-Mat - Cergy-Pontoise (France), ²i-Mat - Cergy-Pontoise (France), ³LPPI - Cergy-Pontoise (France), ⁴ERRMECE - Cergy-Pontoise (France).

Malgré leurs propriétés biologiques très intéressantes pour les applications cliniques, les gels de fibrine à la concentration physiologique ne peuvent pas être facilement manipulés. Pour améliorer leurs propriétés mécaniques, un gel de fibrine a été associé dans une architecture de Réseaux Interpénétrés de Polymères (RIP) à un co- réseau de l'alcool polyvinylique (PVA) et d'albumine (SA). Ces derniers ont été préalablement modifiés avec des fonctions méthacrylate afin de synthétiser le co- réseau PVAcSA par copolymérisation radicalaire.

La répartition homogène de l'albumine et de la fibrine dans le RIP a été vérifiée par imagerie par microscopie confocale à balayage laser et les propriétés mécaniques ont été quantifiées par rhéologie. La présence de SA permet d'obtenir des co- réseaux biodégradables par hydrolyse enzymatique, de même que les RIP correspondants. Enfin, la viabilité des fibroblastes à la surface des différents RIP a été étudiée pour démontrer leur biocompatibilité.

Cette approche originale a permis de réaliser un matériau à base d'un gel physiologique de fibrine avec des propriétés mécaniques le rendant manipulable et pouvant être dégradé de façon contrôlée. Cette combinaison de propriétés permet une meilleure viabilité des fibroblastes mis en culture à leur surface en comparaison d'un matériau équivalent non biodégradable et laisse envisager des application dans le domaine de l'ingénierie tissulaire.

CI-09-1608

Nouvelle commission mixte SF2M-GFC 'Matériaux pour la santé' : objectifs, fonctionnement, partenaires actuellement impliqués

09 - Matériaux et santé

#CI-09-1608

J. Chevalier.

INSA-LYON - Lyon (France).

Une nouvelle commission mixte SF2M-GFC (Société Française de Métallurgie et de Matériaux-Groupe Français de la Céramique) a été créée en Octobre 2013. Le positionnement scientifique et technique de cette commission a été réfléchi de telle sorte à être cohérent par rapport aux compétences et thématiques fédératrices de la SF2M et du GFC et à leur tradition de relations étroites avec l'industrie. Ce positionnement est aussi voulu singulier et cohérent par rapport aux sociétés savantes et associations déjà présentes. Aussi, les thèmes clés de la commission sont les suivants :

- Elaboration
- Relations microstructures - propriétés
- Comportement à long terme et fiabilité
- Modifications de surface et interactions biologiques et fiabilité
- Matériaux support de l'ingénierie tissulaire

La commission regroupe des spécialistes des trois classes de matériaux, métalliques et céramiques principalement, mais aussi polymères, dans toutes les facettes de la science des matériaux : de la synthèse et l'élaboration de matériaux (génèse de microstructures) à la caractérisation multi-échelle et multi-physique, jusqu'aux propriétés mécaniques et biologiques et la bio-dégradation. Les membres actuels de la commission, une vingtaine d'académiques et industriels, présentent pour la plupart des relations avec des cliniciens, assurant une réflexion globale dès la conception de nouveaux dispositifs médicaux. La commission est amenée à s'élargir et de nouveaux membres sont bienvenus.

Les principales actions prévues de la commission sont les suivantes :

- A partir de 2015 : colloque annuel de la commission mixte,
- Incitation vers des projets collaboratifs entre universitaires de différents champs disciplinaires et avec des industriels (ANR, FUI, H2020),
- Création d'un prix de la meilleure thèse SF2M-GFC dans le domaine des matériaux pour la santé, décerné lors de journées annuelles de la commission mixte,
- Organisation d'un congrès international en France dans les prochaines années,
- Liens avec d'autres réseaux/commissions (CEFRACOR/TITANE, par exemple)
- actions de formations ou école(s) d'été.
- Site WEB (panorama, actualités).

Le poster présenté à Matériaux 2014 précisera ces différents aspects.

CM-09-1618

Préparation de nanocapsules recouvertes de dextrane par réaction de Chimie "Click" interfaciale au cours d'un procédé d'émulsion-évaporation de solvant

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1618

K. Poltorak, L. Forero, J.L. Six, M. Léonard, A. Durand, C. Nouvel.

LCPM -FRE 3564 Université de Lorraine-CNRS - Nancy (France).

Les nanocapsules lipidiques constituées d'une écorce polymère et d'un réservoir liquide présentent certains avantages par rapport aux nanoparticules pour la vectorisation de principes actifs[1-2]: forte capacité d'encapsulation, capacité de moduler la cinétique de libération grâce à la nature et l'épaisseur de l'écorce.... C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à la préparation de nanocapsules à cœur lipidique Miglyol et présentant une écorce polymère hydrophobe recouverte d'une couche hydrophile dextrane.

Pour obtenir des nanocapsules recouvertes de dextrane, il peut être intéressant d'utiliser des techniques de classique ségrégation de phase durant un procédé d'émulsion évaporation de solvant par exemple afin d'éviter l'utilisation d'un cœur sacrificiel qu'il est souvent difficile d'éliminer après la formation des capsules (comme dans les procédés d'adsorption couche par couche)[2]. Cependant, le contrôle de la morphologie des objets peut s'avérer délicat si bien que l'on peut essayer de favoriser la formation de l'écorce à l'interface de la nanoémulsion. Pour cela, il est intéressant d'utiliser des dérivés tensioactifs qui à la fois stabilisent cette nanoémulsion et réagissent à l'interface. Ainsi, cette présentation montrera comment à l'aide travaux précédents[3] nous avons pu optimiser au cours d'un procédé d'émulsion/évaporation de solvant des réactions de couplage par chimie click entre un polylactide fonctionnalisé à son extrémité (qui constituera l'écorce de la capsule) et des fonctions réactives d'un dérivé du dextrane à l'interface des nanogouttelettes.

[1] C. E. Mora-Huertas, H. Fessi, A. Elaissari, *Int. J. Pharmaceutics* 2010, 385, 113–142

[2] N. Anton, J. P. Benoit, P. Saulnier, *J. Control. Release* 2008, 128, 185-199

[3] M. Laville, J. Babin, I. Londono, M. Legros, C. Nouvel, A. Durand, R. Vanderesse, M. Léonard, J-L. Six, *Carb. Polym.* 2013, 93 537–546

AF-09-1626

Nanocapsules recouvertes de dextrane via polymérisation en miniémulsion interfaciale à partir de transurfs.

09 - Matériaux et santé

#AF-09-1626

L. Forero, J.L. Six, J. Babin, A. Durand, C. Nouvel.

LCPM -FRE 3564 Unverstié de lorraine-CNRS - Nancy (France).

Dernièrement une attention toute particulière a été apportée sur l'élaboration de nanocapsules polymères de structures bien définies(1-2). Les nanocapsules apparaissent en effet comme très prometteuses dans de nombreux domaines et notamment pour la vectorisation de principes actifs.

Des nanocapsules à propriétés de surface contrôlées pouvant être employées pour la vectorisation des principes actifs ont été fabriqués par Polymérisation Addition Fragmentation Transfert Réversible (RAFT) en miniémulsion à l'aide d'un Transsurf. Elles sont composées d'un cœur huileux en Miglyol 810, d'une écorce interne en poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et d'une couronne externe hydrophile à base de dextrane.

Pour cela , l'utilisation combinée d'une polymérisation en miniémulsion et d'une polymérisation RAFT et d'un dérivé du dextrane Transurf (à la fois stabilisant de la nanoémulsion et macro-agent de transfert RAFT au cours de la polymérisation) permet d'envisager de contrôler la structure des nanocapsules obtenus en localisant la polymérisation à l'interface.

Le transurf est un dérivé amphiphile du dextrane porteur à la fois de chaînes alkyles hydrophobes et de groupement dithiobenzoate (CTA). Ces groupements CTA vont jouer le rôle d'agent de transfert RAFT et permettent la croissance des greffons PMMA à partir de la dorsale dextrane conduisant à la formation de l'écorce polymère interne. Le contrôle de la polymérisation devraient permettre de contrôler l'épaisseur cette écorce, essentielle au contrôle de la cinétique de libération du principe actif encapsulé.

1) N. Anton, J. P. Benoit, P. Saulnier, J. Controlled Release 2008, 128, 185-199

2) C. E. Mora-Huertas, H. Fessi, A. Elaissari, 2010, 385, 113–142

CM-09-1637

Continuous Droplet Interface Crossing Encapsulation (cDICE): artificial cells and capsules

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1637

G. Massiera, E. Loiseau, C. Claudet, M. In, M. Abkarian.

Université de Montpellier 2 - Laboratoire Charles Coulomb - Montpellier (France).

The Continuous Droplet Interface Crossing Encapsulation (cDICE) [1] is an easy and robust method for producing, at high yield, monodisperse lipid vesicles with a controlled content as well as capsules with a designed shell. We will discuss the physical mechanisms involved in the production of both cDICE vesicles and capsules, and several applications of this method, such as its use as an artificial red blood cell, or for artificial tissues.

The set-up consists of a cylindrical rotating topped-chamber, filled with a Dispersing Aqueous Solution (DAS) and a lower density lipid-in-oil solution (LOS) that form a vertical interface due to the centrifugal force. A capillary is introduced in the LOS and droplets of the aqueous solution to be encapsulated (EAS) continuously drip off the capillary. As soon as they detach from the capillary, they are centrifuged towards the LOS/DAS interface. During their 'flight' across the LOS layer, a monolayer of lipids adsorbs onto the aqueous droplets, which zip with another monolayer during the crossing of the LOS/DAS interface.

For the design of original capsules, the lower density LOS solution is replaced by a low density fluid (LDF), which will in fine constitute the shell of the capsules. In this version of cDICE, the rotation speed of the chamber is high as the droplet inertia should be high enough to entrain LDF during the interface crossing. The LDF shell is turned solid right after the passage using either a temperature trigger or photopolymerization.

The cDICE method allows to encapsulate various biological solutions (biopolymers, hemoglobin, colloids, polymeric gels, cells. . .) in membranes that can be composite and/or asymmetric, or polymeric.

[1] Loiseau E, Abkarian M, Massiera G., *Soft Matter*, 7, p.4610-4614 (2011)

CM-09-1665

Nanoparticules à luminescence persistante dans le rouge-proche infrarouge pour l'imagerie in vivo

09 - Matériaux et santé

#CM-09-1665

C. Chanéac.

UPMC-CNRS - Paris (France).

Nanoparticules à luminescence persistante dans le rouge-proche

infrarouge pour l'imagerie in vivo

C. Rosticher, B. Viana, C. Chanéac*

Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, CNRS, Collège de France, UMR 7574, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, F-75005, Paris, France

Dans le domaine de l'imagerie médicale et plus particulièrement celui de l'imagerie optique, l'utilisation de nanoparticules à luminescence persistante dans le rouge-proche infrarouge comme sondes utilisables en imagerie in vivo s'avère pertinente et prometteuse. La luminescence persistante est la propriété que possèdent certains matériaux de continuer à émettre de la lumière après la fin de l'excitation durant plusieurs dizaines de minutes. Ces particules présentent l'avantage de pouvoir être excitées préalablement à l'injection dans le milieu biologique, et éviter ainsi les phénomènes d'autofluorescence et d'absorption rencontrés en imagerie optique in vivo.

Les marqueurs luminescents inorganiques que nous avons synthétisés sont des silicates ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), ou des phosphates, dopés par des ions de métaux de transition. La luminescence dépend de l'association matrice hôte-dopant c'est-à-dire de l'impureté (dopant) et de son environnement local à l'échelle atomique. Ainsi, nous avons optimisé les compositions chimiques en vue d'obtenir des sondes performantes et qui soient biocompatibles et biodégradables. Nous avons également développé des oxysulfures de gadolinium dopés Eu^{3+} , Ti^{4+} et Mg^{2+} avec des propriétés bimodales, alliant luminescence persistante et propriétés magnétiques. En Imagerie par Résonance Magnétique, ces composés ont un effet T1 prononcé et un effet T2 observable. Les nanocristaux aujourd'hui disponibles donnent un signal parfaitement détectable, d'ores et déjà compatible avec l'imagerie sur animaux vigiles.

Nanoprobes with near-infrared persistent luminescence for in vivo imaging, le Masne de Chermont Q., Chanéac C., Seguin J., Pellé F., Maitrejean S., Jolivet J. P., Gourier D., Bessodes M., Scherman D., PNAS, Vol. 104, 22, 2007, pp. 9266-9271.

CI-09-1737

Congélation des colloïdes: un procédé polyvalent pour des matériaux bioinspirés innovants

09 - Matériaux et santé

#CI-09-1737

S. Deville.

CNRS, UMR3080 - Cavailon (France).

La solidification ou la congélation des colloïdes ou suspensions colloïdales se rencontre dans une variété remarquable de situations et procédés, comme la congélation des sols dans les régions polaires, la formation de la glace de mer en hiver, l'ingénierie alimentaire, la cryo-préservation des cellules et tissus biologiques, ou encore la filtration de l'eau et des polluants.

L'utilisation de la congélation des colloïdes en science des matériaux s'inspire du phénomène de congélation de l'eau de mer en région polaire, en remplaçant les impuretés et microorganismes de l'eau de mer par des poudres céramiques aux caractéristiques bien contrôlées. La congélation contrôlée de ces suspensions permet la formation d'une structure congelée où les particules concentrées se trouvent entre les cristaux de glace lamellaires. La glace peut alors être éliminée par sublimation, conduisant à la formation de macroporosité. Ces pores sont une réplique fidèle des cristaux de glace. Une étape ultérieure de frittage, nécessaire dans le cas des matériaux céramiques, permet la densification locale des crus ainsi obtenus.

Au delà de l'obtention de structures macroporeuses, la croissance des cristaux de glace peut également être utilisée comme procédé d'autoassemblage en volume, conduisant à la formation de matériaux architecturés complexes et bioinspirés, présentant des propriétés mécaniques remarquables.

Figure: Matériau naturel (nacre, haut) et matériau synthétique bioinspiré (céramique, bas).

AF-09-1770

Nanoparticules à luminescence persistante pour l'imagerie du vivant

09 - Matériaux et santé

#AF-09-1770

C. Richard.

CNRS UMR8258 - Paris (France).

Nanoparticules à luminescence persistante pour l'imagerie du vivant

Teston E, Maldiney T, Seguin J, Bessodes M, Scherman D, Richard C.

Unité de Technologies Chimiques et Biologiques pour la Santé (UTCBS); UMR 8258 CNRS; U 1022 Inserm; Université Paris Descartes, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Paris, F-75270 cedex France; Chimie-ParisTech, Paris, F-75231 cedex France

Les derniers développements dans le domaine de l'imagerie optique du petit animal ont permis de voir apparaître plusieurs nouvelles sondes photoniques.(1) Notre laboratoire a proposé l'utilisation de nanoparticules à luminescence persistante (PLNP) pour l'imagerie optique en temps réel chez le petit animal.(2) Comparables à des condensateurs optiques, ces nanocristaux se chargent sous l'effet d'une excitation lumineuse et émettent de la lumière sur une période pouvant aller de quelques minutes à plusieurs heures. Ces propriétés de luminescence persistante permettent une détection optique à travers les tissus, sans phénomène d'autofluorescence.

Nous rapporterons les premiers exemples d'utilisation de ces nanoparticules à luminescence persistante pour l'imagerie du petit animal.(2) Nous montrerons comment la fonctionnalisation de leur surface permet le ciblage de plusieurs lignées cancéreuses (3) et décrirons l'impact du diamètre sur leur biodistribution.(4) Nous retracerons les étapes qui ont permis de passer de la première génération de nanoparticules, uniquement visible pendant 1 heure in vivo au matériau intermédiaire détectable 5 fois plus longtemps (5) pour enfin découvrir le matériau de dernière génération, ré-excitable in situ permettant un suivi in vivo sans contrainte de temps.(6) Enfin nous présenterons des exemples d'utilisation de cette sonde nanoparticulaire pour imager des tumeurs ou suivre des cellules in vivo.(7)

- 1) Weissleder R et al. Nature 2008; 452, 580-589
- 2) le Masne de Chermont Q, et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2007; 104, 9266-9271
- 3) Maldiney T, et al. Bioconjugate Chem. 2012; 23, 472-478
- 4) Maldiney T, et al. ACS Nano. 2011; 5, 854-862
- 5) Maldiney T, et al. J. Am. Chem. Soc. 2011; 133, 11810-11815
- 6) Maldiney T, et al. French Patent FR1250846, 2012
- 7) Maldiney T, et al. Nature Materials 2014, 13, 418-426

CI-09-1773

Design physico-chimique des nanoparticules et internalisation cellulaire

09 - Matériaux et santé

#CI-09-1773

J. Pourchez ¹, V. Forest ¹, A. Kurtz-Chalot ¹, M. Martini ², C. Villiers ³, M. Cottier ⁴, D. Bernache-Assollant ⁵.

¹Ecole des Mines de Saint-Etienne - LINA - Saint-Etienne (France), ²ILM - Lyon (France), ³IAB - Grenoble (France), ⁴UJM-LINA - Saint-Etienne (France), ⁵Ecole des Mines de Saint-Etienne - Saint-Etienne (France).

Il est essentiel d'identifier les paramètres physiques et chimiques impliqués dans la toxicité potentielle et le devenir cellulaire des nanoparticules. Nous proposons d'analyser la prise en charge des nanoparticules par les macrophages. Nos travaux utilisent des nanoparticules modèles synthétisées à façon. Il s'agit de nanotraceurs spécifiques de la phagocytose afin d'étudier l'impact des paramètres taille et fonctionnalisation de surface sur l'internalisation cellulaire. Des nanoparticules de 50-70nm et de fonctionnalisation différentes ont révélé que les nanoparticules les moins internalisées et les plus cytotoxiques ont été les nanoparticules « positives ». Elles sont également les plus adsorbées à la membrane cytoplasmique. Nous avons également montré l'influence de la pégylation des nanoparticules de silice. En effet les nanoparticules non pégylées présentant une relative faible gêne stérique sont les plus internalisées. A l'inverse l'adsorption des nanoparticules à la membrane cytoplasmique associée à une perte d'intégrité membranaire est indépendante de la pégylation mais corrélée à la charge de surface initialement positive des nanoparticules. L'impact de la corona protéique déterminant l'identité biologique des nanoparticules a également été mis en évidence.

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

10

Matériaux fonctionnels

10 - Matériaux fonctionnels

AF-10-7

Elaboration et étude structurale et magnétique de manganite de double pérovskite $\text{Sm}_{1.5}\text{SrBa}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-7

M. Oubla ¹, M. Lamire ¹, H. Lassri ², S. Benmokhtar ³, E.K. Hlil ⁴.

¹Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques (LPCMI), Faculté des Sciences Aïn-Chock, - Casablanca (Maroc), ²Laboratoire de Physique des Matériaux, Micro-électronique, Automatique et Thermique, Faculté des Sciences Aïn-Chock, - Casablanca (Maroc), ³Laboratory of chemistry and Physics of Materials, Department of chemistry, Faculty of Sciences, Ben Msik, - Casablanca (Maroc), ⁴Institut Néel, CNRS et Université Joseph Fourier, BP 166, 38042 Grenoble cedex 9, France - Grenoble (France).

Récemment, les manganites bicouches $\text{Ln}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ des phases Ruddlesden-Popper ($n = 2$) [1] ont attiré une grande attention scientifique et technologique [2-4] en raison de leurs propriétés électriques et magnétiques extraordinaires, en particulier le phénomène de magnétorésistance colossale [5,6] qui a rendu ces matériaux potentiellement utiles dans une infinité d'applications technologiques. Dans ce cadre nous présentons les études structurale et magnétique d'une nouvelle phase de formule $\text{Sm}_{1.5}\text{SrBa}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$. L'échantillon a été préparé par la méthode de Co-précipitation et caractérisé par diffraction des rayons X sur poudre. Ces résultats suggèrent que l'échantillon est monophasé et indexé dans un système quadratique de l'iso-type de $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ de groupe d'espace $I4/mmm$.

Les mesures du moment magnétique au champ faible (0.05 Tesla) en fonction de la température ont été réalisées. Ces résultats montrent la présence de fortes interactions antiferromagnétiques en dessous de la température de Néel $T_N = 25$ K, et que l'ion manganèse est présent au sein de cette phase dans des états de valence mixtes Mn^{3+} et Mn^{4+} . La variation de magnétisation en fonction du champ magnétique à une température de 5K a été également étudiée. Cette étude a révélé l'absence de la saturation même avec des champs magnétiques intenses de 10 Tesla.

Référence :

[1] Ruddlesden, S.N., Popper, P.: Acta Crystallogr. 10, 538–539 (1957)

- [2] Mahendiran, R., Tiwary, S.K., Raychaudhuri, A.K., Ramakrishnan, T.V., Mahesh, R., Rangavittal, N., Rao, C.N.R.: Phys. Rev. B 53, 3348 (1996)
- [3] Tiwari, A., Rajeev, K.P.: Phys. Rev. B 60, 10591 (1999)
- [4] Tiwari, A., Chugh, A., Jin, C., Kumar, D., Narayan, J.: Solid State Commun. 121, 679 (2002)
- [5] Rao, C.N.R., Raveau, B. (eds.): Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides. World Scientific, Singapore (1998)
- [6] Haghiri-Gosnet, A.-M., Renard, J.-P.: J. Phys. D, Appl. Phys. 36, R127 (2003)

AF-10-37

Optical characterization of ITO films prepared in different atmospheres using Spectroscopic Ellipsometry

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-37

C. Eypert, J.P. Gaston.

Horiba Scientific - Palaiseau (France).

Indium tin oxide (ITO) thin films have attracted interest because of their unique characteristics of good conductivity, high optical transmittance over the visible wavelength region, excellent adhesion to the substrate and easy patterning ability.

ITO is often used to make transparent conductive coatings for displays such as liquid crystal displays, flat panel displays, plasma displays, touch panels, and electronic ink applications, but also used in organic light-emitting diodes, solar cells.

In this work, we will present the effect of the heat treatment conditions in various atmospheres on optical properties of ITO films, by spectroscopic ellipsometry over the spectral range 190-2100nm. Spectroscopic Ellipsometry is a very powerful technique used to measure thin films thickness, optical constants, band gap energy, interface and surface roughness, etc. It can be applied in situ or ex situ and it is ideally suited for the control of thin film structures.

These ITO films were made on silicon substrate, by DC sputtering in a partial pressure of argon of $7 \cdot 10^{-3}$ Bar. After the deposition, the films were annealed at 500°C during 4 hours with a slow cooling in various atmospheres, such as air, vacuum (0.6bar) and N₂ (1Bar).

AF-10-40

Étude de $MnFe_2O_4$ élaboré à partir de réactifs non standards extraits de minerais marocains

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-40

Y. Redouany ¹, Y. Mouhib ¹, B. Samir ², B. Mohammed ³.

¹doctorant - Rabat (Maroc), ²chercheur - Rabat (Maroc), ³professeur - Rabat (Maroc).

La valorisation des ressources naturelles est une thématique qui prend de plus ample de l'ampleur, car les ressources minérales sont un élément clé du développement des économies industrialisées. Depuis peu, l'envolée du cours des matières premières et des métaux provoque une recherche de nouveaux gisements, et le développement de nouvelles techniques ou méthodes de valorisation. Cette étude s'inscrit dans le cadre d'un projet de collaboration ambitieux entre la fondation MASCIR et le groupe MANAGEM dont l'objectif est d'adapter différents procédés de synthèse aux spécificités de la matière première fournis par MANAGEM (des réactifs non standards extraits de minerais marocains) afin de produire des ferrites.

En effet les ferrites sont des matériaux à structure spinelle de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ et de formule chimique MFe_2O_4 où M est un ion métallique divalent (Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} ...etc.). Dans cet arrangement les anions oxygènes forment un réseau cubique à faces centrées définissant des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques et selon la répartition des ions divalents et trivalents dans les deux sites, la ferrite peut être directe, inverse ou partiellement inverse. La formule générale est $(M_{1-\lambda}Fe_{\lambda})A(M_{\lambda}Fe_{2-\lambda})BO_4$. Où λ représente le degré d'inversion.

Dans cette étude expérimentale, nous nous sommes intéressés à la matrice ferrite de manganèse $MnFe_2O_4$. Durant ces deux dernières décennies la recherche s'est orientée vers le développement de nouvelles méthodes pour élaborer des nanoparticules de $MnFe_2O_4$ sous forme de poudre ou couches minces à bas coût.

Dans ce travail, nous allons présenter la méthode de synthèse adoptée pour élaborer des poudres de ferrites de manganèse. Celle-ci a donné des résultats reproductibles à des températures de calcination relativement basses comparativement à la voie solide conventionnelle. On présentera l'influence des paramètres expérimentaux mis en œuvre dans l'élaboration de la poudre de ferrite. Les caractérisations physico-chimiques (ATG,

DRX, IRTF, EDX), morphologiques (MEB) et magnétiques sont étudiées en liaison avec les températures des traitements thermiques et le temps d'élaboration.

AF-10-43

Étude de ferrite de Zinc élaboré à partir de réactifs non standards extraits de minerais marocains

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-43

Y. Mouhib ¹, Y. Redouany ¹, S. Briche ², M. Belaiche ³.

¹Doctorant - Rabat (Maroc), ²Chercheur - Rabat (Maroc), ³Professeur - Rabat (Maroc).

Les nanoferrites de zinc sont des oxydes magnétiques ayant comme formule structurale $ZnFe_2O_4$. Ces nanomatériaux présentent des propriétés électriques et magnétiques très intéressantes, qui les rendent plus attractif dans divers domaines d'application tels que les fluides magnétiques, les absorbants magnétiques, la micro-électronique, la biotechnologie (hyperthermie, drug-Delivery).

Généralement le ferrite de zinc est préparé par la méthode céramique. Toutefois, cette méthode nécessite des températures de frittage très élevées qui peuvent provoquer l'évaporation du zinc dans le ferrite, induisant ainsi une modification de la stœchiométrie souhaitée ce qui affecte les propriétés électriques et magnétiques.

Dans cette étude, les nanoferrites de zinc ont été synthétisées par la méthode de coprécipitation à partir de réactifs non standards (non commerciales) extraits de minerais marocains. Une préparation préliminaire des réactifs a été effectuée afin de les rendre compatibles avec la synthèse en milieu humide. On étudie l'influence des traitements thermiques sur la cristallinité de la phase et la microstructure des particules. Les températures de calcination choisies sont inférieures à 907°C , laquelle conduit à l'évaporation du zinc. L'étude structurale a montrée que la phase cristallise à basse température. L'évolution de la taille des particules et le paramètre de maille a été étudiée en fonction de la température de calcination. L'étude morphologique a révélée la formation de particules microniques très dense sous forme de bloc rectangulaire.

CM-10-112

Pigments thermochromes et piézo-chromes irréversibles pour détection de températures et de chocs.

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-112

M. Gaudon, A. Demourgues, V. Blanco-Gutierrez.

ICMCB-UPR9048 - Bordeaux (France).

Sans présumer du caractère réversible ou irréversible du phénomène, les matériaux aux propriétés X-chromes peuvent être définis comme des composés dont la couleur change avec un stimulus externe. Par exemple, la « thermochromie » et la « piézo-chromie » se réfèrent à la capacité d'un matériau à changer de couleur en fonction de la température ou de la pression extérieure.

L'accent sera ici mis sur deux familles d'oxydes d'éléments de transition : CuMoO_4 [1-5] et CoMoO_4 [6,7]. Ces molybdates présentent une brusque modification de couleur due à un réarrangement structural sévère. Cette transition de phases de premier ordre peut être provoquée par la pression, la température ou même par une protonation de surface [8]. Pour les deux familles d'oxydes, la forme allotropique haute température / basse pression présente des tétraèdres $[\text{MoO}_4]$ tandis que la forme basse température / haute pression présente des octaèdres $[\text{MoO}_6]$.

Deux leviers différents agissant sur le contrôle de la température de transition thermochromique et/ou de la pression de transition piézo-chromique ont été étudiés : (i) le dopage des oxydes $(\text{Cu/Co})\text{MoO}_4$ avec divers métaux de transition [1, 4, 5, 7], (ii) le contrôle de la morphologie de l'oxyde, en particulier de la taille des cristallites [6]. De plus, pour le phénomène de piézo-chromie, le mode d'application de la pression (isostatique, uniaxiale) affecte de manière significative la réponse de ces matériaux [5,6]. L'impact des modifications chimiques ou morphologiques sur les paramètres de transition est étudié par diffraction des neutrons/rayons X, par spectroscopies optiques, mesures calorimétriques et microscopie électronique... Ces matériaux reçoivent actuellement une attention particulière en raison de leurs applications potentielles comme indicateurs de température/pression conviviale, notamment dans les domaines de l'amélioration de la sûreté/sécurité, gadgets, emballage, motorisation, autoclaves, peinture et vernis de détection de chocs....

Il a par ailleurs été montré que ces matériaux présentent un effet « thermosalient », c'est-à-dire que la transition de phase peut être associée à un fort déplacement, voire des sauts des

crystallites concernés (effet « pop corn »). Cette dernière observation ouvre une nouvelle fenêtre pour des applications comme « actionneurs » ou convertisseurs d'énergie (thermique à mécanique).

Références

1. M. Gaudon et al. *Advanced Materials*, 19, 3517-3519, 2007.
2. M. Gaudon et al. *Inorganic Chemistry*, 48, 2136-2139, 2009.
3. A.-E. Thiry et al. *Chemistry of Materials*, 20, 2075-2077, 2008.
4. M. Gaudon et al. *Inorganic Chemistry*, 46, 10200-10207, 2007.
5. M. Gaudon et al. *Inorganic Chemistry*, 47, 2404-2410, 2008.
6. L. Righetti et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 1319-1324, 2011.
7. L. Robertson et al. *Inorganic Chemistry*, 50, 2878-2884, 2011.
8. M. Gaudon et al. *Chemistry of Materials*, 22, 5905-5911, 2010.

CM-10-118

Etudes microstructurales et propriétés piézoélectriques de couches minces à structure pérovskite en feuillets ou pyrochlore frustrée

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-118

A. Bayart ¹, S. Saitzek ¹, A. Ferri ¹, M. Huvé ², P. Roussel ², R. Desfeux ¹.

¹UArtois, UCCS - Lens (France), ²ENSCL, UCCS - Lille (France).

Les oxydes complexes de structures $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (avec Ln=Lanthanide et B=Ti ou Zr) présentent aujourd'hui une forte attractivité dans la communauté scientifique du fait de leur fort potentiel multifonctionnel. Cette famille de composés possède des propriétés catalytiques, optiques et piézo-/ferroélectriques. A titre d'exemple, ces derniers sont utilisés pour la dégradation de polluants de type COV en photo-catalyse. En optique, ils peuvent être employés comme matrice d'insertion pour des terres rares et permettre ainsi l'élaboration de nouveaux luminophores. Dans leur structure monoclinique, ces matériaux présentent également des propriétés piézo-/ferro- et pyro-électriques, avec une température de Curie significativement élevée ($T_c \sim 1500^\circ\text{C}$). Cette caractéristique permet d'envisager des utilisations en milieux extrêmes, telles que la réalisation de systèmes Micro-/Nano-électromécaniques (M/NEMs) ou d'injecteurs piézoélectriques pour l'industrie automobile ou aérospatiale (fonctionnement à très hautes températures).

Dans ce travail, nous présenterons la synthèse de films minces $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par la technique d'ablation laser pulsé ou la méthode sol-gel en s'intéressant à la limite de stabilité des structures pérovskites en feuillets et/ou pyrochlores en fonction de la nature du substrat ^[1]. Nous montrerons la possibilité de synthétiser de nouvelles phases métastables $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (avec Ln=Sm, Gd, Eu) présentant des propriétés ferroélectriques lorsqu'elles sont déposées sur des substrats à faible désaccord de maille par rapport à la structure des pérovskites en feuillets. Les résultats des caractérisations structurales réalisées par Diffraction de Rayons X Haute-Résolution (cartographies de l'espace réciproque et figures de pôles) et microscopie électronique à transmission seront présentés et discutés afin d'établir les relations d'épitaxies. Les propriétés ferroélectriques seront également présentées au travers d'études conduites à l'échelle locale par Microscopie à Force Piézoélectrique (PFM). Dans une dernière partie, nous présenterons également une étude sur les propriétés ferroélectriques de films minces de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ déposés sur SrTiO_3 orienté (110) présentant une structure de type pyrochlore frustrée ^[2].

[1] Z. Shao, S. Saitzek, P. Roussel, R. Desfeux, J. Mater. Chem., 2012, 22 (47), 24894 – 24901.

[2] S. Saitzek, Z. Shao, A. Bayart, A. Ferri, M. Huvé, P. Roussel, R. Desfeux, Journal of Materials Chemistry C, 2014 (Sous presse) - doi: 10.1039/C4TC00207E.

CM-10-122

Assemblages de tétraèdres O(Bi,M)₄ : diversités structurales et propriétés

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-122

M. Colmont, A. Aliev, J. Olchowka, M. Huvé, M. Lû, O. Mentré.

Université Lille Nord de France, UMR 8181 CNRS, Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS USTL) - Villeneuve D'ascq (France).

Les matériaux inorganiques contenant des anions oxo-centrés XA_4 (X = anion, A = cation métallique) attirent l'attention des chimistes du solide depuis de nombreuses années de par leurs propriétés physiques intéressantes dans les domaines du magnétisme, de la conductivité ionique, de la luminescence...¹ En particulier, les composés à base de bismuth associés à des groupes anioniques (XO_4 , $X= P, V, As...$ ² or TO_6 , $T= W, Mo...$, $A= Cl^3, ...$) indépendants constituent une grande famille de matériaux aux filiations structurales notables¹. Ils présentent des tétraèdres $O(Bi,M)_4$ ($M=$ un métal de transition) reliés par les arrêtes ou les sommets pour former des polycations de forme et de géométrie variables. Ainsi, la diversité des arrangements obtenus est impressionnante, formant des structures de dimensionnalité allant de 0D jusque 3D. Les tétraèdres XO_4 permettent de façonner l'entité inorganique Bi/M/O en partie à l'origine des propriétés observées. Les propriétés résultantes proviennent à la fois de la variation :

1) de la charpente inorganique Bi/M/O par l'intermédiaire de deux paramètres :

-L'effet du cation : la ségrégation des cations M ($M=$ métal de transition) influe les propriétés magnétiques de certaines topologies particulières (ex des rubans 1D ($BiCu_2PO_6$, $BiCOPO_5$) ou des feuillets infinis ($Bi_2CoO_3SO_4$)).

-L'effet du Bismuth : cet élément modifie le sous réseau cationique pouvant entraîner i) un caractère non centrosymétrique étudié au cas par cas ou ii) des propriétés optiques intéressantes⁴.

2) de l'espace inter-feuillet. Dans certains cas (ex $BiMeVOx$) c'est le groupe perovskite inter-feuillets qui porte la fonction et ramène, ici, la propriété de conductivité ionique⁵.

Quelques architectures typiques à cette famille seront présentées puis l'accent sera mis sur les propriétés mesurées.

1- S.V. Krivovichev, O. Mentré, O.I. Siidra, M. Colmont, S.K. Filatov, Chem. Rev., 113, (2013) 6459

- 2- M. Colmont, M. Huvé, O. Mentré, *Inorganic Chemistry*, 45, (2006), 6612
- 3- M. Lü, A. Aliev, J. Olchowka, M. Colmont, M. Huvé, C. Wickleder, and O. Mentré, *Inorganic Chemistry*, 53 (2014), 528
- 4- A. Aliev, J. Olchowka, M. Colmont, E. Capoen, C. Wickleder and O. Mentré, *Inorganic Chemistry*, 52 (2014), 8427
- 5- P. Fuierer, P., R. Maier, U. Röder-Roith, R. Moos, *Journal of Materials Science*, 46 (2011) 5447

AF-10-124

Études structurales et propriétés de luminescence pour les solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$ et Er

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-124

A. Bayart, S. Saitzek, J.F. Blach, R. Desfeux.

UArtois, UCCS - Lens (France).

Les titanates de lanthanide ($\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) sont largement étudiés depuis ces dernières années pour leur fort potentiel multifonctionnel. Ces matériaux possèdent généralement une structure pyrochlore/cubique pour des ions Ln^{3+} à faible rayon ionique (Sm^{3+} à Lu^{3+}), tandis qu'avec de plus grands rayons ioniques (La^{3+} à Nd^{3+}) ceux-ci adoptent plutôt une structure pérovskite en feuillets/monoclinique.

Les composés présentant une structure pérovskite en feuillets sont utilisés comme matériaux piézoélectriques et ferroélectriques pour des applications à hautes températures du fait de leur température de Curie généralement élevée (1500°C)^[1]. Les composés présentant une structure pyrochlore présentent quant à eux des propriétés de pigments à hautes températures, de photo-catalyseurs et de matériaux hôtes pour la gestion des déchets nucléaires. Plus récemment, il a été montré que $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pouvait être une excellente matrice pour l'insertion d'ion lanthanide afin de développer des matériaux luminescents émettant dans une large gamme de longueurs d'onde^[2].

Dans ce travail, nous proposons dans un premier temps de synthétiser des solutions solides de type $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$ et Er . Puis d'étudier, la limite de solubilité des ions Ln^{3+} dans la structure pérovskite en feuillets du $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Les études ont montré qu'elle peut être totale ou partielle suivant la taille du rayon ionique Ln^{3+} . Ainsi, une solution solide complète est obtenue pour la substitution au Pr^{3+} et des solutions solides partielles pour les autres ions de rayon ionique plus petit (la limite de solubilité diminuant proportionnellement à la taille de rayon ionique Ln^{3+}). L'insertion d'ions Ln^{3+} induit des propriétés de luminescence sous excitation UV dont les caractéristiques ont été analysées par spectrofluométrie et spectrométrie Raman. Les spectres d'émissions obtenus en fonction du Ln^{3+} permettent de balayer une large gamme spectrale. A ce titre, ces matériaux peuvent donc être employés comme de nouvelles sources de lumière colorée^[3], comme matériaux actifs dans des afficheurs photoluminescents ou comme capteurs UV.

[1] A. Sayir, S. C. Farmer, F. Dynys, *Ceram. Trans.* 179 (2006) 57.

[2] H. H. Yang and al., *Journal of American Ceramic Society* 92 4 (2009) 931.

[3] Z. Shao, S. Saitzek, J-F. Blach, A. Sayede, P. Roussel, R. Desfeux, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011 24 (2011) 3569.

AF-10-135

Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles obtained by the sol–gel method from Zn(CH₃COO)₂·2H₂O

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-135

M. Akkari, A. Ben Haj Amara, H. Ben Rhaïem.

UR05/13-01; PMLNMH - Bizerte (Tunisie).

This study aims at synthesizing zinc oxide nanopowders according to the sol–gel method from a methanol solution of zinc acetate dehydrate and methanol solution of KOH. Detailed structural and microstructural investigations were carried out using X-Ray Diffraction (XRD), High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) and Infrared spectroscopy (FTIR). XRD patterns examination indicates that the obtained nanoparticles are homogenous with (100), (002) and (101) reflections of hexagonal ZnO crystal structure. The ZnO particle sizes determined from HRTEM observations are situated in the 7 nm - 15 nm scale.

CM-10-141

Élaboration et Caractérisation de Nouvelles Couches Sensibles pour la Réalisation de Capteurs de CO₂

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-141

I. El Younsi, A. Barnabe, L. Presmanes.

CIRIMAT - Toulouse (France).

La mesure du taux de CO₂ est un besoin relativement récent. Actuellement, la mesure et le contrôle du taux de CO₂ peuvent être mis en œuvre à l'aide de deux solutions différentes : les capteurs électrochimiques et les capteurs à infrarouge. Les premiers sont peu onéreux mais ont un coût de maintenance élevé et une faible durée de vie. Les seconds, bien que très performants, posent un problème majeur concernant leur coût d'achat qui est très élevé. En revanche, aucun capteur à semi-conducteur n'est actuellement sur le marché alors que cette technologie a un fort potentiel pour produire des capteurs miniatures à bas coût. La raison principale est le manque de matériaux semi-conducteur pouvant modifier leurs propriétés électriques en présence d'un gaz neutre tel que le CO₂ [1]. Parmi les quelques rares matériaux sensibles, les nanocomposites à base d'oxyde de cuivre et d'une phase ferrite spinelle sous forme de film mince sont étudiés depuis quelques années au CIRIMAT [2, 3, 4].

Pour optimiser les performances de ce type de matériau, des couches minces de CuFeO₂ ont été déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence (PVD), sur des substrats de quartz inertes chimiquement pour éviter toute diffusion de contaminants lors du traitement thermique, en jouant sur les paramètres de dépôt afin d'obtenir la porosité et la microstructure voulues. Les couches obtenues ont été traitées sous air pour une oxydation des phases permettant ainsi l'obtention d'une structure en bicouche de deux semi-conducteurs : CuO (type p) en surface et CuFe₂O₄ (type n). Ensuite, elles ont été testées sous air comportant 0.05% de CO₂ afin de déceler leurs capacités de détection. Les premiers résultats obtenus sur ces couches sont très prometteurs, ils montrent une réponse proche de 52% avec des épaisseurs faibles (50 nm) et des températures de mesure relativement basses (275°C).

Enfin, le dépôt des couches optimisées sur des micro-heaters permettra de réaliser des cycles de mesures rapides entre la température de mesure et la température de dégazage de la couche.

[1] F. Oudrhiri-Hassani, Doctorat de l'Université Paul Sabatier - Toulouse III (2009)

[2] A. Chapelle, Doctorat de l'Université Paul Sabatier - Toulouse III (2012)

[3] A. Chapelle, F. Oudrhiri-Hassani, L. Presmanes, A. Barnabé, P. Tailhades, *Appl. Surf. Sci.*, 256, (2010) 4715-4719

[4] A. Chapelle, M.D. Yaacob, I. Pasquet, L. Presmanes, A. Barnabé, P. Tailhades, J. Du Plessis, K. Kalantar-Zadeh, *Sens.Actuators B*, 153, (2011) 117-124

CM-10-147

Synthèse, structure et propriétés magnéto-électriques de la solution solide Mn(1-x)Cu_xWO₄

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-147

P. Patureau ¹, P. Deniard ¹, M. Josse ², R. Dessapt ¹, J.Y. Mevellec ¹, F. Porcher ³, M. Maglione ², C. Payen ¹.

¹Institut des matériaux Jean Rouxel - Nantes (France), ²Institut de chimie de la matière condensée - Bordeaux (France), ³Laboratoire Léon Brillouin - Saclay (France).

MnWO₄ est considéré par la communauté scientifique comme un exemple type de matériau multiferroïque de type II¹ à hélice de spins. Ce matériau est composé d'octaèdres MnO₆ qui, reliés par les arêtes, forment des chaînes en zigzag espacées par des ions W⁶⁺ (S = 0). Cet agencement particulier permet des interactions magnétiques importantes entre les centres Mn²⁺ (S = 5/2) seconds voisins et induit une frustration magnétique. Trois différents ordres de spin sont observés entre T_N = 13.5 K et T₂ = 12.3 K, entre T₂ et T₁ = 8 K, et pour T < T₁. Entre T₂ et T₁, l'arrangement des spins sous forme d'hélice rend la structure magnétique non-centrosymétrique et MnWO₄ devient ferroélectrique².

Le mécanisme de couplage magnéto-électrique est encore sujet à investigation. De nombreuses études ont montré que la substitution chimique des cations métalliques est un outil privilégié pour comprendre ce mécanisme et moduler le domaine d'existence multiferroïque de MnWO₄³⁻⁵. Nous nous sommes donc intéressés à la substitution de Mn²⁺ par Cu²⁺ (S = 1/2) car la configuration d⁹ de Cu²⁺ induit un fort effet Jahn-Teller, et son comportement magnétique est décrit par un hamiltonien de spin sans terme d'anisotropie ionique, contrairement aux autres cations de transition (Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺). Le matériau CuWO₄ cristallise dans une maille de symétrie plus basse que celle de MnWO₄ et ne présente pas de propriétés multiferroïques. Cette substitution nous permet donc d'étudier à la fois l'importance de la structure cristallographique et de la symétrie magnétique dans l'apparition du couplage magnéto-électrique.

Des échantillons de la solution solide Mn_{1-x}Cu_xWO₄ ont été synthétisés par voie solide pour x ≤ 0.25 et caractérisés par différentes méthodes. Nous discuterons la structure cristalline de ces nouveaux matériaux déterminée par diffraction des rayons X et des neutrons et par spectroscopie Raman. Nous détaillerons également l'influence de la substitution sur les propriétés magnétiques et diélectriques et sur les domaines de température dans lesquels les ordres magnétiques et diélectriques s'établissent.

Références

- 1 D. Khomskii, *Physics*, **2** (2009) 20
- 2 K. Taniguchi et al., *Phys. Rev. Lett*, **97** (2006) 097203
- 3 L. Meddar et al., *Chem. Mater*, **21** (2009) 5203
- 4 M. Maczka et al., *Phys. Rev.B*, **83** (2011) 174439
- 5 M. Josse et al., *Ferroelectrics*, **428** (2012) 94

AF-10-157

Traitement des effluents par adsorption sur des matériaux de type Zéolithe MFI synthétisées avec différents rapports SiO₂/Al₂O₃

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-157

S. Khemaïssia.

Centre de Recherche Nucléaire de Draria - Alger (Algérie).

Compte tenu des impacts sur l'environnement et sur la santé humaine, la gestion des déchets radioactifs est devenue l'un des enjeux majeurs de notre institution. Ces déchets sont générés lors de chacune des étapes du cycle du combustible. Le procédé d'adsorption représente une option intéressante pour le traitement de ces types d'effluents et l'utilisation des adsorbants microporeux de type zéolithes a prouvée un grand succès en ce domaine. Les zéolithes MFI avec différents rapports silicium-aluminium ont été élaborés par voie hydrothermale à partir d'un gel dont la composition est la suivante $0.1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.01\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2 \cdot 0.15 (\text{C}_3\text{H}_7)_4 \text{NBr} \cdot 40 \text{ H}_2\text{O}$. L'identification de ces matériaux a été réalisée par: DRX, MEB, ATD/TG, FTIR et le calcul de la surface spécifique par la méthode BET. L'adsorption de l'uranium sur ces matériaux synthétisés avec deux rapports SiO₂/Al₂O₃ 70 et 100 a été réalisée en batch. L'effet des paramètres opératoires sur l'adsorption a été étudié. Les conditions optimales ont été déterminées pour une concentration initiale en UO₂²⁺ de 50 mg/L: pH 5.0 ±0.5, temps de contact 60 min, température 293.15 K et un rapport S/L=1/100 g/mL pour la NaZSM-5 synthétisée avec un rapport de 70. Tandis que pour l'autre zéolithe, les paramètres optimaux sont: pH 5.0 ±0.5, temps de contact 60 min, rapport S/L=1/200g/mL et température 293.15K. Différents modèles ont été utilisés pour représenter les isothermes d'équilibre. L'adsorption de l'uranium sur la NaZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃=70) correspond bien au modèle de Langmuir et au modèle de Dubinin- Radushkevich. Pour la deuxième zéolithe, le modèle de Langmuir est le plus convenable. L'adsorption de l'uranium sur les deux matériaux est de type chimique. La capacité d'adsorption maximale, trouvée, est de l'ordre de 6 mg/g. Il a été trouvé que l'adsorption de l'uranium sur les deux matériaux est du deuxième ordre. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe (SiO₂/Al₂O₃=70) sont: $\Delta H^\circ = -21.19 \text{ KJ/mole}$, $\Delta S^\circ = -24.55 \text{ J/mole.K}$, $\Delta G^\circ(298.15) = -13.87 \text{ KJ/mole}$. Alors pour le deuxième matériau, nous avons obtenus les valeurs suivantes: $\Delta H^\circ = -13.87 \text{ KJ/mole}$, $\Delta S^\circ = -0.28 \text{ J/mole.K}$, $\Delta G^\circ(298.15) = -13.79 \text{ KJ/mole}$. Les paramètres thermodynamiques, trouvées pour les deux matériaux, montrent la spontanéité et l'exothermicité de l'adsorption.

CM-10-191

Cellule solaire à bande intermédiaire à base de sols-gels photosensibles d'oxyde de titane

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-191

S. Béchu ¹, A. Goulet ¹, L. Cattin-Guenadez ¹, M. Girtan ², L. Brohan ¹, M. Richard-Plouet ¹.

¹IMN CNRS-Université de Nantes - Nantes (France), ²L phi A, Université d'Angers - Angers (France).

Les cellules photovoltaïques de troisième génération visent à accroître le rendement de conversion en améliorant la capture du spectre solaire. Selon Marti et Luque[1], le concept de bandes intermédiaires permettrait de dépasser la limite théorique de conversion des cellules photovoltaïques à simple jonction de 31%, établie par Shockley et Queisser[2] en 1961.

Depuis plusieurs années, le groupe CESES de L'Institut de Matériaux Jean Rouxel de Nantes travaille sur des sols-gels hybrides à base d'oxyde de titane présentant des propriétés opto-électroniques intéressantes. Après illumination UV, ces sols-gels photosensibles présentent une bande intermédiaire et donc une absorption qui s'étend du visible au proche infrarouge. Ils peuvent alors servir de matériau absorbant pour des cellules solaires à bandes intermédiaires.

Afin d'optimiser les propriétés d'absorption de la couche de sol-gel, des études de mise en forme et des propriétés optiques ont été menées. Une gamme d'épaisseur allant de 150 nm à 10 µm a ainsi été obtenue. Des mesures réalisées par ellipsométrie ont également permis de déterminer l'épaisseur optimale de la couche de sol-gel.

Cette couche aux propriétés innovantes peut constituer le matériau actif d'une cellule solaire hybride, dans une géométrie similaire à celle mise en œuvre dans les cellules organiques à hétérojonction volumique. En se basant sur le travail déjà effectué au sein du groupe CESES, des semi-conducteurs de type p et n ont été choisis et un travail sur la mise en forme et la compatibilité chimique et électronique des couches sera présenté.

[1] Luque, A., Marti, A., Phys. Rev. Lett., 78, pp 5014-5017 (1997)

[2] Shockley, W., Queisser, H.J., J. Appl. Phys., 32, pp 510-519 (1961)

CM-10-203

Elaboration de composites céramique-métal à gradient de propriétés pour la gestion de flux thermiques

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-203

Y. Lorgouilloux ¹, R. Dubois ¹, S. Hocquet ², M. Cambier ², O. Rigo ³, N. Ferguen ⁴, W. Leclerc ⁴, C. Pelegris ⁴, G. Capon ⁵, C. Courtois ¹, V. Lardot ².

¹LMCPA - UVHC - Maubeuge (France), ²INISMa - BCRC - Mons (Belgique), ³SIRRIS - Seraing (Belgique), ⁴LTI - IUT de l'Aisne - Saint-Quentin (France), ⁵CREPIM - Bruay-La-Buissière (France).

Le but de ce projet (Pristimat² - INTERREG IV) est d'élaborer des matériaux fonctionnels à gradient de propriétés ou (en anglais) Functionally Graded Materials (FGMs) pour la gestion des flux thermiques, en particulier au voisinage des blocs moteurs automobiles. Les FGMs ont l'avantage de présenter une structure anisotrope, dont les propriétés varient graduellement. Les matériaux étudiés sont des composites céramique-métal (cermets). Leur préparation se fait en trois étapes : tout d'abord, un édifice de billes polymériques est formé afin d'être employé comme porogène ; ensuite, une réplique en alumine poreuse est mise en forme à partir de cet édifice ; pour finir, le cermet est obtenu en infiltrant la céramique macroporeuse par un alliage métallique.

La première étape du projet a donc consisté à préparer de façon reproductible des céramiques à porosité contrôlée. La méthode employée nécessite l'utilisation d'acétone pour créer un édifice en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) par chimie-fromage, à partir d'un empilement de billes de PMMA. Cette méthode permet de contrôler à la fois la taille des pores, en sélectionnant les gammes de tailles de billes, et les proportions des deux phases dans le composite final, en jouant sur les interconnexions entre les billes de PMMA. Il a ainsi été possible d'élaborer des matériaux isotropes et des cermets à gradient de propriétés, à partir de céramiques avec des tailles de pores allant de 200 à 650 µm.

L'édifice de billes est ensuite imprégné par une suspension d'alumine. L'alumine poreuse est obtenue après élimination du PMMA par déliantage, suivie d'un frittage. La qualité de l'imprégnation est vérifiée au MEB et par pesée hydrostatique. Finalement, l'étape d'infiltration de l'alumine poreuse par un alliage d'aluminium mène au composite.

Les principales caractérisations ont concerné les propriétés de conduction thermique et la résistance au cyclage thermique des matériaux préparés.

Au début du projet, les procédés ont été mis au point sur des échantillons de géométrie simple (cylindres ou plaques). L'objectif final étant d'élaborer des matériaux présentant une anisotropie de conductivité thermique capables de gérer les transferts thermiques dans des blocs moteurs, la seconde partie du projet concerne la préparation d'un prototype à l'échelle 1 :1 et sa caractérisation sur banc-moteur.

Cette communication reprendra les principaux développements sur les procédés d'élaboration, et quelques résultats de caractérisation.

CM-10-217

Mg Doped Ga_{0.6}Fe_{1.4}O₃ ceramics towards magnetoelectric applications

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-217

F. Roulland, C. Lefevre, A. Demchenko, B. Kundys, N. Viart.

IPCMS - Strasbourg (France).

Magnetoelectric materials are experiencing a renewal of interest in the recent years. This kind of materials can find some applications such as new generation of RAMs. The MeRAMs (Magnetoelectric Random Access Memories), used as data storage applications, can combine the advantages of the magnetic random access memories (MRAMs) in terms of access time and endurance with those of the ferroelectric random access memories (FeRAMs) in terms of writing energy.

Ga_{2-x}Fe_xO₃ (GFO) represents a good alternative to the perovskites usually studied for most of the magnetoelectric materials. Bulk GFO is known to be polar, ferrimagnetic above room temperature for $x \geq 1.4$, and magnetoelectric. However electrical properties are overshadowed by strong leakage currents. This can be attributed to the presence of Fe²⁺/Fe³⁺ cations into the structure which are responsible for electron hopping phenomena.

We present on this study the elaboration of Mg doped GFO ceramics. Magnesium is considered to allow a significant decrease of the leakage current and tuning the carriers' nature. Mg amount was investigated to determine the limit of the solid solution obtained with Ga_{0.6}Fe_{1.4}O₃, the GFO composition chosen due to its applicative interest owing to its Neel temperature higher than room temperature.

It has been shown that a substitution rate higher than 1% leads to the formation of a secondary phase which has been identified by X-Ray diffraction as MgFe₂O₄. The different ceramics were then observed by SEM coupled with EDX analyses and the wished Mg values were highlighted. Moreover, some MgFe₂O₄ inclusions have been evidenced in the highest Mg doped GFO samples. The magnetic properties of the doped ceramics didn't exhibit any significant changes of the Neel temperature with the Mg content, and TN for all compositions are higher than room temperature. Finally, a maximum in the temperature dependent permittivity has been clearly evidenced on Mg doped samples, whereas the dielectric loss has been strongly decreased when compared to the undoped Ga_{0.6}Fe_{1.4}O₃.

AF-10-228

Analyse par diffraction X et calcul théorique des propriétés électrostatiques d'un composé Organique à propriétés Optiques Non linéaires

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-228

Y. Megrous, A. Chouaih, F. Hamzaoui.

Université de Mostaganem - Mostaganem (Algérie).

Au cours de cette dernière décennie d'énormes efforts ont été focalisés pour le développement de nouveaux matériaux organiques à propriétés optiques non-linéaires. Ces composés trouvent leurs applications spécialement dans le domaine des télécommunications et la génération des seconds harmoniques.

Nous avons réalisé l'analyse structurale et thermique détaillée de la molécule à partir des données de diffraction X ainsi que le calcul des propriétés électrostatiques du système moléculaire.

Les résultats expérimentaux ont été obtenus grâce au logiciel MOPRO utilisant le modèle multipolaire de Hansen-Coppens donnant la répartition de la densité électronique en forme d'harmoniques sphériques. Les calculs théoriques ont été réalisés par le programme Gaussian 03 en utilisant les deux méthodes D'Hartree Fock et le modèle de la DFT avec la base B3LYP/6-31G.

La confrontation des résultats montre un bon accord entre les grandeurs expérimentales témoignant ainsi de la bonne qualité des données de la diffraction X. L'étude réalisée a mis en évidence la nature du transfert de charge intramoléculaire existant au sein de cette molécule.

Les résultats détaillés relatifs au calcul du moment dipolaire (voir figure) et le Laplacien de la densité de charge dans le cristal seront présentés lors de la rencontre.

References

[1] J. Zyss, Molecular Nonlinear Optics: Materials and Devices, Academic Press, New York, 1994.

[2] K. Clays, B.J. Coe, Chem. Mater. 15, 642 (2003).

[3] Jelsch, C., Guillot B., Lagoutte, A. & Lecomte C. J. Applied Crystallography 38, 38-54 (2005).

Advances in protein and small-molecules charge-density refinement methods using MoPro.

[5] Hamzaoui, F.; Drissi, M.; Chouaih, A.; Lagant, P.; Vergoten, G. Electron Charge Density Distribution from X-ray diffraction Study . Int. J. Mol. Sci. 2006, 7,103-115.

AF-10-238

Ionogel chimique de chitosane: interaction cation / matrice hôte et ses effets sur les propriétés du matériau

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-238

A. Guyomard-Lack, N. Buchtova, B. Humbert, J. Le Bideau.

Institut des Matériaux Jean Rouxel – CNRS - Université de Nantes - Nantes (France).

Des propriétés remarquables de liquides ioniques (LI) comme leur haute conductivité, leur inflammabilité rare, leur bonne stabilité chimique et thermique, leur pression de vapeur négligeable, leurs donnent des perspectives intéressantes en sciences des matériaux. De plus, ils peuvent être mis sous forme de solides tout en conservant leurs propriétés avantageuses de l'état liquide. Nos travaux s'intéressent donc à les immobiliser au sein de diverses matrices, comme ici des biopolymères, afin d'élaborer des ionogels.

Nous présenterons ici la synthèse directe d'un ionogel biosourcé par la réticulation du chitosane avec le glutaraldehyde en milieu liquide ionique. Ce matériau a été caractérisé par différentes techniques comme l'ATG et la DSC et a montré de bonnes propriétés. De plus, une étude par spectroscopie infra-rouge sur ce ionogel a montré que tous les cations sont en interactions avec la matrice de chitosane. Ce confinement de liquide ionique par une matrice chitosane semble contre-balancer les interactions anions-cations du liquide ionique non confiné. Nous avons de même étudié l'influence de ces interactions sur la conductivité ionique du liquide ionique confiné ou non. Au vu de toutes ces propriétés, ce ionogel à base de biopolymère nous semble donc prometteur comme biocapteurs par exemple dans le domaine du biomédical, que comme électrolyte dans le domaine de l'énergie.

CM-10-256

MODELISATION ET CARACTERISATION DES PROPRIETES THERMIQUES DE COMPOSITES CERAMIQUES-METAL POUR LA GESTION DES FLUX THERMIQUES

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-256

S. Hocquet ¹, Y. Lorgouilloux ², R. Dubois ², C. Courtois ², C. Pellegris ³, N. Ferguen ³, W. Leclerc ³, O. Rigo ⁴, G. Capon ⁵, M. Cambier ¹, V. Lardot ¹.

¹INISMa-CRIBC (membre de EMRA) - Mons (Belgique), ²LMCPA, UVHC, Pôle Universitaire de Maubeuge - Maubeuge (France), ³LTI, IUT de l'Aisne - Saint Quentin (France), ⁴SIRRIIS - Seraing (Belgique), ⁵CREPIM - Mons (France).

Le projet PRISTIMAT2 (Partenariat en Recherches, Innovations et Supports Techniques Interrégionaux en MATériaux et Thermique) s'inscrit dans le programme INTERREGIV « Coopération territoriale européenne » France-Wallonie-Vlaanderen et regroupe quatre institutions partenaires apportant chacun leurs compétences spécifiques. L'objectif est de fabriquer des matériaux composites céramique-métal pour la gestion des flux thermiques, en particulier au voisinage des blocs moteurs automobiles.

Les matériaux composites visés sont obtenus à partir d'une structure poreuse en céramique imprégnée par un alliage d'aluminium. La céramique macroporeuse est élaborée à partir d'un édifice de billes de PMMA (PolyMéthyl Métacrylate), utilisées en tant que porogène, et par coulage en moule d'une suspension aqueuse de poudre d'alumine. Le porogène est éliminé lors du traitement thermique à haute température qui consolide la structure céramique. L'infiltration sous vide par l'alliage métallique en fusion de l'échantillon, préalablement enchâssé dans un moule en plâtre, est réalisée à 750°C grâce à un imprégnateur prévu à cet effet.

Les propriétés thermiques et élastiques des matériaux composites ont été étudiées en fonction de plusieurs paramètres de fabrication (taille des billes de PMMA, nature de l'alliage, etc.) dans le but de déterminer quels paramètres permettent de moduler la conductivité thermique et, dans l'optique de fabrication de pièces plus complexes, de diriger les flux de chaleur.

Des outils numériques ont été développés pour modéliser le procédé d'élaboration des composites biphasés et calculer de manières comparative et prédictive les propriétés thermiques effectives. Des abaques de conductivité thermique ont été établis en fonction de la fraction volumique de la phase métallique dans le composite. Les résultats expérimentaux

concordent avec les valeurs obtenues par calcul numérique. Une optimisation des modèles a pu être réalisée en tenant compte des propriétés des phases céramique et métallique, mesurées individuellement, et des paramètres d'élaboration tels que la vibration des empilements de billes de PMMA avant l'étape de chimie-formage pour une meilleure répartition dans le moule.

CM-10-263

Synthèse et micromagnétisme de nanofils magnétique cylindrique modulés.

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-263

R. Afid, S. Da-Col, S. Jamet, L. Cagnon, J.C. Toussaint, O. Fruchart.

institut Néel - Grenoble (France).

Les progrès de l'enregistrement magnétique dans les disques durs sont exponentiels. Aujourd'hui un bit d'information a une taille de 20x100nm, proche des limites fondamentales. Pour poursuivre le gain en capacité de stockage une solution élégante consisterait à stocker de l'information selon l'épaisseur. IBM a récemment proposé un nouveau concept utilisant des parois de domaines dans des fils magnétiques verticaux pour stocker des bits. La fabrication d'un tel système reste cependant un défi technologique, non encore résolu à l'heure actuelle.

Dans notre groupe, la synthèse de nanofils est réalisée par une méthode de gabarit, dans la catégorie bottom-up. Ces derniers sont des membranes d'aluminium anodisé. En général, l'anodisation classique de l'aluminium est basée sur le principe de l'électrolyse dans un milieu acide. Lors de l'électrolyse il y a d'une part la formation de d'une couche d'oxyde coté aluminium et d'autre part la dissolution de l'oxyde coté acide. La compétition entre ces deux effets conduit à la formation d'un réseau régulier de pores, dont la géométrie peut être ajustée par le choix de la solution d'acide et la tension d'anodisation. Notre groupe a abordé une nouvelle technique d'anodisation à tension modulée. Cette technique permet d'obtenir des modulations de diamètre des pore fig1. Le diamètre des pores des membranes issues de cette anodisation peut ensuite être ajusté par ALD (atomic layer deposition) pour aller plus loin que ce que permet l'anodisation seule. Nous obtenons ainsi des réseaux de période une à quelques centaines nanomètres, et des diamètres de pores de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Ces pores sont ensuite remplis par un matériau magnétique doux(Fe₂₀Ni₈₀). L'intérêt de ces modulations est de créer des sites de piégeage des parois magnétique dans les fils pour étudier leur dynamique sous champ magnétique.

AF-10-302

Formulation and characterization of new pH dependent [Alizarin-Poly(4-vinylpyridine)-Mica] Pigments

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-302

F. Dergal ¹, A. Mansri ², L. Billon ³.

¹Centre de Recherche scientifique et Technique en Analyses Physicochimique (C.R.A.P.C) - Tlemcen (Algérie), ²Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) - Tlemcen (Algérie), ³Laboratoire de physique et de chimie des polymères- Institut Pluridisciplinaire de Recherche en Environnement et Matériaux, IPREM-EPCP - Pau (France).

Abstract

A great number of hybrid organic/inorganic composites have been developed these last year using many procedures based on polymers chemistry. [1-3]

We formulate for the first time new [Alizarin/Poly(4-vinylpyridine)/Mica], inorganic/ organic pH dependent pigmentary materials. The present formulation is carried out via two steps:

i-The preparation by adsorption of poly(4-vinylpyridine) [P4VP] on mica particles, of two hybrid composite materials [P4VP/Mica], with respectively ratios $R=0.2$ and $R=0.5$.

ii-The formulation of new pigmentary materials by fixation of Alizarin dyes on [P4VP/Mica] composite materials.

The composite materials [P4VP/Mica] present good stability in a wide range of pH. These materials were characterized using, Thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transformed infrared (IRTF), Scanning Electron Microscopy coupled with Energy dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDX) and UV-visible. The adsorbed polymers on the inorganic surface have a potential interest for the modification of the interfacial properties of the MICA. These new pigmentary materials can either differ by their colors, or to present interferential effects.

Figure 1. Concept of fixation of Alizarin dye on hybrid material [P4VP/Mica]

Référence:

- [1] A.Mansri, F.Dergal, Stability of hybrid inorganic-organic particles based on Poly(4-Vinylpyridine) adsorption on micron-sized mica platelets. *J. Mater. Environ. Sci*, 2013, 4 (2), 257-262.
- [2] L. Ghannam, H.Garay, J. Francois, M.E.R. Shanahan, L. Billon, A new pigment type: Colored diblock copolymer-mica composites. *Chem. of. Mater.* 2005, 17, 3837.
- [3] L.Ghannam, J. Parvole, G. Laruelle, J. Francois, L. Billon, Surface-initiated nitroxide-mediated polymerization: a tool for hybrid inorganic/organic nanocomposites “in situ” synthesis, *Polym. Inter. (Review)*. 2006, 55, 1199.

CM-10-306

Metamatériaux élastiques fonctionnels

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-306

C. Coulais, M. Van Hecke, B. Florijn, K. De Reus.

Leiden University - Leiden (Pays-bas).

Nous concevons, fabriquons et étudions des matériaux, dont la mécanique, la dynamique et la fonctionnalité sont encodées dans la micro-structure. En particulier, nous mettons à profit les instabilités élastiques au sein de matériaux architectures élastiques pour créer des metamatériaux élastiques aux propriétés mécaniques programmables.

Nous utilisons simulations en éléments finis ainsi qu'impression 3D, test mécaniques et imagerie haute resolution pour optimiser, fabriquer et étudier leur reponse mecanique. Je présenterais plusieurs exemples de matériaux 2D ("holey-sheets"), 3D ("buckli-cube"), poutres élancées ("meta-poutres") qui ont une phénoménologie incroyablement riche : comportement auxétique, raideurs négatives, memoire élastique.

Je montrerais que les symétries de la microstructure et la présence de non-linéarités élastiques sont des ingrédients essentiels pour comprendre et exploiter la mécanique originale de tels systèmes.

CM-10-315

Elaboration des nanoparticules monodisperses de zircone par voie sol-gel et sa fonctionnalisation pour la synthèse biodiesel

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-315

S. Labidi, F. Volle, M. Ben Amar, J.P. Passarello, A. Kanaev.

Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, UPR 3407 CNRS, Institut Galilée, Université Paris13, Sorbonne Paris Cité - Villetaneuse (France).

La zircone a suscité l'intérêt de maintes opérations de recherches sur les nanomatériaux de haute technologie et possède un éventail d'applications très large allant des composantes électrochimiques, les céramiques de structures jusqu'aux systèmes catalytiques[1]. Parmi ces applications, la catalyse hétérogène de la réaction de synthèse de biodiesel par estérification des acides gras. La zircone pure amorphe et cristalline et la zircone sulfatée (à des pourcentages massiques différents en SO₄²⁻) montrent des activités catalytiques différentes[2]. Ce résumé rapporte les travaux d'élaboration et de fonctionnalisation des nanoparticules (NP) de ZrO₂ pour la synthèse de biodiesel. Les NP de zircone ont été élaborées par une méthode nouvelle conduisant à l'obtention des particules monodisperses d'oxo-alcoxy de zirconium (ZOA) préparées par voie sol-gel. Un réacteur à micro-mélange rapide a été utilisé pour cet effet et permet de mélanger deux fluides réactifs contenant le n-propoxyde de zirconium d'une part et l'eau d'une autre part dissouts respectivement dans le n-propanol à 20°C et à pression atmosphérique. Les mesures granulométriques ont été réalisées in situ par la technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS) via une sonde optique. La cinétique de nucléation-croissance des NP de ZOA a été étudiée pour des taux d'hydrolyse H (H=[Zr]/[H₂O]) entre 1.5 et 2.7 et des concentrations en n-propoxyde de zirconium CZr entre 0.100 et 0.150 mol/L. Les mesures qualitatives et quantitatives par DLS ont permis de confirmer la quasi-monodispersité des nanoparticules de ZOA et de déterminer le rayon de nucléation étant de 3.6±0.2 nm. Les NP de ZOA ont été déposées en monocouche par dip-coating sur des supports en verre borosilicaté, séchées en boîte à gants puis traitées thermiquement à 600°C et traités dans des solutions aqueuses à des concentrations différentes en acide sulfurique. L'activité catalytique de synthèse de biodiesel a été étudiée.[1] Hsiao-Lan Chang, Phil Shady and Wei-Heng Shih, 'The Effects of Containers of Precursors on the Properties of Zirconia Powders', Microporous and Mesoporous Materials, 59 (2003), 29–34 <[http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00272-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00272-5)>.[2] Anjali Patel, Varsha Brahmkhatri and

Namita Singh, 'Biodiesel Production by Esterification of Free Fatty Acid over Sulfated Zirconia', *Renewable Energy*, 51 (2013), 227–33 <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2012.09.040>>.

CM-10-342

Above room temperature multifunctional molecular ferroelectrics

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-342

J. Long ¹, J.M. Thibaud ¹, J. Rouquette ¹, L. Chibotaru ², R. Ferreira ³, L.D. Carlos ³, B. Donnadieu ⁴, J. Haines ¹, Y. Guari ¹, J. Larionova ¹.

¹Institut Charles Gerhardt, Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ²Université Catholique Louvain - Louvain (Belgique), ³CICECO - Aveiro (Portugal), ⁴Fédération Recherche Balard - Montpellier (France).

Multifunctional materials combining several physical properties that can either acting separately or synergistically are able to display different physical responses under various external stimuli such as for instance electrical or magnetic field, light or pressure. Among these materials, multifunctional magneto – optical ferroelectric compounds exhibit a change of polarization under applying an electric field in association with magnetic and/or optical properties. Coordination chemistry involving lanthanide ions allows the tailored design of multifunctional ferroelectric molecule-based materials where the properties are assembled into a single molecular system. We investigate here, by using luminescent and magnetically anisotropic Dy³⁺ ion assembled with an enantiopure antenna ligand, the synthesis of a high temperature ferroelectric [ZnLDy] complex having a high degree of functionality, combining additionally a Single-Ion Magnet (SIM) behavior, optical activity and lanthanide luminescence. Remarkably, this tetrafunctional system behaves as a ferroelectric up to a temperature above 180 K of the Curie temperature of BaTiO₃, making it the highest temperature working molecular ferroelectric yet reported This may constitute the ideal candidate for the in-depth study of multiple synergetic effects on a molecular system.

CM-10-351

Effet électrocalorique dans les matériaux ferroélectriques et comparaison de différents cycles de refroidissements

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-351

S. Pruvost ¹, V. Basso ², J.F. Gérard ¹.

¹Ingénierie des Matériaux Polymères IMP, UMR CNRS 5223 INSA de Lyon, Université de Lyon - Villeurbanne (France), ²Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica INRIM - Torino (Italie).

L'effet électrocalorique correspond à la variation adiabatique de la température d'un matériau ou à la variation isotherme d'entropie induite par l'application d'un champ électrique. Cet effet est faible dans la plupart des matériaux diélectriques. Récemment, des polymères fluorés tels que le P(VDF-TrFE) ou encore le P(VDF-TrFE-CFE) ont montré un effet électrocalorique géant entouvrant la porte pour des applications dans le domaine de la réfrigération.

L'évaluation des propriétés électrocaloriques d'un matériau peut être réalisée suivant deux méthodes : soit une mesure directe via le flux de chaleur échangé entre le matériau et l'extérieur soit une mesure indirecte via l'utilisation des relations de Maxwell reliant l'effet électrocalorique aux cycles d'hystérésis de polarisation en fonction du champ électrique pour différentes températures. Après une brève présentation du système de mesure de flux de chaleur sous champ électrique, différents types de cycles électrocaloriques seront présentés afin d'améliorer la puissance de refroidissement générée par un matériau ferroélectrique (ici le polymère P(VDF-TrFE) 70/30) et seront associés aux mécanismes de basculement des dipôles. La conductivité électrique du matériau ainsi que sa rigidité diélectrique seront également pris en compte.

CM-10-359

Propriétés mécaniques de micro-poudre Ag frittée- Influence de la porosité et du vieillissement

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-359

P. Gadaud, X. Milhet, V. Caccuri, D. Bertheau.

ISAE ENSMA - Futuroscope (France).

Les contraintes environnementales (norme roHs) imposent le remplacement des brasures base Pb de report de puces pour l'électronique de puissance embarquée sur les véhicules électriques. Dans ce contexte, l'argent fritté est un candidat de remplacement prometteur car possédant d'excellentes propriétés thermoélectriques.

Toutefois, peu de données existent sur ses propriétés mécaniques, pourtant indispensables pour appréhender la durée des assemblages complets en utilisation réelle (cyclage thermo-mécanique). Ce travail, financé par l'ANR VTT Fidea, propose donc une caractérisation de ces propriétés en corrélation avec l'aspect microstructural de l'état brut et après vieillissement représentatif.

La première partie de ce travail a consisté à élaborer et à caractériser des échantillons massifs susceptibles de subir des tests mécaniques tout en restant représentatifs des joints-brasures épais de 50 μ m. Un protocole original d'empilement de strates permettant le dégazage des solvants couplé aux recommandations de frittage du fournisseur de la pâte, a permis d'élaborer des échantillons massifs (10 à 20 % de porosité). La morphologie des pores (taille et taux) a été soigneusement étudiée par analyse d'image 2D et 3D afin de valider cette représentativité. Le vieillissement a pu être analysé en termes de mûrissement d'Oswald : grossissement et redistribution spatiale des pores.

Les propriétés mécaniques étudiées en traction (élasticité, limite d'élasticité, contrainte et déformation à rupture de type ductile) ont pu être très clairement corrélées à la densité de la porosité à l'état brut. Après vieillissement, si les propriétés élastiques évoluent peu, les propriétés plastiques sont largement dispersées en relation avec la modification de distribution spatiale des pores observée. En parallèle, des essais plus spécifiques par DRM (Dynamic Resonant Method) ont permis d'établir la cohérence des propriétés élastiques entre massifs et joints. Le modèle mécanique de Ramakrishnan (distribution aléatoire de pores sphériques) rend bien compte des résultats expérimentaux obtenus. Dans le cas des brasures déposées sur substrat, cette méthode a également permis de révéler que dès le début du vieillissement les

contraintes thermiques d'élaboration de l'ordre de 30 MPa sont relaxées par l'argent visco-élastique dont la limite d'élasticité conventionnelle est inférieure à cette valeur dès 70°C.

CM-10-387

La RMN comme outil de détermination du taux de dopants paramagnétiques dans des matrices diamagnétiques

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-387

S. Maron, G. Dantelle, T. Gacoin, M. Plapp, F. Devreux.

Physique de la Matière Condensée - Palaiseau (France).

Beaucoup d'oxydes présentent un intérêt lorsqu'ils sont dopés avec des ions actifs en substitution dans le réseau cristallin. C'est par exemple le cas lorsque l'on considère des propriétés magnétiques ou optiques. Dans ces matériaux, la détermination du taux effectif de dopage, et de l'homogénéité de la distribution spatiale des ions est un problème difficile, notamment pour de faibles taux de dopage. La problématique du travail présenté ici consiste à étudier l'apport que peut avoir la RMN comme outil de caractérisation du dopage d'une matrice par des ions paramagnétiques. Nous considérons un matériau modèle, le phosphate de lanthane dopé terre rare $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ ou Gd) synthétisé par coprécipitation. Ce matériau possède des propriétés de luminescence, de relaxation en IRM lorsqu'il est sous forme de nanoparticules, ou pour le stockage de déchets nucléaires. Nous montrons que la mesure de la relaxation du ^{31}P par RMN du solide constitue une technique particulièrement sensible pour l'analyse quantitative du dopage, aussi bien en terme de concentration que d'homogénéité (fig. 1). Les effets des ions dopants sur le T_1 sont interprétés sur la base du mécanisme de relaxation, étudié par des mesures de RPE par saturation à différentes températures (fig. 2). Il est ainsi possible d'accéder aux valeurs de t_1 et t_2 électroniques. Les valeurs mesurées sont sensiblement égales, et comparables à celle obtenue à partir de $T_1(^{31}\text{P})$. Enfin, l'évolution de $1/(t_1 t_2)^{1/2}$ avec la température renseigne sur les mécanismes de relaxation mis en jeu qui sont de type Raman.

AF-10-391

Influence d'une couche tampon sur les propriétés de films minces d'AMF Ni MnGa déposés sur Si par pulvérisation.

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-391

F. Bernard ¹, C. Rousselot ¹, L. Hirsinger ¹, P. Delobelle ¹, L. Porcar ², G. Crouïgneau ², D. Bourgault ².

¹FEMTO-ST - Besancon (France), ²CRETA - Grenoble (France).

Les AMF Ni₂MnGa déposés sous forme de films minces connaissent depuis des années un intérêt en raison des applications potentielles dans le domaine des MEMS activables par la température et le champ magnétique [1]. Les études portent sur l'évolution de la microstructure et des points de transformation (martensitique et ferromagnétique) en fonction des conditions de dépôt, et également la nature du substrat sur lequel sont réalisés ces dépôts ainsi que des conditions de recuit ultérieur [2-3]. En revanche peu d'études sont réalisées sur substrat silicium. Lors du recuit sur substrat Si, des phénomènes apparaissent à l'interface films substrat provoquant souvent le décollement du film. Dans le présent travail nous présentons des résultats obtenus sur l'alliage NiMnGa déposé sur Si par pulvérisation cathodique magnétron et recuit à 600 °C. Pour éviter ou réduire les effets à l'interface nous étudions l'influence d'une couche tampon. Différentes épaisseurs de film ont été réalisées et différentes couches tampon ont été testées. On étudie par DRX et AFM l'évolution de la microstructure des films, en fonction de l'épaisseur et de la nature de la couche tampon pour un temps de recuit de 36 ks.

On étudie par des mesures 4 pointes, l'évolution de la résistivité du film en fonction de la température afin de révéler la présence ou non de la transformation.

Des mesures magnétiques type SQUID mettent en évidence également la température de transformation, la température de Curie et un caractère ferromagnétique avec des déformations induites par le champ assez intéressantes.

On montre que les mêmes conditions de dépôt, génèrent des changements de comportement suivant les épaisseurs des films 1.5 ou 3µm, selon la composition du film essentiellement la teneur en Ni et également selon la nature et l'épaisseur de la couche tampon.

On étudie parallèlement par nano-indentation et flexion de micro poutres l'évolution des grandeurs mécaniques tels que le module d'indentation, la dureté, la contrainte résiduelle

moyenne, le gradient de contrainte à travers le film. On montre que les variations de ces grandeurs sont conformes à l'analyse microstructurale réalisée précédemment.

[1] M. Kohl, et al, *Sens. Actuators A* 114 (2004) 445

[2] S. Besseghini, et al., *Acta Mater.* 56 (2008) 1797.

[4] F. Bernard, et al, *Thin Solid Films*, 518 (2009) 399

AF-10-393

Propriétés de films minces d'AMF Ni MnGa élaborés par pulvérisation

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-393

F. Bernard ¹, C. Rousselot ¹, P. Delobelle ¹, L. Hirsinger ¹, L. Porcar ², G. Crouïgneau ², D. Bourgault ², T. Waeckerle ³, P. Courtois ⁴.

¹FEMTO-ST - Besançon (France), ²CRETA - Grenoble (France), ³APERAM - Imphy (France), ⁴ILL - Grenoble (France).

Les AMF type Ni₂MnGa déposés en films minces connaissent depuis des années un intérêt en raison des applications potentielles dans le domaine des MEMS activables par la température et le champ magnétique [1]. Les études portent sur l'évolution de la microstructure et des points de transformation en fonction des conditions de dépôt, et sur la nature du substrat sur lequel sont réalisés ces dépôts ainsi que des conditions de recuit ultérieur [2-4]. Peu d'études sont réalisées sur substrat Si et peu d'études présentent des micro-dispositifs incluant un AMF sous forme de film mince [3]. Pour la réalisation de MEMS, les films doivent être suffisamment épais pour être utilisés soit directement sur support silicium, soit libéré de son substrat Si.

Dans ce travail nous présentons des résultats obtenus sur NiMnGa déposé par pulvérisation et recuit à 600 °C. Les films sont élaborés à partir de cibles réalisées par ILL par une méthode Bridgman. Les films minces sont déposés à la fois sur Si et sur résine solubilisable afin d'obtenir soit des films supportés sur Si, soit des films libérés. Ce travail présente une comparaison des propriétés des films supportés et libérés dans l'objectif de les utiliser dans des micro-dispositifs. La maniabilité et la fiabilité de ces dispositifs de petites dimensions, utilisant ces matériaux AMF, sont dépendantes du taux de contrainte résiduelle moyenne et du gradient de contrainte que ces films possèdent, en raison de leur dilation thermique et de leurs paramètres structuraux. On étudie par DRX, AFM et EBSD les différences de microstructures des films supportés ou libérés. Les contraintes résiduelles sont déterminées par des mesures mécaniques sur des systèmes de micropoutres encastrées libres dans du Si. Egalement les analyses par DSC, résistivité et SQUID mettent en évidence la température de transformation dans ces matériaux activables par le champ magnétiques. Des mesures magnétiques par VSM ou des mesures de déformation induite par champs magnétique sous contraintes constante viennent compléter les caractérisations multi physique de ces films.

[1] M. Kohl, et al., Sens. Actuators A 114 (2004) 445

[2] S. Besseghini, et al, Acta Mater. 56 (2008) 1797

[3] M. Kohl, et al, Sens. Actuators A 135 (2007)

[4] F. Bernard, et al, Thin Solid Films, 518 (2009) 399

CM-10-406

Etude théorique des propriétés physiques de systèmes ferroélectriques et multiferroïques.

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-406

A. Sayede ¹, E. Bruyer ², R. Desfeux ¹.

¹UCCS UMR8181 - Université d'Artois - Lens (France), ²Università degli Studi dell'Aquila - Aquila (Italie).

Les matériaux ferroélectriques présentent un grand intérêt en raison de leurs utilisations au tant que composants de mémoires ferroélectriques (FeRAM et DRAM), capteurs infrarouges ou encore émetteurs et récepteurs à ultrasons (échographie, sonar...). La plupart des ferroélectriques les plus performants sont à base de plomb tel que l'oxyde $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ appelé plus communément PZT. Les oxydes appartenant à la famille $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ font figure de bons candidats pour remplacer les PZT en raison de leurs bonnes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques. En particulier, certains oxydes de type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide) sont connus pour leur température de Curie élevée (~ 1500 °C), ce qui laisse entrevoir de potentielles applications en haute température. Dans un autre registre, le ferrite de bismuth BiFeO_3 est un multiferroïque présentant simultanément, et à température ambiante, un ordre ferroélectrique et un ordre magnétique particulier. Le couplage entre ces deux ordres permet d'envisager de nombreuses applications, notamment dans le domaine du stockage d'informations. Ce composé a déjà été longuement décrit et caractérisé, mais les recherches aujourd'hui menées se concentrent sur le contrôle de certaines de ses propriétés dans le cadre d'applications de haute technologie.

Dans la présente communication, nous présentons des résultats d'études théoriques sur les propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et d'hétérostructures $\text{SrTiO}_3/\text{BiFeO}_3$. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'évolution des propriétés structurales et ferroélectriques sous l'effet d'une contrainte épitaxiale, qui peut être engendrée lorsque le matériau est déposé en couche mince sur un substrat chimiquement et structurellement différent. Nos calculs ont notamment montré, dans le cas par exemple d'hétérostructures $\text{SrTiO}_3/\text{BiFeO}_3$, que la rotation et la déformation des octaèdres FeO_6 compensait les effets d'une compression épitaxiale et stabilisait le matériau contraint. Cela a pour conséquence une modification de la symétrie interne du BiFeO_3 , et une réorientation progressive du vecteur de polarisation spontanée suivant un axe perpendiculaire au plan de croissance.

AF-10-454

Films diamantés pour application en packaging électronique de puissance

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-454

T. Guillemet ¹, Y. Lu ², J.F. Silvain ¹.

¹ICMCB-CNRS - Bordeaux (France), ²Université du Nebraska-Lincoln - Lincoln (États-unis).

Comme tout secteur de l'industrie des semi-conducteurs, l'électronique de puissance évolue suivant une augmentation constante des fréquence et puissance de fonctionnement, alors même que la taille du circuit intégré devant les supporter diminue. Tandis que les efforts du secteur en terme de recherche et de développement ont permis à ces tendances de se poursuivre sans discontinuer, les niveaux de densité de chaleur atteints actuellement par les circuits de puissance constituent un obstacle majeur à toute amélioration future. Dans ce contexte de contraintes thermiques limitantes, l'environnement direct des composants de puissance (ou leur packaging) a un rôle important à jouer dans la mesure où il constitue un terrain d'améliorations potentielles considérable, notamment du point de vue des matériaux utilisés. Dans cette étude, le diamant est considéré comme un candidat prometteur pour contribuer à l'évacuation de la chaleur. Ce matériau combine, en effet, de manière rare, une conductivité thermique exceptionnelle, une forte résistivité électrique, et un coefficient de dilatation thermique bas, ce qui le rend très intéressant pour jouer le rôle de drain thermique au sein d'un environnement électriquement actif. Il présente cependant une capacité thermique faible relativement à des métaux tels que le cuivre ou l'aluminium. Dans le cadre de cette étude, le diamant est donc préférentiellement appliqué à la répartition du flux de chaleur (sous forme d'un film mince) plutôt que dans un objectif de dissipation directe. Deux types de films diamantés ont été envisagés : des films de diamant polycristallins déposés sur substrat électronique (silicium) par combustion de flamme assistée-laser (aux Etats-Unis), et des films composites cuivre/diamant fabriqués par métallurgie des poudres (en France). Dans chacun des cas, l'utilisation de diverses techniques de caractérisation a permis d'établir des corrélations entre la microstructure des matériaux, leur composition chimique, ainsi que leurs performances thermiques respectives. L'importance de l'influence des interfaces sur les propriétés thermiques des deux types de systèmes a été soulignée, tant au sein d'un même matériau (joints de grains) qu'entre deux matériaux dissemblables (interface film/substrat, interface matrice/renfort). Enfin, le potentiel technologique des deux solutions envisagées a été évalué.

CM-10-458

Modélisation des propriétés thermiques de matériaux à base d'aérogels

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-458

H. Tossoukè ¹, J. Randrianalisoa ², E. Maire ¹, B. Yrieix ³, G. Foray ¹.

¹INSA-Lyon, Mateis - Villeurbanne (France), ²Université de Reims - Reims (France), ³EDF-RD, Département MMC - Moret Sur Loing (France).

Les aérogels de silice sont des matériaux granulaires de forme géométrique très complexe. Ce sont de supers isolants à pression atmosphérique. Ce travail porte sur l'évaluation des propriétés thermiques de ce type de matériaux. Il s'agira d'abord d'étudier l'influence des contacts entre grains sur la conductivité thermique des aérogels. Ensuite, l'impact de la phase liante, qui est un chemin de connectivité complexe entre les grains, sera évalué. Pour ce faire, des calculs Éléments Finis de référence seront faits dans les deux cas (présence de liants ou non), sur des images tomographiques (Figures 1 & 2). L'utilisation d'un maillage capable de capter aussi bien les interfaces entre les grains, que la phase liante est indispensable. Les premiers calculs Éléments Finis réalisés avec le logiciel Abaqus, ont montré une faible influence des contacts grains/grains sur la conductivité globale de ce matériau. La prise en compte de liants constitue le travail en cours de réalisation. Le développement d'un modèle basé sur le réseau de résistances prenant en compte les grains, l'air environnant et le liant constituera la dernière partie de ce travail.

CM-10-477

Etude des propriétés magnétocaloriques des composés $Y_{1-x}R_xFe_2(H,D)_{4.2}$ (R = terre rare)

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-477

V. Paul-Boncour ¹, T. Mazet ², O. Isnard ³, M. Guillot ⁴.

¹ICMPE - Thiais (France), ²Institut Jean Lamour - Nancy (France), ³Institut Néel - Grenoble (France), ⁴LCNMI - Grenoble (France).

Les composés RFe_2 ont été particulièrement étudiés depuis les années 70 pour leurs propriétés magnétostrictives géantes. Par ailleurs, ils peuvent absorber de grandes quantités d'hydrogène, jusqu'à 5 H/f.u., qui modifie leurs propriétés structurales et magnétiques [1]. Le composé $YFe_2D_{4.2}$ présente une transition Ferromagnétique-Antiferromagnétique (F-AF) à $T_{F-AF} = 84$ K, avec une forte diminution de volume due au comportement métamagnétique des électrons itinérant du fer [2]. Une variation d'entropie magnétique importante est observée autour de T_{F-AF} , traduisant un effet magnétocalorique très significatif [3]. T_{F-AF} est aussi très sensible aux variations de pression appliquées ou chimiques. La substitution de H par D, entraîne une

augmentation de T_{F-AF} de 47 K, tandis que celle-ci décroît rapidement et s'annule pour P 0.6 GPa [4]. Une autre possibilité de faire varier T_{F-AF} est de substituer l'Y par une terre rare. En effet, le volume de maille des composés $Y_{1-x}R_xFe_2$ et des hydrures (deutérures) correspondants peut être modulé par le rayon atomique de la terre rare. Mais le couplage entre les moments du fer et de la terre rare, induit aussi des modifications des propriétés magnétiques autour de T_{F-AF} . Pour mieux comprendre le rôle de la terre rare, nous avons donc entrepris une étude systématique des composés $Y_{1-x}R_xFe_2(H,D)_{4.2}$ en jouant sur la nature et la concentration en élément de terre rare (R = Pr, Nd, Gd, Tb, Er). Nous avons caractérisé ces matériaux par des mesures magnétiques et par diffraction de neutrons en fonction de la température et du champ magnétique. Nous avons aussi mesuré leur variation d'entropie magnétique. Afin de mieux comprendre l'influence du changement de volume, les propriétés magnétiques de certains de ces composés ont aussi été mesurées sous pression. L'ensemble de ces résultats sera présenté afin de mettre en évidence les paramètres les plus pertinents en vue des applications magnétocaloriques de ces matériaux.

[1] G. Wiesinger, G. Hilscher, in Handbook of Magnetic Materials; Vol. 17, Ed. K. H. J. Buschow Elsevier North-Holland, Amsterdam, 2008.

[2] V. Paul-Boncour, M. Guillot, et al., Phys. Rev. B, 72 (2005) 174430.

[3] V. Paul-Boncour, T. Mazet, J. Appl. Phys., 105 (2009) 013914.

[4] O. Isnard, V. Paul-Boncour, Z. Arnold, C. V. Colin, et al., Phys. Rev. B, 84 (2011) 094429.

AF-10-498

Modélisation de l'évolution avec la température du module d'Young du nickel oxydé à l'aide d'une approche magnéto-mécanique

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-498

O. Hubert ¹, X. Milhet ², P. Gadaud ², P.O. Renaud ², C. Coupeau ².

¹LMT-Cachan –UMR CNRS 8535 – ENS Cachan - Cachan (France), ²Pprime Institute – UPR CNRS 3346 – Université de Poitiers – ENSMA - Chasseneuil – Futuroscope (France).

Les films minces et les revêtements sont généralement utilisés pour conférer des propriétés fonctionnelles à la surface du substrat sous-jacent. Par exemple, ils jouent un rôle important de barrière de diffusion chimique pour éviter la dégradation du substrat par oxydation lorsqu'il est utilisé à haute température; ils peuvent être utilisés pour éviter l'usure des surfaces, ou pour assurer la lubrification et l'isolation thermique. Différentes techniques de dépôt chimique et/ou physique peuvent être utilisées. Ces films peuvent également se développer naturellement par oxydation de la surface dans une atmosphère contrôlée (oxyde à croissance thermique – thermal growth oxide TGO). Généralement, ces films sont très minces et ne modifient ni la masse, ni les caractéristiques mécaniques du substrat. Dans certaines applications particulières, telles que des aubes de turbines, le ratio épaisseur de revêtement sur épaisseur de substrat peut augmenter significativement, induisant des phénomènes comme la variation du module d'Young du substrat (en l'occurrence une base nickel) avec la température, comme rapporté dans une étude récente [1]. Dans cette étude, le module d'élasticité a été mesuré sur une plage de température s'étendant de 20°C à 600°C. Son évolution avec la température est non-linéaire et non-monotone de la température ambiante jusqu'à 360°C environ, température correspondant à la température de Curie du nickel. On montre par ailleurs que l'amplitude de ces variations peut être considérablement réduite en présence de TGO. L'évolution non-monotone du module d'Young du nickel avec la température est un phénomène relativement bien commenté dans la littérature. L'influence d'un TGO (ou d'un dépôt en général) sur cette même évolution n'a jusqu'ici pas été discutée. L'objectif de cette communication est de proposer une modélisation analytique puis numérique de la variation du module de Young avec la température du nickel pur, puis du nickel oxydé, grâce à une approche de type magnéto-mécanique [2]. L'influence du TGO s'explique ainsi qualitativement et quantitativement par l'influence des contraintes internes associées aux différences de coefficient de dilatation thermique des deux milieux.

[1] M. Tatat, P. Gadaud, P.-O. Renault, J. Balmain, C. Coupeau, X. Milhet, *Mat. Sci. Eng. A*, 571 (2013) pp.92-94.

[2] L. Daniel, O. Hubert, *Eur. Phys. J. - Appl. Phys.*, 45 (2009) 31101.

CM-10-504

Microstructural characterization and piezomagnetic behavior of as cast Fe-Al-B alloys

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-504

C. Bormio-Nunes ¹, O. Hubert ².

¹Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo - Lorena-Sp (Brésil), ²LMT Cachan (ENS Cachan/CNRS UMR8535/PRES UniverSud Paris) - Cachan (France).

Rare earth elements (Te, Ga, Dy..). are often used as secondary elements in alloys constitutive of magnetic sensors or actuators because they usually enhance the magnetomechanical properties of these materials. Due to the increase of price and rarefication of these elements, the development of rare earth free alloys is relevant. Iron-aluminum-boron alloys have been demonstrated as interesting candidates [1]. But the influence of boron ratio and its action mode are still not well understood. In the present work, Fe-Al-B alloys ingots were vacuum melted and cast in cylindrical alumina tubes. The compositions were chosen such that the boron atomic fraction was kept constant at 3% and the proportions of iron and aluminum were varied as Fe_{100-x}Al_x for x = 0, 16, 18, 20 and 22. After that, polycrystalline plates of Fe-Al-B alloys have been cut from the as cast ingots. The microstructure observed using scanning electron microscopy is a dendritic solidified structure (Fig. 1), in which the dendrites are formed of Fe-Al and the inter-dendritic region is a micro-constituent composed of Fe-Al alloy and Fe₂B phase. Measurements of dendrites and inter-dendritic areas composition will be presented, complemented by texture measurements thanks to electron-back scattered diffraction. Magneto-mechanical measurements investigated on all samples indicate that an optimal iron-aluminum ratio does exist that enhances the magnetostriction and so the piezomagnetic behavior of the material. The latter behavior is accurately measured considering different constant magnetic bias field and stress amplitude. An attempt of interpretation of correlation between piezomagnetic properties, composition and texture will be finally proposed.

[1] C. Bormio-Nunes, M.B. Dias, L. Ghivelder, Journal of Alloys and Compounds, 574 (2013) p. 467-471.

CM-10-505

Chemo-magneto-elastic couplings - experiments, modeling and structural instabilities

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-505

O. Hubert ¹, M.D. Fall ¹, A. Maynadier ², K. Lavernhe-Taillard ¹.

¹LMT-Cachan (ENS-cachan/CNRS UMR8535/PRES Universud Paris) - Cachan (France),

²LaMCoS-INSA Lyon - Villeurbanne (France).

Our times is characterized by an increasing use of electromagnetic actuators in extremely large application domains, from largest to smallest scales. Miniaturization of systems adds new design constraints and requires the development of materials with controlled properties and of robust modeling of their behavior, especially when a multiphysic coupling is involved. Material solutions are numerous: magnetostrictive materials (MS), magnetic shape memory alloys (MSMA), piezoelectric materials, composite materials... We will focus in this paper on materials exhibiting coupled chemo-magneto-mechanical behavior (MS, SMA and MSMA). We give first the principles of a unified multiscale modeling of these materials using a homogenization method and a stochastic approach as a basis of the constitutive law [1,2,3]. Numerical results are compared to experimental results obtained in the laboratory illustrating the wide variety of phenomena associated with magneto-mechanical and chemo-mechanical coupling. We show finally that the behavior of MSMA (as well as SMA) can lead to localization phenomena given the inherent thermal phenomena in the first order transformation they may experience and the resulting softening. The numerical restitution of these localizations requires introducing the constitutive law of the homogeneous medium and a germination threshold in a finite difference code [4]. We illustrate in particular the influence of loading rate on the number of localization bands. Comparisons to experiments will be proposed.

[1] L. Daniel, O. Hubert, N. Buiron, R. Billardon, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 56 : 1018–1042, 2008.

[2] A. Maynadier, D. Depriester, K. Lavernhe-Taillard, O. Hubert, Procedia Engineering, 10: 2208–2213, 2011.

[3] M. D. Fall, K. Lavernhe-Taillard, A. Maynadier and O. Hubert “Validation of Shape Memory Alloys Multiscale Modeling thanks to in-situ X-Rays Diffraction”, ICEM16 conference 7th-11th july 2014 Cambridge, UK.

[4] D. Depriester, A. Maynadier, K. Lavernhe-Taillard, O. Hubert, *Int J of Solids & Structures*.
Vol 51. Num 10. Pages 1901-1922. 2014

CM-10-506

Effet d'un état de contrainte multiaxial sur le comportement magnétique

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-506

M. Rekik ¹, O. Hubert ¹, L. Daniel ².

¹LMT-Cachan (ENS Cachan/CNRS(UMR8535)/PRES Universud Paris) - Cachan (France),

²LGEP (CNRS(UMR8507)/SUPELEC/UPMC/Univ Paris-Sud) - Gif-Sur-Yvette (France).

L'augmentation de la puissance massique des générateurs embarqués dans les avions de ligne devient une nécessité compte tenu de l'accroissement significatif du nombre d'actionneurs électriques. Cette augmentation de puissance passe par une augmentation des vitesses de rotation de la partie rotor de la machine, donc une augmentation du niveau des contraintes appliquées sur ce milieu. Un premier point est de s'assurer de la bonne tenue mécanique des matériaux. Un deuxième point est de pouvoir prendre en compte les modifications du comportement magnétique (et donc in fine du rendement électro-mécanique) lorsqu'ils sont soumis à un état de contraintes multiaxial. L'étude présentée vise en particulier à illustrer l'influence d'états de contraintes biaxiaux sur le comportement magnétique des matériaux constitutifs du rotor. Des essais non conventionnels sont effectués sur des échantillons en forme de croix de manière à s'approcher des contraintes réellement subies par le rotor [1]. Les essais sont effectués sur la machine d'essai triaxiale ASTRÉE du LMT-Cachan. Le matériau retenu est un alliage Fe-3%Si à grains non orientés de 0,5mm d'épaisseur. Des mesures magnétiques anhystérétiques, du champ coercitif et des pertes d'énergie sous contraintes sont reportées. Deux configurations de mesure sont adoptées : d'une part en appliquant le champ magnétique le long d'une direction principale des contraintes, d'autre part en appliquant le champ entre deux directions principales des contraintes. Cette deuxième configuration permet de réaliser des mesures magnétiques à contrainte de cisaillement variable. On montre, aux erreurs de mesure et aux effets d'anisotropie près, que le matériau est relativement insensible aux contraintes de cisaillement. Ces essais sont alors complétés par une approche théorique permettant d'étendre la notion de contrainte équivalente magnéto-mécanique (figure 1) initialement développée dans un cadre réversible [2] à un cadre irréversible. Une approche magnéto-élastique est retenue pour la description des distances inter-parois magnétiques en relation directe avec le champ coercitif du matériau.

[1] M. Rekik, O. Hubert, L. Daniel, "Influence of a multiaxial stress on the reversible and irreversible magnetic behavior of an iron-silicon alloy », Int. J. Appl. Electromagn. Mech. (2014) accepté.

[2] O. Hubert and L. Daniel, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 323, 20, (2011) 1766-1781.

AF-10-518

Synthèse et caractérisation Des nanocristaux [Fe]-ZSM-5 en milieu fluorée alcalin

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-518

A. Kessouri, B. Abdelkader, R. Hamacha, Z. Lounis.

Université d'Oran es-senia, Algérie. - Oran (Algérie).

Synthèse et caractérisation Des nanocristaux [Fe-ZSM-5 en milieu fluorée alcalin.

A.Kessouri, Z.lounis, R.Hammacha, A. Bengueddach.

Département de chimie, Laboratoire chimie des matériaux, faculté des sciences BP 1524 Oran El Mnaoeur Université d'Oran es-senia, Algérie.

Ksr_7909@yahoo.com

Résumé :

Le remplacement isomorphisme de l'aluminium dans la zéolithe par hétéroatome est nécessaire pour préparer des métalosilicates ayant de nouvelles propriétés physico-chimiques et catalytiques c'est un élément important et sujet de recherche dans le domaine de la chimie zeolite [1,2].

L'incorporation des ions de métaux de transition dans le cadre crée un centre (redox) actif dans une matrice ordonnée. La coordination et la stabilisation des ions de métaux de transition par le réseau de la zeolite peut affecter de manière significative leur comportement catalytique et peut être conduit à des catalyseurs avec des propriétés nouvelles et souvent améliorées [3]. La Substitution isomorphe de Fe dans la charpente de la zéolithe suscitée un intérêt en raison de sa gamme unique et son application en catalyse de gamme [4-5]. E.G. l'oxydation du méthanol, la déshydrogénation oxydante de propane et la décomposition de n-Butane et de N₂O en absence de tout agent réducteur.

L'objectif principal de ce travail est de synthétiser les nano zéolithes type MFI (métallo-silicate : M-ZSM-5) et leurs substitutions isomorphiques avec un métal trivalent comme le fer

(Fe³⁺), en utilisant des sels métalliques inorganiques en milieu fluoré alcalin. Sans oublier les conditions de travail qui touche l'angle économique d'un process de synthèse la manipulation sera faite à des basses températures et pression atmosphérique, ce qui est totalement différent des méthodes conventionnelles d'autoclave.

Les matériaux obtenus sont caractérisés par différentes méthodes d'analyses : diffraction des rayons X (DRX), IR, microscopie électronique à transmission et à balayage (MET et MEB) et l'adsorption –désorption de N₂.

Mots-clés : substitution isomorphique ; Milieu fluorure ; (Fe-ZSM5), Nanocristaux.

Référence:

[1] A.E. Shilov , G.B. Shulpin, Chem. Rev. 97 (1997) 2879.

[2] R.M. Barrer, Hydrothermal Chemistry of Zeolite, Academic Press, London, 1982, p. 251.

[3] W. Peng, T. Komatsu, T. Yashima, Micropor. Mesopor. Mater. 20 (1998) 139.

[4] L. Brabec, M. Jeschke, R. Klik, J. Novakova, L. Kubelkova, J. Meusinger, Appl. Catal. 170(1998)105.

[5] P. Fejes, J.B. Nagy Gen. 190 (2000) 117.

AF-10-541

Poudres composites des types Fe₂O₃/Fe et Fe₃O₄/Fe obtenues par broyage mécanique. Investigations structurale, thermique et magnétique

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-541

T.F. Marinca ¹, I. Chicinas ¹, O. Isnard ², F. Popa ¹, B.V. Neamtu ¹.

¹Universite Technique de Cluj-Napoca - Cluj-Napoca (Roumanie), ²Institut Néel, CNRS / Universite Joseph Fourier - Grenoble (France).

Des poudres commerciales de Fe₂O₃ et Fe ont été utilisées pour la synthèse de poudres composites des types Fe₂O₃/Fe et Fe₃O₄/Fe par broyage mécanique BM. Plusieurs rapports de Fe₂O₃/Fe ont été choisis pour la synthèse des poudres composites, le pourcent atomique de l'oxygène dans les mélanges de départ variant de 21 à 46 %. Pour tous les rapports utilisés, les poudres obtenues sont des matériaux composites du type de Fe₂O₃/Fe et ceci jusqu'à 60 minutes de BM,. Les phases Fe₂O₃ et Fe commencent à réagir après 120 minutes de BM conduisant à la formation de Fe₃O₄. La teneur en Fe₃O₄ qui se forme par BM du Fe avec Fe₂O₃ dépend du rapport de Fe/Fe₂O₃ et du temps de BM. La taille des particules et la surface spécifique des poudres varient lors de l'augmentation du temps de BM. Les échantillons composites obtenus par BM ont été soumis à des traitements thermiques en atmosphère d'argon jusqu'à 900 °C. Pendant le traitement thermique à des températures inférieures à 550 °C, des particules composites Fe₃O₄/Fe sont formés par réaction entre Fe et Fe₂O₃. L'augmentation de la température conduit à la réaction des phases des composites Fe₃O₄/Fe, conduisant à la formation de composite FeO/Fe. Les températures de début des formations des Fe₃O₄ et FeO diminuent lorsque le temps de BM augmente. L'aimantation diminue dans la première étape de BM lorsque les particules composites de Fe₂O₃/Fe sont formées. Pour de plus long temps de BM, à la suite de la formation de la phase Fe₃O₄, l'aimantation augmente. Par exemple pour l'échantillon avec 46 % d'oxygène l'aimantation augmente quand les temps de BM augmentent de 120 à 600 minutes à la suite de la formation progressive de Fe₃O₄. Les échantillons ont été étudiés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse laser des particules, diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage (MEB) et par mesures magnétiques.

AF-10-544

Propriétés structurales et électroniques des dichalcogénures de métaux de transition MX₂ de structure CdI₂ - Etude ab initio

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-544

S. Méziane, I.H. Faraoun.

Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) - Université de Tlemcen, Algérie. - Tlemcen (Algérie).

Les composés lamellaires des dichalcogénures de métaux de transition possèdent des propriétés très prometteuses pour être utilisés dans plusieurs domaines, notamment en stockage d'énergie, en optoélectronique et en nanotechnologie. Les études théoriques sur ces matériaux sont limitées, bien que leur utilisation soit assez fréquente. Une analyse systématique visant à comprendre la nature des liaisons chimiques et l'origine de l'ordre structural dans ces matériaux est primordiale. Dans cette étude, des calculs ab-initio ont été effectués sur des composés représentatifs de cette famille pour tenter d'éclaircir ces points. Les propriétés structurales et électroniques des composés binaires MX₂ (M = Ti, Zr, V, Ta et X = S, Se, Te) cristallisant dans la structure octaédrique CdI₂ sont discutées. Les résultats montrent un comportement anisotrope de ces composés.

AF-10-550

Les ondes de densité de charge dans les structures lamellaires des dichalcogénures de métaux de transition

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-550

S. Méziane, I.H. Faraoun.

Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) - Université de Tlemcen, Algérie. - Tlemcen (Algérie).

L'intérêt que les physiciens portent depuis de nombreuses années aux composés lamellaires a été ravivé récemment par la découverte dans un certain nombre de matériaux: les dichalcogénures de métaux de transition MX_2 , des instabilités structurales d'un type particulier : distorsions périodiques du réseau incommensurable avec la période du réseau primitif, accompagnée d'ondes de densités de charge électronique (CDW). Ces transitions de phases trouvent leur origine dans le caractère bidimensionnel de la surface de Fermi qui reflète la structure des composés métalliques, en l'occurrence, les NbX_2 et TaX_2 . L'apparition d'une onde de densité de charge s'accompagne de nombreuses anomalies dans les propriétés électriques et magnétiques. Ce phénomène a été étudié expérimentalement par diffraction d'électrons, de neutrons, des techniques optiques et à une échelle plus microscopique par résonance magnétique nucléaire (RMN), en revanche peu de travaux théoriques existent. Ainsi, des transitions métal- isolant ou métal- métal peuvent apparaître dans les différents polytypes de ces composés. Certains d'entre eux deviennent supraconducteurs à basse température, et l'étude de la relation entre instabilité structurale et supraconductivité a pu y être particulièrement développée grâce à l'effet de température. Dans cette étude, les coefficients de transport tels que le coefficient de Seebeck, la résistivité et la conductivité thermique ont été calculés. Les résultats obtenus nous permettent d'éclaircir quelques ambiguïtés liées à la structure anisotrope des MX_2 , notamment à l'échelle des basses températures. La démarche adoptée consiste à réaliser des calculs de premier principe (ab-initio) moyennant la théorie semi-classique de Boltzmann afin de déterminer ces coefficients de transport.

AF-10-552

Etude de l'effet des conditions expérimentales sur des cellules photovoltaïques en Silicium polycristallin

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-552

S. Merabet, B. Birouk.

Laboratoire d'énergie renouvelable, Université de Jijel - Jijel (Algérie).

Notre travail porte sur des cellules, élaborées dans des laboratoires de Motorola de Toulouse, en France. En utilisant un réacteur industriel LPCVD (décomposition chimique à phase vapeur à basse pression) à mur chaud une fine couche de Silicium poly cristallin d'épaisseur 200 nm et 300 nm dopée In-Situ au bore avec une concentration de est déposée à partir du silane (SiH_4) à divers températures de dépôt. Ils sont déposés sur des substrats de Silicium monocristallins (type N) oxydés et non oxydés. L'épaisseur de la couche d'oxyde des substrats oxydés est 100 nm. Pour les substrats non oxydés, une couche d'oxyde natif de 1-1,5 nm est inévitablement formée à l'interface poly-Si/c-Si est prise en compte. Cet ordre d'épaisseur pour ces couches marquées (Sipoly/c-Si) est considéré suffisamment petite comparé à l'épaisseur des échantillons (Sipoly/SiO₂/c-Si).

L'étude comparative du rendement fournit par deux modules simulés à partir de ces deux cellules a montré une influence majeure de la température de dépôt, de l'épaisseur de la couche déposée et un faible impact de la morphologie de la structure des cellules réalisées.

AF-10-556

La copolymérisation de l'épsilon caprolactone avec le tétrahydrofurane en présence de l'anhydride acétique et le catalyseur acide solide Maghnite-H+

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-556

A. Bouchama ¹, M.I. Ferrahi ², M. Belbachir ².

¹Centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques CRAPC Bouismail. et Laboratoire de chimie des polymères, Université d'Oran - Tipaza Et Oran (Algérie), ²Laboratoire de chimie des polymères, Université d'Oran - Oran (Algérie).

Dans ce travail nous avons synthétisé un matériau biodégradable à base d'épsilon caprolactone le poly(epsilon-caprolactone-co-tétrahydrofurane) ceci a été réalisé en présence d'anhydride acétique et la maghnite-H+ comme catalyseur.

Une étude cinétique a été effectuée afin de voir l'effet de la température, le temps de la réaction, la quantité du catalyseur et celle de l'anhydride sur le taux de la conversion et la viscosité intrinsèque du matériau obtenu.

Le produit final a été purifié et caractérisé par IR, RMN 1H et DSC.

L'intérêt de cette étude réside dans le fait que la synthèse de ce copolymère nécessite un protocole opératoire assez simple, et que le catalyseur utilisé donne des produits de haute pureté, ainsi qu'il est recyclable et non toxique.

AF-10-560

Propriétés magnétocaloriques du système d'électrons itinérants $\text{Hf}_{0.825}\text{Ta}_{0.175}\text{Fe}_2$

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-560

L.V.B. Diop ¹, J. Kastil ¹, O. Isnard ¹, Z. Arnold ², J. Kamarad ².

¹Institut Néel CNRS/UJF - Grenoble (France), ²Institute of Physics AS CR v.v.i - Prague (Tchèque, république).

Le composé pseudo-binaire $\text{Hf}_{0.825}\text{Ta}_{0.175}\text{Fe}_2$ a été remarqué pour son comportement magnétique singulier [1]. Il cristallise dans la structure hexagonale C14 ($P6_3/mmc$). Nous présentons une étude de ses propriétés magnétiques et magnétocaloriques en combinant mesures d'aimantation et mesures directes de l'effet magnétocalorique. Nous avons déterminé le diagramme de phase magnétique de ce composé en fonction de la température mais aussi du champ appliqué. Il présente des transitions magnétiques successives d'un état ferromagnétique (FM) à un état paramagnétique (PM) via un état antiferromagnétique (AFM) en augmentant la température. La température de transition FM-AFM vaut 200 K et la température de Néel 338 K. En plus de ces transitions ce composé montre un comportement métamagnétique induit par le champ externe à température constante comprise entre 200 et 280 K. La transition FM-AFM est accompagnée d'un effet magnétocalorique significatif ; la variation d'entropie magnétique atteint une valeur maximale $\Delta S_M = -5.34 \text{ J}\cdot\text{kg}\cdot\text{K}^{-1}$ pour $\mu_0\Delta H = 0-1 \text{ T}$. Le changement de température adiabatique ΔT_{ad} du matériau a été mesuré directement sur un équipement développé au laboratoire ; nous avons obtenu une valeur de $\Delta T_{ad} = 2,5 \text{ K}$ pour un champ magnétique appliqué de 3 T. A notre connaissance, ce sont les premières mesures directe de ΔT_{ad} pour les composés $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$.

Références

[1] L. V. B. DIOP, M. Amara et O. Isnard, J. Phys.: Condens. Matter 25, 416007 (2013)

AF-10-562

Miroirs de Bragg en silicium poreux utilisé comme réflecteur de lumière pour le silicium amorphe hydrogéné

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-562

H.Y. Seba ¹, T. Hadjersi ², N. Zebbar ¹.

¹USTHB - Alger (Algérie), ²CRTSE - Alger (Algérie).

Les couches de silicium poreux (Psi) peuvent être facilement préparées sur des surfaces de silicium par attaque électrochimique à très faible coût. Cela permet la réalisation de multicouches en Psi avec différents indices de réfraction, ces multicouches font l'objet de recherches intensives et récentes, en particulier dans le domaine des capteurs à l'aide de dispositifs photoniques : filtres Fabry-Perrot, miroirs de Bragg, microcavités résonantes et guides d'ondes. Dans un autre domaine, plusieurs méthodes ont été proposées pour l'utilisation de silicium poreux afin d'améliorer les performances des cellules solaires en silicium cristallin. Le silicium poreux peut servir d'absorbeur à large bande interdite dans une cellule solaire à jonctions multiples, en tant que couche antireflet avant, et en tant que réflecteur arrière dans les cellules solaires à base de silicium en couches minces. Dans cette communication, nous étudions la photosensibilité des propriétés électriques d'une structure basée sur des couches minces en silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) déposé sur un substrat de silicium poreux en multicouche (miroirs de Bragg) formé sur silicium cristallin (c-Si). Nous présentons les caractéristiques courant-tension (I-V) de la structure Al/a-Si:H/PSi/c-Si obtenus sous obscurité et sous éclairage. Le but de cette étude est d'évaluer l'influence des miroirs de Bragg en silicium poreux, utilisé comme réflecteur arrière, sur la photosensibilité électrique. Dans ce but, des échantillons de silicium poreux en multicouches ont été formés dans le silicium cristallin par attaque électrochimique. La morphologie a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par analyse gravimétrique, les propriétés optiques de ces échantillons ont été étudiées par des mesures de réflectivité. Le a-Si:H a été déposé par la technique de pulvérisation à courant continu assisté d'un magnétron dans un mélange d'argon et d'hydrogène. Ces films ont été caractérisés par spectroscopie FTIR et par transmission optique. Les résultats des mesures IV obtenus sous obscurité, de structure Al/a-Si:H/PSi/c-Si, montrent une diminution du courant comparés avec la structure Al/a-Si:H/c-Si. Cependant il y a une augmentation du photo-courant dans la structure avec miroirs de Bragg. Ces résultats montrent que le réflecteur de Bragg formé sur silicium cristallin joue un rôle important dans le piégeage de la lumière.

AF-10-587

Nouvelle génération de matériau hybride pour l'optique intégrée à base d'un vinyl éther silane

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-587

S. Yaacoub ¹, S. Calas-Etienne ¹, J. Jabbour ², R. Tauk ², A. Khoury ², A. Mehdi ³, P. Etienne ¹.

¹Laboratoire Charles Coulomb, UMR 5221, cc074, Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ²Plateforme de Recherche en Nanosciences et Nanotechnologies, Université Libanaise - Fanar (Liban), ³Institut Charles Gerhardt, UMR 5253, cc1701, Chimie Moléculaire et Organisation du solide - Montpellier (France).

Depuis plusieurs dizaines d'années, les matériaux hybrides organiques-inorganiques constituent une classe de matériaux bien adaptée aux applications en optique intégrée [1-3]. Le réseau minéral est mis en place par procédé sol-gel et le réseau organique est réticulable par voie photochimique. Des travaux antérieurs ont montré le potentiel d'un matériau à base d'un précurseur hybride 2-(3,4 epoxy cyclohexylethyltriméthoxysilane) pour l'application en optique intégrée. Bien que la qualité des composants réalisés à 1310 nm se soit révélée satisfaisante mais une forte atténuation est détectée à 1550 nm [4, 5]. La transmission optique autour de ces longueurs d'ondes est limitée par la présence des groupements OH et CH aliphatiques.

Ce travail porte donc sur la mise au point de nouvelles couches minces photopolymérisables, dans le but de diminuer les pertes optiques aux fenêtres de transmission optiques à 1310 et 1550 nm [6]. Le choix s'est porté sur la fonction vinyl éther comme partie organique, connu parmi les monomères les plus réactifs en voie cationique.

Une meilleure optimisation des propriétés de ces résines photosensibles nécessite obligatoirement une meilleure compréhension de leurs processus de réticulation minérale et organique. En premier lieu, une étude structurale par spectroscopie RMN liquide du ²⁹Si a été réalisée afin d'optimiser la polymérisation minérale. La photopolymérisation de la fonction vinyl éther a ensuite été étudiée, en utilisant la spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge moyen. La photopolymérisation cationique est rapidement initiée dès le début de l'exposition aux UV, ce qui prouve l'importance de la fonction vinyl éther. En utilisant la spectroscopie d'absorption dans le proche infrarouge, les résultats montrent des niveaux d'atténuation très prometteurs pour l'utilisation de ce matériau en optique intégrée à 1310 et 1550 nm.

[1] C.Sanchez, P.Belleville, M.Popall, L.Nicole, Chem Soc Rev (2011) 40, 696.

- [2] P.Judeinstein, C.Sanchez, J Mater Chem (1996) 6, 511.
- [3] E.Ruiz-Hitzky, From Intercalation Chemistry to Devices, C.Sanchez P.Gomez- Romero, Wiley, 2004.
- [4] J.Jabbour, S.Calas-Etienne, M.Smaïhi, S.Gatti, R.Kribich, G.Pille, Y.Moreau, P.Etienne, Appl Surf Sci (2007) 253, 8032.
- [5] J.Jabbour, S.Calas, S.Gatti, R.Kribich, M.Myara, G.Pille, P.Etienne, Y.Moreau, J Non Cryst Solids (2008) 354, 651.
- [6] S.Yaacoub, S.Calas-Etienne, J.Jabbour, R.Tauk, A.Khoury, A.Mehdi, P.Etienne, J Sol-Gel Sci Technol (2013) 67, 384.

CM-10-591

Matériaux nanocomposites/nanostructurés de type MeFe_2O_4 /(Métal, alliage) obtenus par broyage mécanique de haute énergie et frittage flash

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-591

I. Chicinas ¹, T.F. Marinca ¹, B.V. Neamtu ¹, F. Popa ¹, V. Pop ², O. Isnard ³.

¹Université Technique de Cluj-Napoca - Cluj-Napoca (Roumanie), ²Université Babes-Bolyai - Cluj-Napoca (Roumanie), ³Université Joseph Fourier - Grenoble (France).

Les poudres et les matériaux compacts nanocomposites de type ferrite/métal constitue une nouvelle et prometteuse direction de recherche de matériaux magnétiques doux. En effet, ils permettent de combiner la haute perméabilité et l'induction de métal avec la large résistivité de la ferrite, afin d'obtenir un matériau magnétique qui peut être utilisé dans les fréquences moyennes à hautes avec de faibles pertes magnétiques. Les poudres nanocomposites de type NiFe_2O_4 /(Ni, Fe, Ni_3Fe , Supermalloy) et ZnFe_2O_4 /Fe ont été produites par broyage mécanique. Ces poudres nanocomposites ont ensuite été compactées par frittage flash. L'évolution des poudres au cours du broyage et la stabilité des phases des poudres nanocomposites et des compacts nanocomposites frittés ont été étudiée par diffraction des rayons X et calorimétrie différentielle. La morphologie et l'homogénéité chimique locale des poudres/compacts ont été étudiées par microscopie électronique à balayage et respectivement par la spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Le frittage effectué dans la plage de températures de 400-600 °C a préservé les phases qui composent les nanocomposites, mais conduit à une porosité élevée. Les compactés nanocomposites de NiFe_2O_4 / Ni_3Fe consistent en îlots de Ni_3Fe entourés par NiFe_2O_4 . Une température de frittage de 800 °C conduit à une bonne densité pour les compactés, à la formation d'une ferrite mixte de nickel-fer, $\text{Ni}_1 - x\text{Fe}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, et la formation d'une nouvelle phase ($\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$) à l'interface métal/céramique. L'aimantation de la poudre nanocomposite présente une valeur intermédiaire entre l'aimantation des phases constitutives et est diminuée par la durée de broyage, à cause des changements structuraux et au désordre magnétique induit par le broyage mécanique d'une part et, d'autre part, à l'accouplement magnétique des phases constitutives du nanocomposite. La fréquence de coupure des compactés composites frittés est supérieure à 5 kHz. La résistivité électrique des compactés frittés est un bon compromis entre la résistivité des phases les composants. L'évolution de l'interface ferrite/métal au cours du broyage et du frittage flash a été étudiée en corrélation avec les paramètres du procédé.

Références

1. T.F. Marinca, B.V. Neamțu, F. Popa , V.F. Tarța, P. Pascuta , A.F. Takacs , I. Chicinaș, Appl. Surf. Sci. 285P (2013) 2
2. V.F. Tarta, T.F. Marinca, I. Chicinaș, F. Popa, B.V. Neamțu, P. Pascuta, A.F. Takacs, Mater. Manuf. Processes, 28 (2013) 933

AF-10-593

Production de poudres nanostructurés de type Permalloy/Rhometal

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-593

I. Chicinas ¹, T.F. Marinca ¹, F. Popa ¹, B.V. Neamtu ¹, V. Pop ², O. Isnard ³.

¹Universite Technique de Cluj-Napoca - Cluj-Napoca (Roumanie), ²Universite Babes-Bolyai - Cluj-Napoca (Roumanie), ³Universite Joseph Fourier - Grenoble (France).

Les poudres nanocristallines de Ni₃Fe ont été préparées par broyage mécanique humide et à sec. Les expériences de traitements thermiques sur le mélange de poudres de Ni₃Fe et Fe carbonyle ont été faites afin d'obtenir de pseudo particules « cœur-coquille » par micro-alliage. Les études de microscopie révèlent que les grandes particules de Ni₃Fe (taille moyenne 100 µm), de composition proche du Permalloy, sont entourées de très petites particules de Fe carbonyle (taille moyenne 5-8 µm) et une couche (non - uniforme) de composition riche en Fe est obtenue par micro-alliage. La caractérisation structurale, microstructurale et technologiques des poudres obtenues a été réalisée par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage ainsi que analyse laser de la dispersion de taille des particules. La présence de micro-alliage en poudre de type « cœur-coquille » a été prouvée par le suivi du profil de concentration de Fe (microanalyse EDX). Les propriétés magnétiques et électriques ainsi que la stabilité thermique des poudres nanostructurées de Permalloy/Rhometal ont été étudiées par mesures d'aimantation M(H), de résistivité électrique et des mesures de la calorimétrie différentielle. Les particules de type pseudo « cœur-coquille » de composition Permalloy/Rhometal pourraient conduire à de nouveau type de noyaux magnétiques ayant des caractéristiques spécifiques.

CM-10-621

Effets de dimensionnalité et de connectivité dans les manganites à propriétés rédox remarquables

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-621

S. Lesturgez ¹, G. Goglio ¹, E. Durand ¹, V. Harlé ², J. Hernandez ², A. Demourgues ¹.

¹ICMCB - Bordeaux (France), ²Solvay - Aubervilliers (France).

Effets de dimensionnalité et de connectivité dans les manganites à propriétés rédox remarquables

S. Lesturgez ^{a)}, G. Goglio ^{a)}, E. Durand ^{a)}, V. Harlé ^{b)}, J. Hernandez ^{b)}, A. Demourgues ^{a)}.

a) CNRS, Univ. Bordeaux, ICMCB, UPR9048, F-33600 Pessac, France

b) RIC-SOLVAY Recherches, 52 Rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex

La pollution et l'émission de gaz à effet de serre comme le monoxyde de carbone CO, les hydrocarbures imbrûlés issus de la combustion partielle de l'essence, les NOx, les SOx ou toute autre forme de particules fines nocives pour la santé ou notre environnement doivent être réduites au maximum et à la température la plus basse possible. Dans le cas des motorisations essence, régime pauvre en oxygène, la dépollution s'effectue par la catalyse trois voies (TWC : Three Way Catalysts). Le rôle des oxydes complexes divisés est alors de fournir de l'oxygène en conditions réductrices ou d'en absorber en conditions oxydantes, d'où la nécessité impérieuse qu'ils renferment un métal à degré d'oxydation modulable. L'un des matériaux catalytiques les plus utilisés est à base de cérium CeO₂ dont le degré d'oxydation peut évoluer de Ce⁴⁺ ([Xe]4f⁰) à Ce³⁺ ([Xe]4f¹) au cours de la réduction. La composition chimique de ces oxydes à base de terre rares et leur structure cristalline sont des facteurs clefs qui vont gouverner les propriétés catalytiques [1]. Pour cette étude il s'agit d'explorer de nouveaux systèmes à base d'éléments de transitions.

Les oxydes de manganèse apparaissent alors comme des matériaux prometteurs car le métal de transition peut présenter trois degrés d'oxydation différents (Mn⁴⁺ [Ar]3d³, Mn³⁺ [Ar]3d⁴, Mn²⁺

[Ar]3d⁵) capables de s'accommoder de coordinences variées. On peut alors s'attendre à des taux d'échange en oxygène élevés. Nous nous sommes alors intéressés au système Ca-Mn-O en raison du fait qu'il offre la possibilité de stabiliser de nombreux composés de dimensionnalité et connectivité variées [2]. Les propriétés rédox seront alors interprétées au regard des évolutions structurales et de la valence du manganèse stabilisée dans la phase oxydée.

Références:

- [1] : Tolla B. et al. Journal of Materials Chemistry, Volume 9, Issue 12, 1999, p.3131-3136
[2] : Horowitz H.S. et al Materials Research Bulletin, Volume 13, 1978, p.1359-1369.

AF-10-626

Synthèse et croissance cristalline d'AgGaGeS₄ pour les applications laser non linéaires du moyen infrarouge

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-626

J. Rame ¹, J. Petit ¹, B. Viana ².

¹Onera - Chatillon (France), ²IRCP - Paris (France).

Les sources laser du moyen infrarouge (3-12 μ m) sont incontournables lorsqu'il s'agit des applications de contre-mesures optiques pour la protection des aéronefs civils et militaires et également des détecteurs d'espèces chimiques gazeuses à longue distance. Le principe est de convertir une source laser du proche infrarouge (entre 1 et 2 μ m) en une source laser du moyen infrarouge par un cristal non linéaire dans un Oscillateur Paramétrique Optique (OPO). La gamme de longueurs d'ondes accessibles par les sources laser à base de cristaux d'oxydes est limitée à 4 ou 5 μ m à cause des absorptions multiphonon. C'est pour cela que plusieurs équipes à travers le monde (USA, Russie, Chine) se sont focalisées sur les cristaux non-oxydes (sulfures, phosphures,...) pour atteindre les longueurs d'ondes souhaitées. En plus de cette transparence, le cristal doit posséder des propriétés non linéaires et doit soutenir le flux laser. Les matériaux tels que ZnGeP₂ et AgGaS₂ sont parmi les plus étudiés pour ces applications. Depuis quelques années, l'Onera travaille sur la chimie et le procédé de croissance de ce type de cristaux d'intérêt stratégique.

Ce travail présente l'élaboration du cristal AgGaGeS₄ qui possède l'avantage de pouvoir être pompé à 1,06 μ m (comme AgGaS₂) mais aussi de mieux résister aux flux laser (comme ZnGeP₂).

Nous présenterons dans un premier temps le procédé de synthèse chimique par un four deux zones, qui permet d'éviter les risques d'explosion. La croissance cristalline par la méthode Bridgman de ce composé sera ensuite présentée ainsi que la caractérisation du produit final.

Nous avons obtenu des lingots cristallins de 100g avec une excellente transparence dans l'infrarouge dont un monocristal taillé et poli est visible sur la figure. L'optimisation de la qualité cristalline est en cours afin de permettre la réalisation de tests laser.

CM-10-635

Obtention de cristaux de ZnGeP₂ à faible absorption résiduelle pour les applications laser non linéaires du moyen infrarouge

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-635

J. Petit ¹, J. Rame ¹, A. Godard ², J.M. Melkonian ², Q. Clément ², M. Raybaut ², J.B. Dherbecourt ², A. Hildenbrand ³, O. Muller ³, C. Kieleck ³, A. Berrou ³, M. Eichhorn ³.

¹Onera - Chatillon (France), ²Onera - Palaiseau (France), ³ISL - Saint-Louis (France).

Les sources laser du moyen infrarouge (3-12 μ m) sont incontournables lorsqu'il s'agit des applications de contre-mesures optiques pour la protection des avions civils et militaires et des détecteurs d'espèces chimiques gazeuses à longue distance. Le principe est de convertir une source laser du proche infrarouge (entre 1 et 2 μ m) en une source laser accordable du moyen infrarouge par un cristal non linéaire dans un Oscillateur Paramétrique Optique (OPO). La gamme de longueurs d'ondes accessibles par les sources laser à base de cristaux d'oxydes est limitée à 4 ou 5 μ m à cause des absorptions multiphonons. C'est pour cela que plusieurs équipes à travers le monde (USA, Russie, Chine) se sont focalisées sur les composés non-oxydes (sulfures, phosphures,...) pour atteindre les longueurs d'onde souhaitées. En plus de cette transparence, le cristal doit posséder de bonnes propriétés non linéaires et doit supporter le flux laser. Depuis quelques années, nous travaillons sur le procédé d'élaboration ainsi que les tests laser de ce type de cristaux d'intérêt stratégique. ZnGeP₂ (ZGP), grâce à ses excellentes propriétés non linéaires et thermomécaniques, est l'un des composés les plus intéressants pour ces applications.

Ce travail présente le procédé d'élaboration du ZGP : synthèse chimique à partir de Zn, Ge et P ; croissance cristalline par la méthode Bridgman pour obtenir des monocristaux de 70 à 100g (voir figure) ; et recuits pour obtenir des cristaux à faible absorption résiduelle autour de 2 μ m (longueur d'onde de pompage de l'OPO). Les caractérisations de l'homogénéité volumique, les premiers résultats en optique ainsi que les aspects de résistance au flux laser seront également présentés.

L'optimisation de la qualité, l'augmentation de la taille et le développement du polissage des cristaux sont en cours afin d'améliorer les résultats laser (OPO) et la tenue au flux.

CM-10-637

Elaboration et caractérisation de couches minces de delafossite $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-637

Y. Thimont, A. Barnabé.

Institut Carnot CIRIMAT – UMR CNRS 5085, Université Paul Sabatier Toulouse III, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 4, France - Toulouse (France).

Les couches minces de delafossite $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ de type p- présentent des propriétés optoélectroniques remarquables avec un potentiel important pour de futurs dispositifs électroniques transparente[1]. Nous avons déposé ce matériau sur des substrats de quartz grâce à la pulvérisation cathodique avec magnétron. Les couches ont ensuite été traitées thermiquement sous vide. L'épaisseur des couches a été mesurée par profilométrie, la structure analysée par diffraction de rayons X en incidence rasante et la microstructure par AFM. Ces couches ont été optiquement caractérisées au moyen d'un spectrophotomètre équipé d'une sphère intégrante. Les films traités présentent des valeurs moyennes de transmittance dans le domaine visible de 65% et les spectres optiques ont été modélisés à l'aide d'un logiciel d'optoélectronique[2] incluant des modèles de susceptibilité diélectrique. Ce dernier a permis de confirmer d'une part l'épaisseur des couches puis d'extraire les valeurs des indices optiques n et k sur l'ensemble des longueurs d'ondes étudié. Ces simulations ont aussi permis de donner une estimation de la densité de porteurs qui est de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} avec des mobilités de $0.3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ en accord avec la littérature[3]. Ces couches minces de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ présentent des conductivités de l'ordre de 1 S/cm . Les coefficients Seebeck mesurés sur les films traités sont de l'ordre de $+160 \mu\text{V/K}$ à 25°C ce qui a permis d'estimer une densité de trous d'environ 10^{19} cm^{-3} [4] en accord avec les simulations optiques.

[1] R. Nagarajan, N. Duan, M. K. Jayaraj, J. Li, K. A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, and A. W. Sleight, "p-Type conductivity in the delafossite structure," vol. 3, pp. 265–270, 2001.

[2] W. T. Hard- and O. Spectroscopy, "Technical manual," no. 49, 2012.

[3] C. Rastogi, S. H. Lim, and S. B. Desu, "Structure and optoelectronic properties of spray deposited Mg doped p- CuCrO [sub 2] semiconductor oxide thin films," J. Appl. Phys., vol. 104, no. 2, p. 023712, 2008.

[4] A. F. Ioffe, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, (1957)

AF-10-678

Study of magnetic properties of $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ and its evolution under high pressure

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-678

J. Kastil ¹, Z. Arnold ², O. Isnard ¹, L.V.B. Diop ³, P. Javorsky ⁴, J. Kamarad ², J.P. Itie ⁵.

¹CNRS, Inst. Néel / Univ. J. Fourier - Grenoble (France), ²Institute of Physics AS CR v.v.i. - Prague (Tchèque, république), ³CNRS, Inst. Néel / Univ. Grenoble Alpes - Grenoble (France), ⁴Charles University, Faculty of Mathematics and Physics, Department of Condensed Matter Physics - Prague (Tchèque, république), ⁵Synchrotron SOLEIL - Gif-Sur-Yvette (France).

The $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ belongs to large family of RT_2X_2 materials (R=Y, La, rare-earth; T= transition metal; X=Si, Ge) crystalizing in tetragonal ThCr_2Si_2 type structure with space group $I4/mmm$. The structure is characterised by stacking of layers with alternating T-X-R-X-T atoms. The compounds are intensively studied for many years due to a large variety of physical properties ranging from heavy fermion behaviour and superconductivity to ferromagnetic ordering. Compounds containing Mn atoms are of particular interest as the Mn carry magnetic moment which greatly influence overall magnetic behaviour.

We prepared a polycrystalline sample of composition $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ and performed extensive study of its magnetic properties at ambient as well as at high hydrostatic pressures. The magnetic measurements were performed in the SQUID magnetometer using a Cu-Be pressure cell up to 1 GPa. The high pressure x-ray diffraction was performed at PSICHE beam line at SOLEIL synchrotron up to 10 GPa in order to establish relation between magnetic properties and structure under external pressure. The pronounced change of c/a ratio was observed around 1 GPa at room temperature what is in agreement with magnetic measurement. Temperature dependence of magnetization revealed several magnetic transitions. The first transition takes place at about 415 K and is presumably connected to intralayer antiferromagnetic ordering. The ferromagnetic ordering established at about $T_c = 300$ K is followed by sharp transition to antiferromagnetic state at $T_N = 165$ K. A small increase is visible on magnetization at low temperatures. The T_N temperature was extremely sensitive to applied pressure and we observed increase of about 150 K/GPa. On the other hand T_c was slowly decreasing with a rate of -10 K/GPa. No anomaly was observed in a heat capacity measurement at temperature T_N when measured in magnetic field of 1 T and the transition connected to T_N was seen only in zero magnetic field. The study of magnetocaloric properties

were carried out by means of direct measurement of adiabatic temperature change with respect to several values of magnetic field change. The temperature change of $\Delta T = 1.2$ K was observed at T_c for a field span of 4 T. The ferromagnetic to antiferromagnetic transition was joined with inverse magnetocaloric effect of about -0.6 K with temperature dependence of ΔT typical for first order transition.

CM-10-692

Synthèse de céramiques oxydes par détonation

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-692

P. Gibot ¹, C. Nicollet ², J. Mory ², L. Vidal ³, F. Schnell ¹, D. Spitzer ¹.

¹Nanomatériaux pour Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E) UMR 3208 CNRS-ISL-UdS - Saint-Louis (France), ²Institut Saint-Louis (ISL) - Saint-Louis (France), ³Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) UMR 7361 CNRS - Mulhouse (France).

Les céramiques techniques suscitent un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique en raison de leurs nombreuses propriétés intéressantes et prometteuses (électronique, optique, mécanique, thermique...). Leurs synthèses, à l'échelle nanométrique, permettent de prédire une utilisation de cette classe de produits dans un grand nombre d'applications, y compris un grand nombre de domaines (énergie, aéronautique, catalyse...). Les propriétés des nanomatériaux ou nanoparticules dépendent fortement des conditions de synthèse, de nombreux procédés de synthèse ont été proposés et mis au point au cours des dernières années (méthode sol-gel, synthèse hydrothermale, précipitation en solution, pyrolyse laser, broyage mécanique...). Cependant, la recherche d'un procédé de synthèse innovant et original continue d'être un véritable défi scientifique.

Un procédé « non-conventionnel » de synthèse de nanopoudres céramiques sera présenté et discuté lors du congrès Matériaux 2014. Cette nouvelle voie de synthèse met à profit des matériaux hautement énergétiques (explosifs) comme réactifs de synthèse, qui entrés en détonation, combinent au sein d'une onde de choc de très hautes pressions (> 10GPa) et températures (> 2000K) sur des temps de réaction de quelques microsecondes. Plusieurs exemples de matériaux oxydes (CeO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , In_2O_3 ...) préparés par détonation seront présentés. Une caractérisation fine et précise des divers échantillons montre une très bonne cristallinité des poudres constituées de particules sphériques nanométriques. Selon les conditions expérimentales mises en œuvre (nature de l'explosif, de l'environnement de détonation, de la composition massique de la charge...) la taille des particules peut varier de 50 à 100 nm et les quantités de matière par tir de 10 à 50 g.

CM-10-721

Alliages fonctionnels de type Heusler

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-721

L. Porcar ¹, G. Crouigneau ¹, D. Fruchart ¹, F. Bernard ², P. Delobelle ², L. Hirsinger ², C. Rousselot ², P. Courtois ³, B. Mestrallet ³, P. Schuster ⁴, P. Matera ⁵, P.L. Reydet ⁵, T. Waeckerle ⁵, D. Bourgault ⁶.

¹CRETA-Institut Néel, CNRS - Grenoble (France), ²FEMTO-ST, CNRS - Besançon (France), ³Institut Laue Langevin - Grenoble (France), ⁴Schneider Electric Industrie - Grenoble (France), ⁵Aperam Alloys Imphy - Imphy (France), ⁶CRETA-Institut Néel, CNRS - Imphy (France).

Ce travail rentre dans le cadre d'un projet ANR MATETPRO intitulé MAFHENIX et démarré en 2012. Il s'intéresse aux matériaux de type Heusler Ni-Mn-X (X=Ga, In, Al, Sb, Sn) de différentes formes et compositions et à l'étude de leurs propriétés multifonctionnelles.

L'élaboration de monocristaux de haute qualité, de couches minces et de rubans laminés est explorée au cours de ce projet. Le contrôle de la composition et la maîtrise du procédé de fabrication représentent une étape cruciale en soi puisqu'elle conditionne directement les performances des composés Heusler, à savoir les températures de transformation martensitique-austénitique et les températures de Curie ainsi que leurs dépendances en champ et en contrainte. De cette transformation de phase et des états martensitiques et austénitiques associés découlent de nombreuses propriétés intéressantes. Des comportements magnéto-élastiques ont pu être observés. De bonnes performances magnétocaloriques, magnéto et piézorésistives ont également été obtenues et sont présentées dans ce travail.

La modélisation de la dépendance des propriétés mécaniques avec le champ magnétique et la température fait également l'objet de cette présentation.

CM-10-732

Stabilisation de la zircone dans la phase quadratique pour des applications Métal-Isolant-Métal

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-732

J. Ferrand ¹, M. Gros-Jean ¹, E. Blanquet ².

¹STMicoelectronics - Crolles (France), ²SIMaP - Grenoble (France).

De plus de dix ans des condensateurs Métal-Isolant-Métal (MIM) sont intégrés dans les puces de microélectronique au niveau des interconnexions de cuivre. Ils sont à la base de plusieurs dispositifs comme des mémoires, des convertisseurs analogique-numérique ou dans notre cas le découplage de la tension d'alimentations des circuits intégrés. A chaque nouveau nœud technologique la surface des puces diminue, la densité de capacité des condensateurs MIM doit donc être augmentée. L'utilisation de matériaux avec une grande constante diélectrique couramment nommé « high-k » est requise.

Le dioxyde de zirconium a une constante diélectrique élevée de 47 dans la phase quadratique. Quand il est déposé en couches minces, ZrO₂ cristallise dans une structure polycristalline quadratique et/ou cubique avec une faible taille de grains. Cette zircone pure ne satisfait pas les critères de fiabilité. L'objectif de ce travail est de stabiliser la zircone dans sa phase quadratique en l'alliant à un autre élément. Le rayon ionique est le premier critère important dans le choix du dopant. Les éléments avec un petit rayon ionique stabilisent efficacement la phase quadratique lorsqu'ils se substituent aux atomes de zirconium dans la maille. Le second paramètre est le nombre de valence. Les éléments avec un nombre de valence inférieur à celui du zirconium introduisent des lacunes d'oxygène. Puisque les lacunes d'oxygène augmentent les courants de fuite et dégradent la fiabilité, ces éléments ne sont pas souhaitables.

Des films minces (8 nm) de zircone alliée avec du tantale ou du germanium ont été déposés par dépôt de couches atomiques assisté plasma (PEALD) à 250°C. Les échantillons ont été recuits à 400°C pendant 30 minutes pour reproduire les conditions thermiques classiques que subissent les puces de microélectronique.

La quantité de Tantale dans les couches a été mesurée par Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et celle de Germanium par Microsonde de Castaing. La structure cristalline des films de zircone a été caractérisée par Diffraction de Rayons X en incidence rasante (DRX). Des analyses en Microscopie Electronique en Transmission (MET) ont permis d'observer la diffusion des dopants par le recuit. Des condensateurs MIM intégrés avec des électrodes en

nitru de titane ont été fabriqués pour les caractérisations électriques. L'effet des différents dopants sur la structure de la zircone et sur les propriétés des condensateurs MIM seront discutés.

CM-10-739

Stabilization by silicon substitution of the new pseudo-binary compounds $R_2(T_{3-x}Si_x)$ ($R = Nd, Gd, Tb, Dy$; $T = Co, Ni$) showing magnetocaloric properties near room temperature

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-739

S. Tence, T. Mahon, R. Caballero Flores, J. Chable, S. Gorsse, B. Chevalier, E. Gaudin.

CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB - Pessac (France).

In the quest of finding new magnetocaloric materials suitable for magnetic refrigeration, we investigate ternary systems with magnetic elements such as rare-earth (RKKY interactions) and transition metals (d band magnetism). In particular, the gadolinium-based alloys are interesting for applications because of the large magnetic moment of Gd and its isotropic character limiting the magnetic hysteresis. Thus, the Gd-Co/Ni-Si phase diagrams were studied in detail in order to find new compounds. In this way we have highlighted the existence of several ternary silicides such as for example $Gd_6(Co/Ni)_{1.67}Si_3$, Gd_5CoSi_2 or $Gd_3Co_{2.48}Si_{1.52}$ which undergo ferromagnetic transition at (294/310), 168 and 180 K respectively.

Very recently, we have discovered the new phase $Gd_2Co_{2.55}Si_{0.45}$ presenting a magnetic ordering around the room temperature. As determined from X-ray single crystal diffraction, it crystallizes with the orthorhombic La_2Ni_3 -type structure (space group $Cmce$) like La_2Co_3 . While the binary " Gd_2Co_3 " does not exist, the substitution of a small amount of Si to Co allows the stabilization of this structural type. Also, combining X-ray powder diffraction and electron microprobe analysis, the existence of the solid solution $Gd_2(Co_{3-x}Si_x)$ was established with a homogeneity range of $0.29 < x < 0.50$. The magnetization measurements suggest the establishment of a ferrimagnetic order, the Co and the Gd sublattices being antiferromagnetically coupled. We observe a strongly composition dependent Curie temperature with an increasing T_C with the Co content from 280 to 338 K. It has been also shown that the composition can be modified by changing the annealing temperature. The magnetocaloric effect which amounts to around $1.7 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ for $\Delta H = 2T$ is interestingly tuneable around room temperature over a temperature span of 60 K through only 4-5% of composition change.

We have enlarged our work to other R and T elements and evidenced the new pseudo-binary compounds $R_2(T_{3-x}Si_x)$ with R = Nd, Gd, Tb, Dy and T = Co, Ni. We will compare and discuss the different magnetic behaviors of these phases to evidence the role played by these elements on the magnetic and magnetocaloric properties.

CM-10-776

Caractérisation multi-échelle des céramiques ferroélectriques pour la génération de micro-décharges plasmas froids : Relation structure – propriétés

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-776

M.K. Kahalerras ¹, C. Tendero ², F. Pigache ¹, D. Samelor ², T. Martin ¹, J.F. Rouchon ¹.

¹INP-ENSEEIH - LAPLACE - Toulouse (France), ²Institut Carnot - CIRIMAT - Toulouse (France).

Résumé :

Les transformateurs piézoélectriques se positionnent comme une alternative technologique séduisante face aux solutions classiquement utilisées pour générer des plasmas froids. Leur haute permittivité, faible tension d'alimentation et leur potentiel de miniaturisation (inhérente notamment aux techniques de fabrication additive) en font une solution sérieuse et originale pour de nombreuses applications faibles puissances, notamment dans le domaine biomédical.

L'aptitude de ces matériaux ferroélectriques à générer de forts champs électriques par une simple action mécanique est connue depuis longtemps et mise à profit dans des systèmes d'allumage élémentaires tels que les briquets. Il s'agit à présent d'utiliser ces propriétés piézoélectriques, non plus pour générer une étincelle, mais pour maintenir le gaz environnant dans un état de plasma. Cela passe par une compréhension et une maîtrise du comportement de la céramique lorsqu'elle est en interaction avec la décharge.

C'est dans ce cadre, à l'interface entre le génie électrique et la science des matériaux, que s'inscrit cette présentation. Il s'agit d'établir la corrélation entre la structure du matériau et ses propriétés électriques en s'appuyant sur une méthodologie de caractérisation multi-échelle, avant et après décharge plasma, afin de mieux appréhender les multiples mécanismes physiques mis en jeu et d'identifier les dommages éventuels induits par la décharge sur le matériau.

L'étude se focalise particulièrement sur l'évolution en surface :

- de la structure cristalline (cartographie),

- de la polarisation des domaines ferroélectriques (AFM),
- du potentiel électrique (Fig.1),

Ces analyses sont faites en relation avec les propriétés globales du transformateur piézoélectrique (paramètres électriques, fréquence de résonance) et en lien avec la sollicitation thermomécanique du matériau lors de la décharge.

AF-10-782

Films minces FePt/CoO : élaboration et caractérisations structurale et magnétique

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-782

E. Mossang, A. Ramos, P. David, J. Arias-Zapata.

Institut Néel - CNRS/UJF - Grenoble (France).

Les films minces ferromagnétiques (FM) couplées à des films antiferromagnétiques (AFM) présentant le phénomène de couplage d'échange, représentent un fort potentiel pour l'enregistrement magnétique en exploitant les effets du spin de l'électron sur la conduction électrique. L'application d'un faible champ magnétique permet, à travers le couplage d'échange, de modifier le couplage spin-orbite entre la couche AFM et une barrière tunnel FM. Ceci ouvre un champ considérable pour la manipulation du courant tunnel dans les dispositifs.

L'objectif est d'élaborer sur wafer de Silicium (100) des bi-couches FePt ($L1_0$)/CoO ordonnées présentant une très faible rugosité et une interface très propre, la phase $L1_0$ présentant une anisotropie magnétique perpendiculaire au plan.

Des bi-couches FePt/CoO (films minces FM d'alliage FePt couplés à des films de CoO AFM), d'épaisseurs nanométriques, ont été préparées par pulvérisation cathodique sous température contrôlée. Des échantillons nanométriques de Co comportant un gradient d'épaisseurs ont été élaborés puis oxydés par plasma d' O_2 in-situ. Leur étude par réflectométrie et microscopie à force atomique ont notamment mis en évidence la faible rugosité (0.3 nm) des films de CoO.

Plusieurs séries de dépôts Pt/Fe/Pt ont été synthétisées en faisant varier les épaisseurs et la température en cours de croissance. Les bi-couches élaborées à la température ambiante montrent un comportement ferromagnétique de Fe pur. Il semble qu'une température de croissance de 500°C pour des épaisseurs faibles (multicouches Pt 2 nm/Fe 2 nm/Pt 2 nm) soit favorable à la formation d'alliage FePt dans la phase $L1_0$. Des mesures magnétiques (SQUID-VSM) et de diffraction de rayons X sur l'échantillon élaboré à 500°C mettent en évidence la présence de FePt ordonné $L1_0$ et de la phase désordonnée FCC.

CM-10-839

LUMINESCENT MECHANOCROMIC AND THERMOCHROMIC MATERIALS BASED ON COPPER IODIDE CLUSTERS

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-839

S. Perruchas ¹, Q. Benito ¹, J.P. Boilot ¹, T. Gacoin ¹, A. Garcia ², X. Legoff ³.

¹PMC Ecole Polytechnique-CNRS - Palaiseau (France), ²ICMCB-CNRS - Pessac (France), ³DCPH Ecole Polytechnique-CNRS - Palaiseau (France).

Controlling or tuning the photo-luminescence properties by means of external stimuli is particularly attractive in order to obtain photofunctional materials. In this context, luminescent mechanochromic compounds whose emission wavelengths change upon grinding, are especially appealing.[1] For the development of such pressure-sensitive materials, a deep understanding of the involved mechanism is essential.

Herein, we report our investigation concerning the mechanochromic luminescence properties of copper(I) iodide molecular clusters formulated [Cu₄I₄L₄] (L = phosphine ligand).[2] These compounds present a great reversible change of their solid state emissions and also modification of their luminescence thermochromism upon manual grinding. Comparative studies of different crystalline polymorphs of the clusters permit to establish correlation between molecular structures and emission properties giving important clues into the mechanochromism mechanism. In order to get straightforward information on the origin of the phenomenon, pressure in-situ X-ray diffraction and luminescence experiments have been also conducted. From these results, the luminescence mechanochromism seems to arise from modification of the [Cu₄I₄] cluster core geometry. The processing of this cluster as thin films and its incorporation within polymeric matrices have been also studied to synthesize pressure-responsive materials.

1. Y. Sagara et al., Nature Chemistry 1 (2009) 605.

2. S. Perruchas et al., J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 10967.

CM-10-889

Structure et propriétés de matériaux multiferroïques de type pérovskite élaborés sous haute pression: effet du Bismuth et du Plomb.

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-889

C. Darie ¹, A. Okos ², C.V. Colin ¹, M. Legendre ¹, C. Goujon ¹, P. Bordet ¹.

¹Institut Neel / CNRS / Univ Grenoble Alpes - Grenoble (France), ²Univ Cluj-Napoca - Cluj (Roumanie).

La ferroélectricité et l'ordre magnétique sont généralement incompatibles pour les composés de structure pérovskite ABO_3 et peu de composés multiferroïques intrinsèques ont été découverts dans ces systèmes [1]. En général, ces propriétés sont attribuées à la présence d'une paire électronique non liée des cations sur le site A associée à celle d'un cation magnétique sur le site B. Le composé le plus étudié est $BiFeO_3$: ferroélectrique avec $T_C = 1100K$ et antiferromagnétique avec $T_N = 643K$. [2]

On s'intéressera dans ce travail à l'apport des synthèses sous hautes pressions- hautes températures dans le système pérovskite ABO_3 [3]. Une attention particulière sera portée à l'influence de la nature du cation A (Bi^{3+} et Pb^{2+}). Deux voies d'études seront développées : on verra tout d'abord l'influence de la substitution chimique du Bi^{3+} par l'yttrium isovalent Y^{3+} dans le composé $BiCrO_3$. Les évolutions des propriétés structurales et magnétiques seront présentées et analysées au regard de l'approche par analyse de symétrie [4]. Dans une deuxième partie, nous proposons l'étude du composé $PbVO_3$ sous forme de poudre et de monocristal et de la substitution du vanadium par le fer et le titane, avec pour objectif de mieux comprendre la nature des interactions magnétiques et de leur relation avec la polarisation électrique dans ces composés [5]. Les résultats des études structurales, magnétiques et électriques seront présentés.

[1] A. Hill, P. Battig, C. Daul, *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 3383

[2] G. Catalan and J.F. Scott, *Advanced Materials* 21 (2009) 2463

[3] A.A. Belik, *Journal of Solid State Chemistry*, 195 (2012) 32

[4] C. V. Colin, A. Gomez Perez, P. Bordet, C. Goujon, C. Darie, *Physical Review B*, 85 (2012) 224103

[5] A. Okos, C. Colin, C. Darie, O. Raita, P. Bordet, A. Pop *Journal of Alloys and Compounds* 602 (2014) 265

AF-10-891

Etude des céramiques à base de manganèse : thermistances à coefficient de température négatif (CTN)

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-891

M. Mouyane, B. Itaalit, J.M. Reboul, J. Bernard, H. David, J.G. Noudem.

LUSAC - Cherbourg-Octeville (France).

Le manganite de magnésium de structure spinelle ($MgMn_2O_4$) et le manganite d'yttrium de structure perovskite ($YMnO_3$) sont des céramiques semi-conductrices utilisées comme thermistances à coefficient de température négatif (CTN). Les propriétés de conduction électrique dans ces matériaux sont décrites en termes de conduction par saut de porteurs de charge (hopping) [1,2].

Nos travaux portent sur l'optimisation des conditions de synthèse des précurseurs en barbotine aqueuse. Une étude du potentiel zéta en fonction du pH permet de déterminer les conditions optimales de dispersion de la barbotine. Après l'étape de chamottage, l'étude du frittage des différentes formulations a été entreprise. Enfin, les propriétés électriques ont été étudiées et corrélées aux analyses structurales ainsi qu'aux microstructures générées (figure ci-dessous).

[1] M. Tomczyk, P. M. Vilarinho, A. Moreira, A. Almeida, *J. appl. phys.* 110 (2011) 064116.

[2] M. Rosenberg, P. Nicolau, *phys. status solidi* B6 (1964) 101-110.

AF-10-901

Magneto electric effect with Polyvinylidene fluoride β phase

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-901

D. Guyomar, S. Laurence.

INSA LYON - Lyon (France).

Magneto electric effect with Polyvinylidene fluoride β phase

BELOUADAH Rabah¹, DEGHEFEL Bahri¹, GUYOMAR Daneil², Laurence SEVEYRAT².

¹ Laboratoire de la physique et ses applications, Université de M'sila, PB 116 Ichebilia - M'sila Algérie. E-mail: rabah.belouadah@gmail.com.

² Laboratoire de Génie Electrique et de Ferroélectricité, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 8 rue de la Physique, 69621 Villeurbanne Cedex, France.

Abstract:

The magnetoelectric ME materials has dielectric polarization induced by the magnetic field or induced magnetization under an electric field. A strong ME effect requires the simultaneous presence of magnetic moments and electric dipoles. In the last decades, extensive research has been conducted on the magnetoelectric (ME) effect in single phase and composite materials.

This article reported the results obtained with the mono layer of P(VDF +TrFE) loaded nano magnetic particles of Fe₃O₄, the weight percentage of nano size particles of Fe₃O₄ are 1% wt, 2%, 4% wt and 8%wt,. Compare with non ME material like Cr₂O₄, a large ME voltage coefficient for all samples was obtained. The piezoelectric properties of the P(VDF-TrFE) and magnetic properties of Fe₃O₄ give a big linear ME coefficient of the composite layer P(VDF-TrFE)+x% Fe₃O₄) than Cr₂O₄.

Key words: magnetoelectric effect, polymers, magnetic particles, composites, films

AF-10-916

Etude de matériaux d'électrode afin de mettre au point un capteur ampérométrique pour le dosage des ions nitrate dans les eaux

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-916

M. Tran ¹, C. Debiemme-Chouvy ¹, H. Cachet ¹, J.P. Heitzmann ², J. Tournebize ³, C. Chaumont ³.

¹LISE (UMR 8235 CNRS-UPMC) - Paris (France), ²Heito - Paris (France), ³Irstea - Antony (France).

Pour répondre aux exigences de la Directive Européenne Cadre sur l'Eau (2000/60/CE) en matière de pollution des eaux par les polluants agricoles, des actions doivent être mises en place à différentes échelles. Sur le territoire français, 507 captages d'eau potable dont les teneurs en nitrates ou produits phytosanitaires sont supérieures à la norme ont été identifiés. Des mesures de surveillance et de protection doivent être mise en œuvre sur ces bassins d'alimentation de captage. Le suivi en continu de la qualité des eaux de surface est primordial pour la gestion de la ressource en eau. D'où la nécessité de pouvoir disposer d'un capteur nitrate robuste, fiable et économique. Concernant l'eau potable, la norme européenne stipule que la teneur de cette eau en ions nitrate ne doit pas excéder 50 mg L^{-1} ($8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$).

Très peu de capteurs nitrate robustes, fiables (ne nécessitant pas un réétalonnage fréquent) et économiques sont actuellement disponibles. Notre objectif a donc été de mettre au point un tel capteur. Nous avons opté pour le développement d'un capteur ampérométrique dont l'électrode de travail est une électrode massive de cuivre ou de ses alliages. Son principe repose sur l'imposition de différents potentiels tant pour la phase de conditionnement de l'électrode de travail que pour la phase de dosage des ions nitrate. La géométrie de ce capteur ainsi que ses caractéristiques seront présentées dans cette affiche.

Ce travail a été développé dans le cadre d'un projet ANR, programme PRECODD, 'NITRADIREC'. Trois brevets ont été déposés.

CM-10-918

A propos du comportement relaxeur dans les TTB: un point de vue cristallographique

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-918

M. Josse ¹, P. Heijboer ¹, M. Albino ¹, F. Porcher ², P. Veber ¹, S. Pechev ¹, M. Velazquez ¹, M. Maglione ¹.

¹ICMCB, Université de Bordeaux, CNRS - Pessac (France), ²Laboratoire Léon Brillouin - Saclay (France).

Les niobates de structure "Tetragonal Tungsten Bronze" (TTB) [1] constituent une vaste classe de matériaux ferroélectriques voire relaxeurs [2], dont le "BaNaNb" [3] est l'archétype. Si la nature displacive de la ferroélectricité semble obtenir un consensus, la cristallographie des TTB nécessite encore des éclaircissements, malgré des tentatives de rationalisation [4]. La présence de modulations est connue depuis plus de 30 ans [5,6], mais les relations structure-propriétés restent obscures. Décrypter les relations entre composition, structure (désordres, modulations, domaines...), microstructure et propriétés diélectriques pourrait demander quelques décennies...

Ainsi nous ne revendiquerons pas une solution à la cristallographie des TTB, mais illustrerons plutôt, par des résultats expérimentaux, quelques pistes dignes d'intérêt. Nous nous appuyerons sur les comportements originaux (composites multiferroïques [7], crossovers relaxeur/ferroélectrique [8,9]) mis en évidence dans les TTB de la série Ba₂LnFeNb₄O₁₅ (Ln = terre rare) et sur une approche cristallographique empirique.

L'étude de solutions solides basées sur le TTB ferroélectrique Ba₂NdFeNb₄O₁₅, en diversifiant les schémas de substitution, met ainsi en évidence une force motrice potentielle des crossovers relaxeur/ferroélectrique. Le rôle du réseau anionique dans la cristallographie des TTB Ba₂LnFeNb₄O₁₅ sera particulièrement commenté. Pour aller plus loin, nous présenterons une étude préliminaire des cristaux que nous avons récemment obtenus [10-12]. La nature des ordres polaires dans les TTB de la série Ba₂LnFeNb₄O₁₅, et l'influence probable des modulations aperiodiques sur ces ordres polaires, seront brièvement discutées. Finalement, l'opportunité de tirer avantage de ces comportements originaux pour la conception de matériaux fonctionnels sera envisagée.

- [1] A. Magneli & al, Ark. Kemi 1, 1949, 213
- [2] J. Ravez & al, J. Solid State Chem., 2001, 162, 260
- [3] J.J. Rubin & al, J. Cryst Growth, 1967, 1, 315
- [4] X. L. Zhu & al, J. Am. Ceram. Soc., 2014, 97(2), 329
- [5] J. Schneck & al, Phys. Rev. B, 1981, 23(1), 383
- [6] H.A. Graetsch & al, J. Solid State Chem., 2012, 196, 255
- [7] M. Josse & al, Solid State Sci., 2009, 11(6), 1118
- [8] E. Castel & al, J. Phys. Cond. Mat., 2009, 21(45), 452201
- [9] F. Roulland & al, Solid State Sci., 2009, 11(9), 1709
- [10] E. Castel & al, J. Cryst Growth, 2012, 340, 156
- [11] M. Albino & al, Eur. J. Inorg. Chem., 2013, 15, 2817
- [12] M. Albino & al, Cryst. Growth Des., 2014, 14, 500

AF-10-942

Électrodéposition et traitement thermique sous champ magnétique d'alliages base cobalt

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-942

A. Franczak ¹, A. Levesque ¹, D. Li ², M. Coisson ³, P. Zabinski ⁴, R. Kowalik ⁴, M. Czapkiewicz ⁴, Q. Wang ², J.P. Chopart ¹.

¹LISM - URCA - Reims (France), ²EPM - NEU - Shenyang (Chine), ³INRM - Torino (Italie), ⁴AGH - Krakow (Pologne).

Les films minces à base de métaux ferromagnétiques et leurs alliages se sont avérés très prometteurs quant à leurs applications. Une grande partie des études expérimentales des propriétés des films minces ferromagnétiques, telles que la structure, la composition de phase, la conductivité électrique, leur magnétorésistance etc, ont été accumulées récemment. Les études concernent souvent leur structure et son influence sur les propriétés magnétiques qui peuvent être changées dans certaines limites en faisant varier la teneur en éléments d'alliage.

Les moyens électrochimiques de dépôt sont une alternative intéressante de synthèse parce qu'ils sont plus faciles à manipuler et beaucoup moins chers. Cependant, les propriétés magnétiques des échantillons obtenus par les techniques électrochimiques présentent, comme c'est le cas avec les autres techniques, une grande sensibilité vis-à-vis de leurs structures cristallographique et chimique. Par conséquent, une caractérisation structurale précise des films électrodéposés est de première importance pour comprendre les propriétés des échantillons. Parmi de nombreuses méthodes pour imposer la structure désirée et des propriétés magnétiques particulières, des processus réalisés en présence d'un champ magnétique d'intensité pouvant être élevée (jusqu'à 12 teslas) ont été particulièrement utilisés depuis plusieurs années.

Le travail présenté ici traite de différents alliages base cobalt (CoNi, CoCu ou CoCuNi) obtenus par électrodéposition et traitement thermique sous champ magnétique. Leurs propriétés magnétiques telles que le champ coercitif, l'aimantation à saturation, l'anisotropie magnétique peuvent être modifiées par la superposition d'un champ magnétique élevé pendant le processus de fabrication. L'originalité et l'aspect novateur de ce travail sont de coupler deux opérations, respectivement le dépôt électrochimique et le traitement thermique, effectuées lors d'une étape ou des deux sous champ magnétique élevé. Les mesures ont révélé que les propriétés magnétiques des films dépendent de la composition du film qui varie suivant les

conditions de champ magnétique imposées. Il en est de même des modifications structurelles et morphologiques qui sont observées.

CM-10-955

Réduction de l'hystérésis magnétique sous l'action d'une sollicitation mécanique vibratoire

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-955

O. Ghibaudo, H. Chazal, N. Galopin, L. Garbuio.

G2ELAB - Grenoble (France).

La coercivité des matériaux magnétiques doux est considérée comme un verrou technologique pour les applications de type capteurs magnétiques ou de type puissance. Le couplage magnéto-élastique est alors étudié par de nombreux auteurs [1] comme pouvant être un levier d'action afin de réduire l'hystérésis magnétique. Cependant, les mécanismes à l'origine de la réduction importante du champ coercitif observée pour de telles sollicitations [2] ne sont que très peu explicités. Pour expliquer ces résultats expérimentaux, établis sur un alliage Fe₄₉Co₄₉V₂ et qui font état de réduction de l'ordre de 20% du champ coercitif pour des sollicitations mécaniques répétées, les modèles doivent être enrichis.

Pour appréhender ces interactions, le modèle historique de Néel [3] qui associe les contraintes internes à une part importante de la coercivité constitue un point de départ. Les champs de contraintes internes sont considérés via les variations de l'anisotropie magnéto-élastique au travers de défauts. Un comportement collectif des défauts proches voisins est introduit. Cette représentation est décrite par une loi de comportement qui fait intervenir la fraction volumique des défauts [4] proches voisins. La réduction du champ coercitif sous l'action d'une contrainte externe se déduit par un processus de moyenne sur tous les défauts.

Un banc de mesures a été développé, dans le but de quantifier les différentes contributions magnéto-mécaniques liées à la réduction de la coercivité des matériaux doux. L'alliage étudié, un anneau de Fe₄₉Co₄₉V₂, possède une forte sensibilité du comportement magnétique à une sollicitation mécanique, et donc potentiellement une forte réduction du champ coercitif. Le dispositif expérimental autorise l'étude du comportement magnétique et mécanique, sous sollicitations mécanique dynamique et magnétique quasi-statique.

[1] H. Hatafuku and al., "Estimation of Residual Stresses in Magnetic Metals by Using Ultrasonic Method", IEEE Trans. on Mag., vol. 38, no. 5, pp. 3309-3311, 2002.

[2] O. Ghibaudo, H. Chazal, N. Galopin, L. Garbuio, "Improvement of magnetic performances by ultrasonic mechanical stimulations", in Proceeding of SMM 2013, Budapest, Hungary, 2013.

[3] L. Néel, "Bases d'une nouvelle théorie générale du champ coercitif", Annales de l'Université de Grenoble, vol. 22, pp. 299-343, 1946.

[5] J. Quintanilla and S. Torquato, "Local volume fraction fluctuations in random media", J. Chem. Phys., vol. 106, no. 7, pp. 2741-2751, 1997.

CM-10-984

Imagerie 3D par microtomographie à rayons X de matériaux composites ferroélectriques et modélisation de leurs propriétés

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-984

J. Lesseur ¹, C. Elissalde ¹, C. Estournès ², G. Chevallier ², D. Bernard ¹, U.C. Chung ¹, M. Albino ¹, M. Maglione ¹.

¹CNRS, Univ. Bordeaux, ICMCB, UPR 9048 - Pessac (France), ²Université de Toulouse, UPS, INP, Institut Carnot Cirimat - Toulouse (France).

Les matériaux ferroélectriques sont parmi les matériaux fonctionnels les plus utilisés dans le domaine des télécommunications. Ils présentent intrinsèquement la propriété d'accordabilité (i.e variation de la permittivité diélectrique en fonction du champ électrique) ce qui en fait naturellement un candidat de choix pour la réalisation de dispositifs accordables. Ce type d'application nécessite un contrôle des caractéristiques physiques du matériau (permittivité, température de transition, pertes diélectriques...). Cependant, les valeurs élevées de permittivité sont associées à d'importantes pertes diélectriques, facteur limitant du point de vue des applications. L'enjeu consiste donc à trouver un compromis et à développer un matériau ferroélectrique qui présente les propriétés suivantes : faibles pertes diélectriques, haute accordabilité et permittivité modérée.

Dans cet objectif, un nouveau type de matériau composite est proposé. Des particules diélectriques de MgO obtenues par atomisation sont dispersées dans une matrice ferroélectrique ($Ba_xSr_yTiO_3$), et le mélange est ensuite densifié par Spark Plasma Sintering (SPS). Une méthodologie innovante est développée afin de caractériser les liens qui existent entre la microstructure 3D et les propriétés physiques résultantes. Elle consiste à 1) imager les matériaux aux états initiaux (mélange de poudre) et finaux (céramique SPS) par microtomographie à rayons X ; 2) déterminer les propriétés ferroélectriques et 3) modéliser ces propriétés ferroélectriques. Le frittage par SPS permet d'obtenir des composites anisotropes : les inclusions diélectriques de MgO sont déformées sous la pression uniaxiale, donnant de larges disques de faibles épaisseurs et les caractérisations diélectriques mettent en évidence une anisotropie macroscopique des propriétés. Grâce à de puissants outils de traitement des images, des simulations 3D de l'accordabilité sont réalisées à partir de la microstructure 3D des composites obtenue par microtomographie X. Les résultats de ces simulations seront confrontés aux mesures expérimentales.

AF-10-991

Propriétés magnétiques spécifiques de nanoparticules d'argent issues de la décomposition de poudre d'oxalate

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-991

H. Le Trong ¹, V. Baco ², M. Gougeon ², P. Tailhades ².

¹1,3 - Toulouse (France), ²1,2 - Toulouse (France).

Propriétés magnétiques spécifiques de nanoparticules d'argent issues de la décomposition de poudre d'oxalate

LE TRONG H.,^{1,3}BACO V.,^{1,2}GOUGEON M.,^{1,2}TAILHADES Ph.^{1,2}

¹ Institut Carnot CIRIMAT, Université Paul Sabatier, Toulouse, France

² UMR CNRS 5085, Institut Carnot CIRIMAT, Toulouse, France

³ Ho Chi Minh City University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

La décomposition de l'oxalate d'argent commence vers 100°C et conduit à la formation de nanoparticules d'argent métallique. La réactivité et la capacité de frittage de ces nanoparticules les rendent très intéressantes pour le brasage de composants électroniques à des températures inférieures à 300°C [1]. En outre, un traitement thermique effectué à 125°C pendant 200heures, sous vide, permet à la fois d'atteindre une décomposition complète de l'oxalate et de stabiliser les nanoparticules d'argent pur à des tailles moyennes de l'ordre de 10nm. Ces nanoparticules sont diamagnétiques à température ambiante avec une susceptibilité égale à $-1.8 \cdot 10^{-7}$ emu/Oe/g, proche de celle de l'argent massif. Cependant, la courbe d'aimantation en fonction de la température n'affiche pas un comportement diamagnétique conventionnel lors de mesures sous un champ de 20kOe. D'après notre étude préliminaire, la transition magnétique observée entre 40K et 60K (figure 2) pourrait être attribuée à une transition inhabituelle diamagnétique-ferromagnétique. En dessous de ces températures, la valeur de l'aimantation s'accroît fortement pour atteindre 0,9uem/g environ à 2K.

Fig. 1: Image MET d'Ag nanoparticules obtenues après un traitement thermique à 125°C pendant 200h sous vide.

Fig. 2: ZFC et FC courbes d'Ag nanoparticules obtenues après un traitement thermique à 125°C pendant 200h sous vide.

[1] K. Kiryukhina, H. Le Trong, Ph. Tailhades, J. Lacaze, V. Baco, M. Gougeon, F. Courtade, S. Dareys, O. Vendier, L. Raynaud, *Scripta Mater.* 68 (2013) 623–626.

AF-10-1001

Co_{1.7}Fe_{1.3}O₄ spinel iron cobaltite thin films: preparation by RF magnetron sputtering and study of their spinodal decomposition.

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1001

M.A. Bui, H. Le Trong, C. Bonningue, L. Presmanes, A. Barnabé, P. Tailhades.

CIRIMAT - Toulouse (France).

Pure thin films of Co_{1.7}Fe_{1.3}O₄ spinel iron cobaltites were prepared for the first time by radio frequency (RF) sputtering. The sputtering conditions (argon pressure and radio frequency power) directly govern the reduction of deposited spinel phase. At a moderate fixed power (30W), when argon pressure increases from 0.5Pa to 1.5Pa, the dominant deposited phase was changed from spinel phase at 0.5 Pa to monoxide phase at 1.5Pa. At low pressure (0.5 Pa), the minor quantity of monoxide phase is also studied versus the RF power. Films of about 300nm thickness were then deposited on quartz substrates, at the optimized deposition conditions for obtaining spinel phase. Such films are made of small crystallites of about 20 to 30nm in diameter.

Because Co_{1.7}Fe_{1.3}O₄ films have a composition located in the miscibility gap of Fe₃O₄–Co₃O₄, they can be submitted to spinodal transformation below about 900°C. In this work, this transformation was confirmed at 600 °C by X-ray diffraction: when processing time grows, the characteristic peaks of the initial spinel phase are progressively split into two peaks, corresponding to two phase (Co-rich phase and Fe-rich phase). This division also revealed by X-ray energy dispersive spectroscopy in scanning transmission electron microscopy, Raman spectroscopy and electrical measurements, demonstrates pertinently the spinodal decomposition, which was previously studied on iron cobaltite powder [1] and iron cobaltite thin films prepared by sol-gel deposition [2].

[1] H. Le Trong, A. Barnabé, L. Presmanes, P. Tailhades. Solid State Sciences, 10, 550 (2008).

[2] K. J. Kim, J. H. Lee, C. S. Kim. Journal of the Korean Physical Society, 61, 1274-1278 (2012).

AF-10-1011

Caractérisations structurale, magnétique et thermique de poudres amorphes de type FINEMET préparé par broyage mécanique humide

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1011

B.V. Neamtu ¹, O. Isnard ², I. Chicinas ¹, F. Popa ¹, T.F. Marinca ¹.

¹Materials Science and Engineering Department, Technical University of Cluj-Napoca, 400614 Cluj-Napoca, Romania - Cluj-Napoca (Roumanie), ²Institut Néel, CNRS / University Joseph Fourier, BP 166, 38042 Grenoble, Cédex 9, France - Grenoble (France).

Cette étude présente l'élaboration et la caractérisation d'alliage amorphe de type FINEMET préparé sous la forme de poudre. L'alliage amorphe de composition Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ (at. %) a été préparé par broyage mécanique par voie humide (en utilisant le benzène comme agent de contrôle de processus PCA) à partir d'un mélange de poudre élémentaire. La poudre obtenue a été étudiée du point de vue morphologique, structural, thermique et magnétique. Après 15 heures de broyage mécanique sous benzène, l'alliage est obtenu à l'état nanocristallin. Augmentant la durée de broyage conduit à l'amorphisation progressive de l'alliage. L'amorphisation complète de l'alliage est atteinte après 80 heures de broyage mécanique humide. Une diminution significative de la taille des particules est observée au cours de la formation de l'alliage, l'augmentation supplémentaire de la durée de broyage ne conduit pas à d'importantes modifications de la taille des particules. Les mesures calorimétriques différentielles (DSC) ont mise en évidence la cristallisation primaire de l'alliage à environ 570 °C conduisant à la formation d'un mélange entre une phase à base de Fe-Si et de borures de fer. La température de Curie de la poudre amorphe est d'environ 280 °C. Les études de diffraction des rayons X (DRX) de l'alliage cristallisé (chauffée jusqu'à 900 °C) révèlent la présence de la phase NbC dans la microstructure de l'alliage en raison de la contamination de la poudre par le carbone issu de la décomposition du benzène. La diminution de l'aimantation à saturation de la poudre lors de l'augmentation du temps de broyage a été observée et a été expliquée compte tenue des modifications structurales et chimiques induites par les processus de broyage mécanique. Un recuit à 300 °C conduit au renforcement de l'aimantation à saturation grâce à l'élimination des contraintes structurales et l'élimination du benzène adsorbé sur la surface de la poudre.

Références

[1] B. V. Neamțu, O. Isnard, I. Chicinaș, C. Vagner, N. Jumate, P. Plaindoux, Mater. Chem. Phys. 125 (2011) 364–369.

[2] E. Fechová, P. Kollár, J. Fúzer, J. Kováč, P. Petrovič, V. Kavečanský, Mater. Sci. Eng. B, 107 (2004) 155-160.

[3] B.V. Neamțu, T.F. Marinca, I. Chicinaș, O. Isnard, F. Popa, P. Pășcuță, J. Alloys Compd. (2014) 1–7.

CM-10-1012

Dispersion and individualization of SWNT in hydrosoluble polymer solutions

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-1012

F. Torres-Canas ¹, C. Zamora-Ledezma ², C. Blanc ¹, P. Silva ², E. Anglaret ¹.

¹L2C-UM2 - Montpellier (France), ²IVIC - Caracas (Venezuela, république bolivarienne du).

Carbon nanotubes are widely used as nanocharges in polymer matrix composites for improving mechanical or electrical properties. Nanocomposites can be prepared either in the solid or in the liquid state, and in the latter case by mixing nanotubes with either melted polymers or polymer solutions. To date, controlled dispersion of CNTs in a solution or a composite remains a challenge, due to the strong van der Waals binding energies associated with the CNT aggregates. Dispersion of nanotubes with high yields, as well as high amounts of individual nanotubes, can be prepared in water with the help of surfactants. However, when using such suspensions as precursors for nanocomposites, the final materials will contain some surfactants which will influence their physical properties. On the other hand, dispersing nanotubes directly in polymer solutions without using surfactants leads to low yields and poor individualization.

In this work, we propose an alternative and simple way to disperse single-walled carbon nanotubes (SWNT) in aqueous solutions of two hydrosoluble polymers, polyvinyl alcohol (PVA) and polyvinyl pyrrolidone (PVP). We measure the yield using visible-NIR absorption spectroscopy, and we probe both the chemical environment of the nanotubes and the effectiveness of individualization from coupled Raman/Photoluminescence studies. First, we mix aqueous suspensions of SWNT stabilized with bile salts (BS) with aqueous solutions of PVA, and we evidence a direct exchange of BS molecules and PVA chains at the surface of SWNT. By contrast, no exchange is observed with PVP. Second, we show that a simple dialysis process leads to the preparation of aqueous suspensions of SWNT covered by PVA or PVP with high yields and an effective individualization of the nanotubes. This simple method opens a new way for preparing surfactant-free polymer matrix composites with high concentrations of individual SWNT.

AF-10-1041

Mesures de durée de vie par OCVD sur matériaux III/V dédiés au PV sous concentration solaire

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1041

A. Perona, M. Caussanel.

PROMES-CNRS - Perpignan (France).

Les cellules solaires multi-jonction à base de matériaux III/V atteignent aujourd'hui des rendements de conversion photovoltaïque supérieurs à 44 % sous concentration solaire. Le record actuel sur cellule triple-jonction InGaAs/GaAs/InGaP est de 44.4 % à 302 soleils [1]. Les étapes technologiques pour réaliser ces cellules sont lourdes (croissances épitaxiales sur plusieurs substrats, wafer bonding). Le processus de fabrication peut être allégé en utilisant des matériaux de gap différents tels que des quaternaires AlGaAsSb qui sont en accord de maille sur GaSb en faisant varier leur teneur en As [2]. Le GaSb a le rôle du matériau à faible gap (0.72 eV) et le AlGaAsSb celui des matériaux à plus grand gap, fonction de la composition en aluminium (0.72 eV pour 0 % d'Al et jusqu'à 1.66 eV pour 100 % d'Al).

L'optimisation des épaisseurs des couches nécessite la connaissance des longueurs de diffusion des porteurs minoritaires qui dépendent de la durée de vie des porteurs minoritaires. A ce jour, aucune étude de durée de vie de porteurs minoritaires dans du AlGaAsSb n'a été menée.

Un banc de mesure de durée de vie par OCVD (Open Circuit Voltage Decay) [3, 4] a été monté au laboratoire PROMES. Pour valider la méthode sur des matériaux aux durées de vie connues, des diodes n^+p en GaAs réalisées par EJM à l'IES (Montpellier) ont été testées. Les durées de vie des électrons dans du GaAs dopé ($5E17 \text{ cm}^{-3}$) sont comparées à celles de la littérature. Elles présentent une dépendance au niveau d'injection et au diamètre des contacts (cf figure). La suite de ce travail concerne l'étude des quaternaires AlGaAsSb.

[1] <http://sharp-world.com/corporate/news/130614.html>

[2] Y. Cuminal et al., Chem. and App. of Nanostructures (Nanomeeting 2011), Proc. of, pp. 584-587, 2011

[3] B. R. Gossick, Phys. Rev., 91 (4), pp. 1012-1013, 1953

[4] M. A. Green, Solar Cells, 11 (2), pp. 147-161, 1984

AF-10-1054

L'obtention de l'alliage nanocristallin Fe – 15% massique Si par broyage mécanique

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1054

C.D. Stanciu ¹, F. Popa ¹, I. Chicinas ¹, O. Isnard ².

¹Departement de Science et Génie des Matériaux, Université Technique de Cluj-Napoca - Cluj-Napoca (Roumanie), ²Institut Néel, CNRS / Université J. Fourier - Grenoble (France).

L'alliage Fe-Si ayant une teneur de 15% massique Si a été obtenu à l'état nanocristallin par broyage mécanique de poudres élémentaires de fer et de silicium. Le processus de broyage mécanique a été effectué dans un broyeur planétaire d'haute énergie (type Fritsch Pulverisette 4) sous l'atmosphère d'argon. La diffraction des rayons X montre que l'alliage est formé après 4 heures de broyage mécanique. La taille moyenne de cristallites décroît avec l'augmentation du temps de broyage. La morphologie des particules a été étudiée par microscopie électronique de balayage (SEM). L'étude morphologique montre l'existence des deux types de particules pour l'échantillon de départ qui évoluent vers un seul type de particules ayant une forme polyédrique pour les longs temps de broyage. Les mesures de calorimétrie différentielle (DSC) ont montré que la température de Curie décroît du 770°C (température de Curie du fer pur), pour le mélange de départ jusqu'à 575°C pour l'alliage broyé mécaniquement pour 8 heures. L'évolution de la température de Curie avec le temps de broyage a été étudiée par des mesures thermomagnétiques. Les mesures thermomagnétiques confirment les résultats obtenues par DSC. L'aimantation des poudres diminue de manière exponentielle avec l'augmentation du temps de broyage jusqu'à 8 heures. Les variations de la température de Curie et de l'aimantation montrent une formation continue de l'alliage, considérant aussi les rayons X on peut conclure que l'alliage est formé après 8 heures de broyage. La formation de l'alliage est amplifiée par des recuits à 400°C pour 4 heures. Pour les faibles temps de broyage les recuits font augmenter la quantité de l'alliage obtenu par broyage avec l'effet de croissance de l'aimantation. Pour les longs temps de broyage l'effet de recuit devient faible et l'aimantation après broyage et après broyage et recuit restent les mêmes.

CM-10-1085

Propriétés thermiques de composites nanotubes de carbone verticalement alignés / époxy

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-1085

J. Bouillonc¹, E. Charon², M. Pinault², G. Bernhart³, G. Le Blanc¹, M. Mayne-L'hermite², P. Olivier³.

¹CEA, DAM, GRAMAT, F- 46500 Gramat, France - Gramat (France), ²CEA, IRAMIS, NIMBE, Laboratoire Francis Perrin (CEA-CNRS URA 2453), 91191 Gif-sur-Yvette, France - Gif Sur Yvette (France), ³ICA (Institut Clément Ader), UPS (Université de Toulouse), Mines Albi, 81013 Albi, France - Albi (France).

Les nanotubes de carbone verticalement alignés (VACNT) présentent des potentialités d'application dans divers domaines et font souvent l'objet d'une étape de mise en forme par infiltration d'une matrice polymère afin d'obtenir des matériaux composites manipulables et intégrables. Notre travail est focalisé sur l'étude des propriétés thermiques de ces matériaux, avec pour finalité, leur utilisation comme éléments conducteurs thermiques. A ce jour, peu d'articles relatent les propriétés thermiques mesurées sur ce type de matériaux [1-5] et la maîtrise des gammes de conductivité thermique en fonction des différentes sources de VACNT n'est pas encore atteinte.

L'objectif de notre travail est de déterminer l'effet des caractéristiques des VACNT et des composites sur la diffusivité et la conductivité thermique, et de comparer les niveaux de conductivité atteints à ceux mesurés sur un composite à NTC aléatoirement répartis obtenu par dispersion de VACNT. Pour cela, des VACNT présentant un diamètre externe et une teneur volumique différents ont été synthétisés par CVD d'aérosol [6], puis recuits à haute température afin de diminuer la présence de défauts structuraux. Puis, ils ont été imprégnés avec une matrice époxy et polis sur les deux faces. Les échantillons ont été caractérisés par MEB, MET et HRMET, ATG, et spectroscopie Raman. Les mesures thermiques ont été réalisées par la méthode de flash laser.

Nous mettrons en évidence le rôle important de la structure des NTC sur la conduction thermique, les VACNT recuits pouvant atteindre, à température ambiante, des niveaux de conductivité de 280 W/mK. Nous discuterons les effets du diamètre et de la teneur volumique en NTC, en particulier dans le cas des matériaux composites. Dans ce dernier cas, les valeurs de conductivité thermique les plus élevées sont d'un ordre de grandeur plus faible que celles des VACNT mais restent élevées pour des matériaux composites à matrice organique. Enfin, nous montrerons l'intérêt d'utiliser de tels réseaux anisotropes puisque leur niveau de

conductivité est de deux ordres de grandeur plus élevé que celui obtenu pour les matériaux contenant des NTC aléatoirement répartis.

[1] H. Huang et al., Adv. Mat. 2005

[2] W. Lin et al, Carbon 2012

[3] K.K.K. Koziol et al., Composites Science and Technology 2011

[4] A.M. Marconnet et al., ACS Nano 2011

[5] P.B. Kaul et al., Journal of Composite Materials 2012

[6] C. Castro et al., Carbon 2010

AF-10-1092

Comparaison des propriétés supraconductrices de NbN et NbSi en couches minces obtenus par PVD magnétron en mode HiPIMS

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1092

V.D. Cammilleri ¹, O. Antonin ¹, S. Manieros ¹, P. Lecoeur ², B. Belier ¹, M. Piat ³, D. Bouchier ¹, T. Minea ².

¹CNRS (France), ²Université Paris-Sud (France), ³Université Paris Diderot (France).

Les procédés plasmas pour le dépôt de couches minces ont connu un réel engouement avec l'avènement des procédés impulsions haute puissance – IPVD (Ionized Physical Vapor Deposition) et HiPIMS [1](High Power Impulse Magnetron Sputtering). Il est devenu possible d'exciter le plasma avec plus de 10 kW/cm² de puissance instantanée, pendant des durées de temps très brèves (~10 µs) conduisent non seulement à la pulvérisation du matériau cible, mais aussi à son ionisation lors du passage de la vapeur pulvérisée à travers le plasma.

Dans certains cas, une ionisation quasi-complète de la vapeur (vers le régime self-sputtering) peut être atteinte. Il s'agit donc d'un dépôt formé par apport majoritaire d'ions car le flux ionique au substrat est plus important que celui des neutres, ce qui distingue le HiPIMS des procédés PVD classiques.

Le Nb_xSi_{1-x} est déposé en couche mince une méthode de co-sputtering RF/HiPIMS [2] à très basse pression sous vide à partir des cibles de Nb et de Si. La composition x , contrôlée au cours du dépôt, fixe le comportement de l'alliage à très basse température. En effet, le Nb_xSi_{1-x} passe d'un état « isolant d'Anderson » ($x < 0.09$) à un état métallique ($0.09 < x < 0.13$), puis à un état supraconducteur ($x > 0.13$). Il est intéressant de noter que la température de la transition supraconductrice (T_c) du Nb_xSi_{1-x} peut être ajustée assez finement à travers sa composition. En passant de $x=0.13$ à $x=0.19$ la T_c augmente progressivement de zéro jusqu'à environ 1K.

Une étude comparative est effectuée entre les couches NbSi et NbN en exploitant les potentialités du procédé HiPIMS toujours sur la cathode métallique de niobium, mais en atmosphère réactive (Ar/N₂).

Le projet BOLTO se propose de développer et exploiter ce nouveau type de plasma pour la réalisation des couches supraconductrices à basse température entrant dans la construction des bolomètres. Ce projet est en cours entre deux LaBEX (LASIPS et PIIO) regroupant quatre laboratoires sur le site de l'Université Paris-Sud.

[1] V. Kouznetsov, K. Macak, J. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, Surf. Coat. Technol. 349 122 (2–3) (1999) 290–293

[2] N. Holtzer, O. Antonin, T. Minea, S. Marnieros, D. Bouchier, Surf. Coat. Technol.(2014)

CM-10-1101

Propriétés magnétiques et structurales des nanocomposites magnétiques Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe obtenus par broyage mécanique de haute énergie

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-1101

V. Pop ¹, S. Mican ¹, O. Isnard ², I. Chicinas ³.

¹Université Babes-Bolyai, Faculté de Physique, RO-400084 - Cluj-Napoca (Roumanie),

²Institut Néel, CNRS, Université Joseph Fourier, BP 166X, 38042 - Grenoble (France),

³Materials Sciences and Engineering Dept., Technical University of Cluj-Napoca - Cluj-Napoca (Roumanie).

Les aimants renforcés par l'échange, "spring magnets", sont des systèmes magnétique nanocomposites de phases douces et dures couplées par interactions d'échange [1]. Les études théoriques [2, 3] montrent que la microstructure du composite, en particulier l'anisotropie de la phase dure et les dimensions des cristallites de la phase douce, joue un rôle déterminant dans l'efficacité du couplage dur/doux. Les matériaux obtenus par broyage mécanique [4] présentent des phases métastables. L'optimisation de la microstructure représente la clef du succès pour perfectionner les propriétés des aimants nanocomposites. Le broyage mécanique combiné avec des recuits appropriés pour affiner la microstructure a été utilisé afin d'obtenir des matériaux magnétiques nanocomposites.

Nos études concernent la recherche des propriétés structurales et magnétiques de nanocomposites magnétiques Nd₂Fe₁₄B+10% en poids de α -Fe préparés par broyage mécanique de haute énergie pendant 2, 4 et 6 h, suivi d'un recuit rapide de 700 à 800 °C pendant des durées s'étalant de 0,5 à 2,5 minutes puis trempés. Nous avons étudiés les effets de différentes conditions de préparation sur les propriétés structurales et magnétiques de nanocomposites magnétiques Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe. La largeur des pics de diffraction de rayons X de la phase magnétique dure augmente avec la durée de broyage et les pics disparaissent après 6 h de broyage. Après recuit, les pics de la phase magnétique dure sont restaurés sans constater une augmentation trop forte des dimensions de cristallites de la phase douce. Le comportement magnétique a été étudié à partir des courbes d'hystérésis et les courbes dM/dH vs H dans des champs magnétiques allant jusqu'à 10 T [5]. Nous avons obtenu des champs coercitifs jusqu'à 0,5 T. Nous avons établie que des temps de recuits longs favorise la croissance du champ coercitif, tout en réduisant l'aimantation rémanente. Le couplage

d'échange dans les nanocomposites magnétiques $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ est analysé en fonction de la durée de broyage et les conditions de recuit.

Références

- [1] E.F. Kneller, R. Hawig, IEEE Trans. Magn. 27, 3588 (1991).
- [2] R. Skomski, J. Appl. Phys. 76, 7059 (1994)
- [3] R. Skomski et al. IEEE Trans. Magn. 49, 3215 (2013).
- [4] E. Gaffet, G. Le Caër, Encyclopaedia of Nanoscience and Nanotechnology, American Scientific Publishers, Editor H.S. Nalwa, vol. 5, 91 (2004)
- [5] V. Pop, S. Gutoiu, E. Dorolti, C Leostean, O. Isnard, I. Chicinas and O. Pana, J. Alloys Compd. 581 821 (2013).

CM-10-1159

Hétérostructures cœur-coquille associant photostriction et magnétostriction

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-1159

I. Maurin, M. Presle, R. Cortes, J.P. Boilot, T. Gacoin.

CNRS - Ecole Polytechnique - Palaiseau (France).

Le contrôle optique des propriétés physiques d'un matériau suscite l'intérêt des scientifiques pour des enjeux aussi bien fondamentaux qu'appliqués. L'approche que nous développons depuis quelques années consiste à créer une structure artificielle associant un composé photostrictif (dont le réseau cristallin se déforme sous illumination) avec un composé piézomagnétique (dont l'aimantation est modifiée sous contraintes mécaniques). Le couplage entre ses propriétés, par transfert des contraintes au travers de l'interface, peut ainsi donner lieu à des effets photomagnétiques, c'est-à-dire à une modification des propriétés magnétiques sous irradiation lumineuse, avec des débouchés possibles en opto-électronique et dans le domaine du stockage de l'information. Cette approche est très similaire à celle mise en œuvre pour les magnétoélectriques artificiels au sein d'hétérostructures combinant piézoélectricité et magnétostriction. Son succès repose sur la croissance contrôlée d'hétérostructures combinant les matériaux choisis de façon à obtenir une interface exempte de défauts qui dissiperaient une partie des contraintes mécaniques. Le choix de la géométrie est également important. En l'absence de modélisations théoriques, c'est à la fois la configuration du couplage (particules cœur-coquille, empilement de couches minces, particules en matrice, etc) et les dimensions des nanostructures qui doivent faire l'objet d'études systématiques.

Nous présenterons ici la croissance d'hétérostructures cœur-coquille à base de solides moléculaires de structure dérivée du Bleu de Prusse et de formule générique $A_xM[M'(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ (avec A : alcalin et M,M' : métaux de transition). Sur la base de mesures de diffraction des rayons X (DRX) réalisées sous irradiation lumineuse, nous chercherons à identifier les paramètres pertinents pour optimiser le couplage: rapport surface/volume pour la phase magnétique, différence de compressibilité entre le cœur et la coquille (DRX sous pression hydrostatique), etc. Pour la configuration où la phase photostrictive (qui se dilate sous illumination) est encapsulée dans une coquille, nous avons ainsi mis en évidence des effets de confinement, avec un blocage total ou partiel de la photostriction suivant l'épaisseur de la coquille [1,2].

[1] M. Presle et al. New J. Chemistry 35 (2011) 1296.

[2] M. Presle et al. accepté, J. Phys. Chem. C (2014).

AF-10-1169

Couches minces obtenues par MOCVD d'oxyde cuivreux dopées au strontium en tant qu'oxyde transparent conducteur de type p : élaboration et caractérisation

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1169

L. Bergerot, C. Jiménez, O. Chaix, J.L. Deschanvres.

LMGP - Grenoble (France).

Les oxydes transparents conducteurs sont utilisés dans une large gamme d'applications. Actuellement, ceux qui présentent les meilleures caractéristiques sont tous de type n alors que ceux de type p présentent des conductivités inférieures d'un ordre de grandeur. L'oxyde cuivreux Cu_2O apparaît comme un matériau prometteur pour l'utilisation en tant qu'oxyde conducteur de type p. Selon des calculs théoriques de M. Nolan et al [1], il est possible d'optimiser ses propriétés en le dopant avec du strontium.

Le but de ces travaux est d'élaborer des couches minces d'oxyde cuivreux dopé au strontium par dépôt chimique en phase vapeur, puis de les caractériser. Ils visent à étudier l'influence des paramètres de dépôt tels que la température du substrat, la pression partielle d'oxygène dans le réacteur, ou encore l'influence de la concentration de dopant sur les propriétés électriques et optiques des couches minces. Les effets des recuits thermiques sur ces couches sont également étudiés.

Les meilleurs résultats ont été obtenus en combinant le dopage au strontium avec des recuits post-dépôt. Les couches ainsi obtenues présentent des résultats prometteurs, avec des transparences de l'ordre de 70% pour des résistances carrées de $10^4 \Omega/\square$.

Les effets des paramètres de dépôts, du dopage au strontium et des recuits sur les propriétés structurales, optiques et électroniques des couches minces, ainsi que l'optimisation de ces paramètres, seront présentés.

[1]Michael Nolan, Simon D. Elliott. Thin Solid Films 516 (2008) 1468–1472

CM-10-1182

Etude de composés magnétocaloriques La(Fe,Si)₁₃ pour des applications au-delà de la température ambiante.

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-1182

A. Patissier ¹, V. Paul-Boncour ².

¹ICMPE, UPEC - Thiais (France), ²ICMPE, CNRS - Thiais (France).

La première application industrielle de l'effet magnétocalorique (EMC) sera très probablement la réfrigération magnétique. Les recherches récentes sur l'EMC se sont donc concentrées sur le développement de matériaux possédant des propriétés magnétocaloriques importantes autour de la température ambiante (-10°C/30°C).

Parmi les nombreux systèmes étudiés, les composés de type La(Fe,Si)₁₃ sont parmi les plus prometteurs. Ceci est dû à leur EMC géant, leur non toxicité, ainsi qu'à la facilité avec laquelle il est possible de modifier la température de Curie de ces composés, température où l'effet magnétocalorique est maximum.

De nouvelles applications sont envisagées : des pompes à chaleur pour le chauffage domestique, des convertisseurs de chaleur en électricité. La température de fonctionnement de ces applications est supérieure à la température ambiante. C'est pourquoi nous avons cherché à obtenir des matériaux de la famille La(Fe,Si)₁₃ possédant un EMC géant au-dessus de l'ambiante.

Deux méthodes ont été très étudiées dans le but d'augmenter la température de Curie des composés de type La(Fe,Si)₁₃ qui est aux alentours de -70°C. La première méthode consiste à substituer une partie du fer par du cobalt, ce qui permet d'atteindre une température de Curie de 35°C^[1] au maximum. La seconde méthode consiste à former des hydrures et permet d'obtenir une température de Curie de 80°C^[2] au maximum.

Pour obtenir des températures de Curie plus élevées nous avons, pour la première fois, combiné ces deux approches : des composés de formulation LaFe_{11.5-x}Co_xSi_{1.5} (0<x<1) ont été synthétisés par mécano-synthèse^[3] et plusieurs hydrures ont été formés à partir de ces composés (yH={0 ; 0,8 ; 1,5}). Ainsi le composé LaFe_{10.5}Co₁Si_{1.5}H_{1.5} possède une température de Curie d'environ 140°C.

Les effets de cette approche combinée sur les grandeurs caractéristiques de l'EMC ont été étudiés. Ce qui a permis de mettre en évidence que la combinaison des deux approches ne correspondait pas à une simple addition de leurs effets. Ces résultats vont permettre de sélectionner les stratégies les plus pertinentes pour développer des matériaux magnéto-caloriques au dessus de la température ambiante.

- [1] Liu, X.B., X.D. Liu, and Z. Altounian, Journal of Applied Physics, 2005. 98(11) : p. 113904
- [2] Chen, Y.F., et al., Journal of Physics-Condensed Matter, 2003. 15(7): p. L161-L167
- [3] Phejar, M., Paul-Boncour, V., Bessais, L., INTERMETALLICS, 2010. 18(12): p. 2301-2307

AF-10-1208

Etude de la stabilité thermique de l'empilement Pt/ZrO₂/SiN_x pour des applications microcapteurs

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1208

A. Giani ¹, A. Garraud ², P. Combette ¹.

¹UM2 - Montpellier (France), ²Université de Floride - Gainesville (France).

L'objectif de cette étude est l'élaboration et la caractérisation physico-chimique de couches minces de platine pour la réalisation de plateaux chauffants et/ou de microcapteurs thermiques ultra stables (10⁻⁴ – 10⁻⁵ %). Ces derniers nécessitent généralement des résistances de microchauffage pour créer des points chauds et des résistances de détections pour mesurer les variations de température. Ces dispositifs doivent alors supporter des températures d'élaboration et/ou de fonctionnement très élevées (400-800°C) ce qui induit des non reproductibilités et des dérives de leurs propriétés incompatibles avec la réalisation de systèmes ultrastables.

En effet, le platine, qui est un métal noble, a été choisi en raison de sa grande stabilité dans les atmosphères oxydantes. Cependant, il est difficile de l'obtenir avec une bonne adhérence sur un substrat diélectrique (SiO₂, Si₃N₄). L'utilisation de couches d'accrochage (ou d'ancrage) entre le substrat et la couche mince de platine permet de résoudre ce problème.

Dans cette étude, on a principalement étudié l'empilement Pt/ZrO₂/SiN_x qui présentent des caractéristiques thermodynamiques et chimiques, permettant d'en faire un bon candidat pour l'objectif recherché.

Les essais de vieillissement ont été ici réalisés sur des résistances suspendues de longueur 1 mm et de largeur 50 mm. L'évolution de leur comportement thermo-résistif (R₀, α) en fonction de la puissance injectée est tracée sur la figure ci-dessous. La variation de R₀ sur la plage de température est inférieure à 0,1% et celle de son coefficient thermoélectrique de 0,3%. L'écart par rapport aux objectifs est plus imputable aux moyens de mesure qu'à une réelle évolution des caractéristiques de la couche avec la température. Des améliorations de ces moyens sont en cours afin de montrer la stabilité de nos dépôts dans ces environnements sévères.

AF-10-1227

Couches minces de solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{WO}_4$ déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence : spectroscopie vibrationnelle Raman et propriétés de luminescence.

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1227

A. Taoufyq¹, F. Guinneton¹, T. Fiorido¹, J.C. Valmalette¹, V. Mauroy¹, L. Patout¹, A. Benlhachemi², S. Villain¹, G. Nolibe³, A. Lyoussi⁴, J.R. Gavarrri¹.

¹Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence, Aix Marseille Université, CNRS, Université de Toulon, IM2NP UMR 7334, 83957 - La Garde (France),

²Laboratoire Matériaux et Environnement LME, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, BP 8106, Cité Dakhla - Agadir (Maroc), ³Société CESIGMA, signals & systems, 1576 Chemin de La Planquette, 83130 - La Garde (France), ⁴CEA/DEN, Département d'Études des Réacteurs, Laboratoire Dosimétrie Capteurs Instrumentation, CEA Cadarache, 13108 - Saint-Paul-Lez-Durance (France).

Résumé :

Dans le cadre général du développement de nouveaux capteurs de rayonnement miniaturisés, l'étude porte sur l'efficacité de couches minces luminescentes pouvant être intégrées dans des dispositifs de détection de rayonnements UV, X ou gamma. Des couches minces de tungstate de calcium (CaWO_4), de cadmium (CdWO_4) et de solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{WO}_4$ ont ainsi été déposées sur des substrats SiO_2/Si , à température ambiante, par pulvérisation cathodique radiofréquence. A la suite de divers traitements thermiques, les couches ainsi élaborées ont été caractérisées par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et par spectroscopie Raman. Des phases polycristallines des mêmes composés ont été élaborées par coprécipitation en milieux aqueux : l'existence d'un système de solutions solides et de systèmes biphasés a été démontrée. La diffraction de rayons X montre que les couches minces déposées sont caractéristiques de phases CaWO_4 , CdWO_4 et $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{WO}_4$ [1,2]. La microanalyse EDX locale est en accord avec la composition chimique des phases attendues. Les spectres Raman sont en bon accord avec les résultats publiés précédemment sur les poudres de ces composés [3,4]. Les propriétés de luminescence sous excitations UV et rayonnements X des couches minces sont discutées en fonction de la composition x, et comparées à celles des phases obtenues sous forme polycristalline (voir Figure ci-dessous).

- [1] R.M. Hazen et al, *Physics and Chemistry of Solids*, 46, 253 - 263 (1985)
- [2] M.Daturi et al , *Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 93, 2043- 2053 (1996)
- [3] L. S. Cavalcante et al, *CrystEngComm* 14 853-868 (2012)
- [4] S.L. Chang , *Materials Chemistry and Physics* 131, 714-718 (2012)

CM-10-1242

Carbones fonctionnalisés pour la mise en œuvre de capteurs détectant les micropolluants en milieu aqueux

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-1242

C. Vautrin-UI ¹, A. Chaussé ², S. Bouden ², B. Cagnon ³, V. Bertagna ³, D. Pally ³, E. Mathieu ³.

¹Centre de Recherche sur la Matière Divisée - Orléans (France), ²LAMBE - Evry (France), ³CRMD - Orleans (France).

La contamination des milieux aquatiques, liée aux rejets industriels et aux activités humaines est une préoccupation majeure en terme de qualité environnementale. La directive cadre sur l'eau (DCE) fixe périodiquement les normes de contaminants métalliques ou organiques tolérées.

Les suivis en place actuellement, font appel à des techniques spectroscopiques telles que l'ICPMS ou l'AAS qui, certes, permettent de réaliser des analyses de traces de la plupart des contaminants mais qui restent coûteuses et ont des temps de réponse de plusieurs jours. Dans ce contexte, le développement de capteurs électrochimiques, de taille réduite, peu coûteux, qui présentent une grande sensibilité en terme de détection, de quantification et une grande souplesse d'utilisation sur site semblent particulièrement attractifs.

C'est dans ce contexte que nous avons mis au point des électrodes de carbone, dont la surface, fonctionnalisée à l'aide de groupements complexants des polluants à analyser, permet de détecter qualitativement et quantitativement et sélectivement la présence de contaminants.

Le greffage des fonctions de surface se fait via la réduction électrochimique de sels de diazonium, méthode qui a connu ces dernières années un fort engouement, de par la possibilité de greffer à façon un grand nombre de fonctions organiques à la surface de substrats de nature très variés.

Dans cette étude, le greffage des fonctions complexantes est réalisé par chronoampérométrie sur des électrodes de carbone sérigraphiées SPE (Screen Printed Electrode), et est caractérisé par électrochimie. Le protocole de détection consiste en deux étapes : adsorption des contaminants sur le carbone fonctionnalisé, suivie de l'analyse électrochimique. Cette dernière est faite selon les cas par réduction cathodique, ou par couplage de différentes techniques électrochimiques pulsées.

En changeant la nature des fonctions greffées à l'électrode, il a été possible de détecter des micropolluants prioritaires de type cations métalliques (PbII ou NiII) ou encore des micropolluants émergents de types résidus médicamenteux. Les seuils de détection obtenus de l'ordre du ppb [1] sont compatibles avec les normes actuellement en vigueur. En conclusion, ces carbones fonctionnalisés s'avèrent être des matériaux particulièrement intéressants pour le développement de capteurs électrochimiques.

[1] S. Bouden, A. Chaussé, S. Dorbes, O. El Tall, N. Bellakhal, M. Dachraoui, C. Vautrin-UI, *Talanta*, 106, 414-425, 2013.

CM-10-1254

Comportement magnétique et magnétocalorique des composés intermétalliques $GdTi_{1-x}TxGe$ (avec $T = Hf, Mo, Zr$)

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-1254

L. Einchenberger, A. Vernière, T. Mazet.

Institut Jean Lamour - Vandoeuvre Les Nancy.

Les composés intermétalliques $RTiGe$ (avec $R = Y, La - Tm$) représentent la première famille d'intermétalliques ternaires stables sur toute la série des terres rares. Tous les composés cristallisent dans la structure-type $CeFeSi$ ($P4/nmm$) [1-2]. Le composé $GdTiGe$ est, lui, caractérisé par l'existence d'une deuxième forme structurale à basse température isotype de $CeScSi$ ($I4/mmm$). Des calculs de structures électroniques ont montré que la stabilité des deux structures est très proche dans la famille des composés $RTiGe$ [3]. Le changement de structure-type s'accompagne d'un changement de mise en ordre magnétique. Ainsi, les composés s'ordonnent, à haute température, antiferromagnétiquement pour l'isotype de $CeFeSi$ ($T_N = 412$ K) et ferromagnétiquement l'isotype de $CeScSi$ ($T_C = 370$ K) [2-4].

L'insertion de carbone (bore) dans les ternaires $RTiGe$ permet de stabiliser des composés quaternaires $RTiGeC_x$ ($x \sim 0,1$) et $RTiGeB_x$ qui présentent la structure-type $RTiGeC_x$ dérivée de $CeScSi$ dans laquelle les atomes de carbone (bore) occupent le site 2a. Tous les intermétalliques quaternaires sont ferromagnétiques avec des températures de Curie élevées : 390 et 389 K, respectivement pour $GdTiGeC_x$ et $GdTiGeB_x$ [3, 5]. Comme l'ont montré d'autres études [6], des substitutions du titane par d'autres métaux de transition peuvent être envisagées dans le but de stabiliser la forme isotype de $CeScSi$.

Dans cette étude, nous présenterons les effets de la substitution du titane par le molybdène, le hafnium et le zirconium tant d'un point de vue cristallographique que magnétique en nous attachant à l'évolution de la température de Curie en fonction du métal et du taux de substitution.

Ces nouveaux matériaux pouvant être envisagés comme matériaux magnétocaloriques pour des applications "haute température", l'évolution selon les substitutions envisagées de leurs propriétés magnétocaloriques sera également caractérisée.

- [1] A.V. Morozkin, Yu.D. Seropegin, A.V. Leonov, I.A. Sviridov, I.A. Tskhadadze, S.A. Nikitin, J. Alloys Compd. 267 (1998)
- [2] S.A. Nikitin, I.A. Tskhadadze, I.V. Telegina, A.V. Morozkin, Yu.D. Seropegin, J. Magn. Magn. Mater. 182 (1998)
- [3] V. Klosek, Doctorat de l'Université Henri Poincaré - Nancy I (2002)
- [4] A. Vernière, V. Klosek, R. Welter, G. Venturini, O. Isnard and B. Malaman J. Magn. Magn. Mater. 234, (2001)
- [5] P. Lemoine, Doctorat de l'Université Henri Poincaré - Nancy I (2011)
- [6] R. Welter, A.V. Morozkin, V. Klosek, A. Vernière, B. Malaman, J. Alloys Compd. 307 (2000)

CM-10-1260

Détection d'explosives nitroaromatiques par des films fluorescents non-poreux de dérivés d'oligophényleneethynylène

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-1260

T. Caron ¹, E. Pasquinet ¹, A. Van Der Lee ², R. Pansu ³, V. Rouessac ², S. Clavaguera ¹, M. Bouhadid ¹, F. Serain-Spirau ⁴, J.P. Lère-Porte ⁴, P. Montméat ⁵.

¹CEA-DAM Le Ripault - Monts (France), ²Institut Européen des Membranes - Montpellier (France), ³ENS Cachan - Cachan (France), ⁴Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France), ⁵CEA-DAM Le Ripault - Montpellier (France).

La fluorescence de couches minces de phényleneethynylène substitué par 2 fonctions cyclohexylimine peut être éteinte de façon significative par la présence de vapeurs nitroaromatiques, ce qui n'est pas le cas pour le composé parent non-substitué. La porosité d'une couche mince est normalement considérée comme un facteur essentiel pour une désactivation significative de la fluorescence, mais pour le film de cette étude l'origine est complètement différente : nous avons montré que les couches étudiées ici sont denses et non-poreuses pour des molécules de DNT. L'organisation moléculaire - déterminée par diffraction RX sur monocristal et sur couche mince - dans le film présente peu d'empilement π pour le composé substitué ainsi que pour le composé non-substitué, mais l'orientation du phényleneethynylène fluorophore par rapport à la surface du film varie en présence de substitution. Dans la couche du composé substitué le fluorophore est quasiment parallèle à la surface, le rendant facilement accessible pour l'extincteur nitroaromatique. Ceci est également observé pour le composé substitué par une chaîne latérale méthoxy au lieu d'une chaîne longue octyloxy. En l'absence de substitution, le fluorophore est tilté (60°) par rapport à la surface, ce qui rend l'accès du nitroaromatique délicat. Les expériences de fluorescence montrent que le processus d'extinction dans les couches non-poreuses est dû à une diffusion rapide d'excitons du bulk du film à la surface où ils sont éteints.

AF-10-1262

Etude comparative de polymères conducteurs synthétisés par voie chimique et électrochimique

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1262

Y. Nouar.

université 20 Aout 1955 Skikda - Sétif (Algérie).

Dans ce travail nous avons réalisé la synthèse par voie chimique et électrochimique de deux polymères conducteurs sous diverses conditions (le polypyrrole et la polyaniline) après leurs caractérisations nous avons fait une étude comparative entre les deux modes de synthèse et les propriétés des deux polymères.

La polyaniline a été synthétisée par voie électrochimique sous différentes conditions: (temps, densité de courant, agent dopant, agent oxydant, vitesse d'agitation, concentration du monomère et la température), la mesure de la conductivité électrique et du rendement nous a permis de choisir les conditions opératoires de la synthèse soit chimique ou électrochimique de la polyaniline et du polypyrrole. Les conductivités des polymères synthétisés étaient dans la gamme $(1.7-6.4) \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour la polyaniline et $(1.4 -5.2) \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ pour le polypyrrole. Les polyanilines et les polypyrroles synthétisés chimiquement ou électrochimiquement sont caractérisés par conductimétrie électrique; par spectroscopie FTIR pour identifier et confirmer la formation des groupements fonctionnels désirés; par DR-X par DSC par ATG et par balayage voltamétrique pour la caractérisation.

Les résultats ont montrés que la polyaniline synthétisée par voie électrochimique dopée par HCl présente la meilleure conductivité électrique. La voie électrochimique donne des polymères dotés des meilleures conductivités et des particules plus fines.

AF-10-1274

Synthèse par voie de chimie douce d'oxyde de zinc sur substrat de zinc métallique.

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1274

V. Baco-Carles, P. Tailhades.

Institut Carnot CIRIMAT - Toulouse (France).

L'oxyde de zinc est utilisé dans des secteurs industriels très variés tels que les peintures, l'alimentation animale, la pharmaceutique ou l'électronique. En raison d'une forte énergie de liaison de l'exciton, de ses propriétés semi-conductrices à large gap, de ses effets thermo-chrome ou piézoélectrique et de ses potentialités d'application dans des domaines tels que le photovoltaïque, les capteurs, les LED ou l'électronique de spin, ZnO est un matériau multifonctionnel qui fait l'objet d'un grand nombre d'études. L'Institut Carnot CIRIMAT a développé une méthode originale de synthèse par voie de chimie douce, d'oxyde de zinc à la surface de substrat de zinc métallique. Le procédé est basé sur une décomposition thermique sous air à basse température ($T < 400^{\circ}\text{C}$) de précurseurs métal-organiques obtenus par précipitation chimique en solution à la surface du zinc métal. La modification des paramètres chimiques tels que la nature de l'agent précipitant ou le milieu de précipitation a permis de faire varier la nature ainsi que les caractéristiques morphologiques et granulométriques des précurseurs. Ainsi, des oxalates de zinc $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à morphologie parallélépipédique ou aciculaire et des carbonates de zinc $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{CO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à morphologie pyramidale ont été synthétisés. Si la décomposition thermique des précurseurs oxaliques en ZnO submicronique est pseudomorphe, la décomposition thermique des précurseurs à base de carbonate conduit à la formation d'assemblages originaux de ZnO constitués d'aiguilles submicroniques alignées et orientées verticalement sur chacune des faces des grains pyramidaux (Figure 1, 1 cm représente 2,9 micromètres). En accord avec la bibliographie, cette microstructure particulière pourrait présenter des potentialités d'applications dans les lasers UV, les cellules solaires, les LED ou les dispositifs à émission de champ.

AF-10-1286

STUDY CORROSION BEHAVIOUR OF STEEL IN SIMULATED SOLUTION SATURATED IN CARBON DIOXIDE

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1286

Y. Louafi ¹, M. Ladjouzi ².

¹Ecole normale superieure - Alger (Algérie), ²University d'alger - Alger (Algérie).

Abstract

Effect of sodium sulphide on the behaviour of carbon steel in simulated solution was investigated in the absence and presence of carbon dioxide at 50°C using different techniques as potentiodynamic polarization, linear polarization resistance (LPR) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). All measurements reveal that the corrosion resistance is strongly dependent on both sulphide concentrations and immersion times. Polarization measurements and immersion tests revealed remarkable increase in the corrosion rate in the presence of dissolved CO₂ species and/or sulfide ions. Solutions containing dissolved CO₂ - S₂⁻ species exhibited lower corrosion resistance than those obtained in S₂⁻ -solution. The immersion test results were compared to those measured at 960 min in S₂⁻- CO₂. Similar impedance type behaviour was obtained with higher corrosion rates for the lower sulfide concentrations.

AF-10-1337

Structural, magnetic and magnetocaloric properties in Eu doped manganites $\text{La}_{0,75-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1337

M. Moumene ¹, I. Moussaoui ², A. Cheikhrouhou ³.

¹Ecole Préparatoire aux Sciences et Techniques - Annaba (Algérie), ²Université Badji Mokhtar - Annaba (Algérie), ³Laboratoire de Physique des Matériaux. Faculté des Sciences de Sfax - Sfax (Tunisie).

We investigate the effect of Europium doping on the structural, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0,75-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ (0 x 0.2) powder samples. Our polycrystalline compounds were synthesized using the Sol-gel technique. X-ray diffraction characterizations showed that all our studied samples crystallize in the distorted orthorhombic system with Pnma space group. Magnetization measurements versus temperature in a magnetic applied field of 0,05T showed that all our samples exhibit a paramagnetic to ferromagnetic transition when the temperature decreases. The substitution of La by Europium amount induces a decreasing of the Curie temperature T_c value with decreasing the average A-site ionic radius $\langle r_A \rangle$, which is consistent with large cationic disorder. A large magnetocaloric effect (MCE) has been observed in all samples with make them promising candidates for magnetic refrigerators around room temperature.

CM-10-1382

Films NiCoMnIn à transformation magneto-structurale à la température ambiante

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-1382

G. Crouigneau, D. Bourgault, P. Laureline.

CNRS - Grenoble (France).

Films NiCoMnIn à transformation magneto-structurale à la température ambiante

G. Crouigneau (1), D. Bourgault(1), L. Porcar(1), P. Schuster (2), P. Courtois (3), B. Mestrallet(3)

E. Mossang(1), S. Pairis(1) & E. Eyraud(1)

(1) Institut Néel / CRETA, CNRS, 25 Avenue des Martyrs, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9

(2) Schneider Electric, 549 Avenue des Jeux Olympiques, 38100 Grenoble

(3) Institut Laue Langevin, 6 rue Jules Horowitz, 38042 Grenoble

Les matériaux multifonctionnels de type Heusler connaissent un intérêt croissant depuis les années 90 en raison de leurs applications basées sur leurs propriétés magnétoélastiques, magnétorésistives, magnétocaloriques [1] et piezorésistives [2]. La maîtrise de leurs compositions est indispensable pour maîtriser leurs types et leurs températures de transformation [3]. Les capacités des matériaux dépendent surtout de leur variation d'aimantation ΔM lors de la transition structurale du premier ordre. Avoir une transition d'un état parent magnétique vers un état non-magnétique (anti-ferromagnétique ou paramagnétique) à basse température permet donc d'obtenir les meilleures performances. Pour ces raisons, les alliages de types Ni_2MnX ($X = In, Sn$ ou Sb) semblent très prometteurs. A ce jour, la plupart des travaux ont été obtenus sur des matériaux massifs, mais peu de résultats ont été présentés sur films minces ou épais.

Nous proposons une nouvelle méthode d'élaboration à base de co-pulvérisation, de films libérés de type $Ni_{45}Co_5Mn_{25+x}In_{25-x}$ (avec $8,8 < x < 15$). Nous montrons qu'il est possible de

maitriser ainsi facilement leurs compositions et donc leurs propriétés. Un dopage en Co permet une augmentation de la température de Curie. Des films de quelque millimètre carrés pour une épaisseur de 3 à 4 μ m ont ainsi été obtenus.

Une étude structurale a été conduite par caractérisation FEG, EDX et RX sur différents films.

Les propriétés fonctionnelles type magnétorésistance et effet magnétocalorique ont également été étudiées en fonction de la composition des films.

Certains films montrent un changement d'état magnétique lors de la transformation de phase (martensite – austénite) sur une fenêtre de température de l'ordre de 50K avec une hystérésis caractéristique des matériaux de type Heusler.

[1] R. Niemann, et al, Applied Physics Letters. 97 (2010) 222507

[2] L. Porcar, et al, Applied physics Letters. 100 (2012) 152405

[3] W. Ito, et al, Metallurgical and Materials Transaction A. 38 (2007) 759

CM-10-1402

Matériaux piézoélectriques sans plomb pour transducteurs acoustiques

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-1402

M. Pham Thi ¹, P. Marchet ², F. Levassort ³, C. Blantignies ⁴, A.C. Hladky ⁵.

¹Thales TRT - Palaiseau (France), ²SPCTS - Limoges (France), ³UFRT - Tours (France), ⁴Vermon - Tours (France), ⁵ISEN - Lille (France).

Les céramiques PZT sont utilisées pratiquement dans tous les dispositifs du fait de leur faible cout de production et de leur performance. Les excellentes propriétés piézo-électriques de ces oxydes perovskite complexes ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ou PZT, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ou PMN-PT,...) sont dues à la présence du plomb qui est un élément principal. Du fait de la politique sanitaire et environnementale relative à l'élimination du plomb dans les matériaux, l'alternative des céramiques sans plomb est une question à résoudre pour les industriels. L'inscription de PZT dans l'annexe 15 de REACH en décembre 2012 conduit l'impérativement aux projets de leur substitution. Cet exposé présentera l'état de l'art sur les matériaux piézoélectriques sans plomb et les pistes de travail des céramiques aux monocristaux et céramiques texturées. Les propriétés des matériaux à base de BaTiO_3 et K/NaNbO_3 issus des projets français seront comparées pour éclairer le potentiel de substitution. Quelques exemples des applications potentiels, LF Langevin transducteur et HF médical transducteur, seront présentés.

AF-10-1406

Etudes des propriétés structurales et vibrationnelles de la solution solide Ba_{1-x}Pb_xWO₄

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1406

B. Bakiz ¹, A. Taoufyq ², A. Benlhachemi ¹, A. Hallaoui ¹, S. Villain ², J.C. Valmalette ², F. Guinneton ², M. Ezahri ³, J.R. Gavarri ².

¹Laboratoire Matériaux et Environnement LME, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, BP 8106, Cité Dakhla, Agadir, Maroc - Agadir (Maroc), ²Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence, Aix Marseille Université, CNRS, Université de Toulon, IM2NP UMR 7334, 83957 - Toulon (France), ³Laboratoire Matériaux et Environnement LME, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, BP 8106, Cité Dakhla, Agadir, Maroc - Agadir (Maroc).

Dans ce travail, nous étudions les propriétés structurales et vibrationnelles du système BaWO₄-PbWO₄ préparé par la voie solide à partir des oxydes de base BaO, WO₃ et PbO. Une série de onze échantillons de la série de tungstate Ba_{1-x}Pb_xWO₄ avec x variant entre 0 et 1, a été obtenue après chauffage de précurseurs à 1000 ° C. Les échantillons ainsi élaborés ont été caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et par spectroscopie Raman. La diffraction des rayons X montre que ces poudres se cristallisent dans une structure tétragonale de type scheelite avec groupe d'espace I4₁ / a. Les spectres Raman sont en bon accord avec les résultats publiés précédemment sur des composés similaires.

AF-10-1409

Etude de l'« Extrudabilité » de couches actives à hétérojonction D/A pour application en cellule solaire PhotoVoltaïque Organique

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1409

A. Nourdine, L. Perrin, N. Albérola, L. Flandin.

LEPMI, UMR 5279, CNRS-Grenoble INP-Université de Savoie-Université J. Fourier LMOPS - F-73376 Le Bourget-Du-Lac Cedex (France).

La morphologie de la couche active et l'organisation des deux matériaux donneur D et accepteur A utilisés impactent les performances des cellules photovoltaïques organiques. Leur optimisation implique un accroissement de la surface de l'interface D/A et la maîtrise de la taille des domaines (10-20nm¹). La nouvelle approche proposée consiste à élaborer des couches actives à hétérojonction D/A contrôlée au moyen d'un procédé original sans solvant: l'extrusion.

Pour l'obtention d'une morphologie à chemins D et A continus et contrôlés, indispensable pour le bon fonctionnement de la couche active (fig.1), les viscosités des deux polymères D et A devraient être similaires². Ainsi, le choix des deux polymères D et A a été guidé par leurs propriétés fonctionnelles et leurs propriétés de mise en œuvre par extrusion. Un poly(3-octylthiophène) P3OT commercial a été choisi comme polymère D et le polystyrène PS greffé par un taux optimal³ en fullerène C₆₀, PSNC₆₀MS comme polymère A. Ce dernier a été synthétisé⁴ afin de combiner les propriétés photovoltaïques de C₆₀ et les propriétés de mise en œuvre par extrusion de PS.

Ce travail a permis de développer deux polymères D et A «extrudables» pour une production à grande échelle de cellules solaires par un procédé sans solvant et respectueux de l'environnement, tout en améliorant la structuration de la couche active et sa stabilité morphologique à la recherche d'une amélioration des performances PV.

¹ J. E. Slota, X. He, and W. T. S. Huck, *Nano Today*, vol. 5, 231-242, 2010

² I. S. Miles, and A. Zurek, *Polymer Engineering & Science*, vol. 28, 796-805, 1988

³ L. Perrin, A. Nourdine, E. Planes, C. Carrot, N. Alberola, and L. Flandin, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 51, 291-

302, 2013

⁴ A. Nourdine, L. Perrin, R. de Bettignies, S. Guillerez, L. Flandin, and N. Alberola, *Polymer*, vol. 52, 6066-6073, 2011

CM-10-1440

Synthèse et caractérisation d'un nouveau copolymère fluoré à faible bande interdite pour application en cellules photovoltaïques organiques

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-1440

H. Medlej¹, A. Nourdine¹, H. Awada², A. Mamatimin³, D.L. Christine², W. Guillaume³, L. Flandin¹.

¹LEPMI, UMR 5279, CNRS-Grenoble INP-Université de Savoie-Université J. Fourier LMOPS - F-73376 Le Bourget-Du-Lac Cedex (France), ²IPREM CNRS-UMR 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc - 2 Avenue Président Angot, 64053 Pau Cedex 9 (France), ³Université de Bordeaux, Laboratoire IMS, UMR CNRS 5218, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Biologie et Physique - 16 Avenue Pey Berland, 33607 Pessac Cedex (France).

L'utilisation des polymères semi-conducteurs de type poly(3-alkylthiophène)s comme matériau donneur a été largement exploitée à cause de leur excellente solubilité dans les solvants organiques usuels et de leur bonne stabilité thermique. Les meilleures rendements photovoltaïques ~3-4%¹ ont été obtenus à partir des cellules solaires à base de poly(3-hexylthiophène) P3HT comme donneur et d'un dérivé soluble du fullerène PC₆₀BM comme accepteur d'électrons. Cependant, l'étroite gamme d'absorption 300-650nm du P3HT est l'une des principales limitations du rendement des dispositifs à base de ce polymère. Pour pallier ce problème, une approche très étudiée récemment consiste à «élargir» la gamme spectrale d'absorption par l'utilisation des polymères à faible gap LBG² présentant des niveaux HOMO et LUMO adéquats pour le bon fonctionnement de la cellule solaire.

Pour cet objectif, le LEPMI-LMOPS développe de nouveaux polymères par modification chimique de polymères LBG performants (6%). Elle consiste à la copolymérisation d'un motif fluoré accepteur à base de benzothiadiazole ffBT et d'un motif donneur à base d'un dérivé de dithiényosilole DTS. L'utilisation du motif fluoré au lieu de l'hydrogéné a permis d'améliorer les performances photovoltaïques grâce à l'ajustement des niveaux HOMO et LUMO³ par l'introduction du fluor.

Dans cette communication, la synthèse de ce nouveau polymère LBG fluoré PDTSffBT (Fig.1) sera développée et ses propriétés structurales, optiques, électrochimiques ainsi que ses

performances photovoltaïques seront présentées et comparées avec celles du polymère hydrogéné PDTSBT synthétisé également au sein de notre équipe.

- 1 M.T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, Adv. Mater. 2011, 23, 3597
- 2 R. C. Coffin, J. Peet, J. Rogers and G. C. Bazan, Nat. Chem. 2009, 1, 657-661
- 3 S. C. Price, A. C. Stuart, L. Yang, H. Zhou, W. You, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 4625-4631

CM-10-1450

DISSIPATION DES EFFETS THERMIQUE SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUE A CONCENTRATION PAR DES COMPOSITES PCM/GRAPHITE

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-1450

S. Pincemin ¹, E. Giudicelli ², N. Martaj ¹, Y. Cuminal ².

¹EPF Ecole d'ingénieur / IES - Montpellier (France), ²IES - Montpellier (France).

Les cellules solaires multi-jonctions, utilisées pour les systèmes solaires photovoltaïques à concentration, promettent de fournir de l'énergie électrique à un coût moindre par rapport aux systèmes photovoltaïque traditionnels. En 2013, les niveaux de performance observés ont atteint les valeurs de 44% des cellules à triple jonction sous 942 soleils (soit 942 000 W.m⁻²) et de 44,7% sous 297 soleils pour une jonction quaternaire.

Pour toutes ces technologies, l'accroissement du rendement est consécutif à une amélioration de la conception de la cellule et a une augmentation du flux reçu et absorbé. Or, lorsque le niveau de concentration solaire est élevé, la totalité du flux absorbé par la cellule n'est pas convertie en électricité, ce qui a pour conséquence d'augmenter la température de la cellule et donc, de façon indirecte, de réduire l'efficacité électrique du système. Pour éviter la surchauffe des cellules, des stratégies de refroidissement, actives ou passives, sont utilisées. De nombreux travaux ont été réalisés dans ce domaine afin de lever ce verrou et il apparait que pour des niveaux de concentration supérieurs à 500 soleils seules des solutions actives (circulation forcée de liquide, immersion dans des liquides diélectrique, utilisation de jets impactant...) sont efficaces, même si elles sont plus contraignantes à l'usage, souvent surdimensionnées et coûteuses.

L'objectif de ce travail est de trouver un moyen simple pour dissiper les effets thermique des cellules CPV et maintenir les performances électriques à un niveau acceptable. Dans un premier temps, le flux reçu par la cellule CPV a été mesuré et un modèle numérique a été développé sous Comsol. Ce modèle a ensuite été validé par un ensemble de données expérimentales obtenues par des thermistances disposées sur la face supérieure de l'échantillon. La deuxième étape de cette étude est l'analyse d'une solution passive basée sur l'utilisation de composites constitués de matériau à changement de phase (MCP) et de graphite. Ces matériaux présentent un fort potentiel en termes de maintien de la température de la cellule à un niveau adéquat (ici la température de changement d'état du MCP) et en termes

de dissipation de la chaleur par la présence de graphite qui accroît la conductivité thermique du composite développé.

Les principaux résultats numériques de cette étude montrent qu'il est possible de dépasser la limite des 500 soleils, tout en garantissant un niveau de performance optimal de la cellule.

AF-10-1464

Elaboration et caractérisation de nouveaux matériaux injectables à haute permittivité : nanocomposites PEHD-céramiques

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1464

S. Simon ¹, A. Atli ¹, P. Lourdin ¹, D. Moinard ¹, C. Rigollet ¹, J. Sautel ², G. Martin ².

¹LabECAM-Ecole Catholique d'Arts et Métiers - Lyon (France), ²Radiall - Voreppe (France).

Les travaux présentés concernent la formulation, l'élaboration puis la caractérisation de propriétés diélectriques et fonctionnelles (mécaniques, thermiques) de nanocomposites de polyéthylène haute densité (PEHD)-céramiques.

Les mélanges PEHD-céramiques avec différents taux de charge (10-50%vol) et de différentes natures (Al_2O_3 , TiO_2 , BaTiO_3), ont été injectés sur presse. Leurs propriétés diélectriques ont été caractérisées entre 0 et 30 GHz par la méthode de transmission/réflexion dans une cellule à air coaxiale.

L'incorporation de nanoparticules dans le PEHD modifie les propriétés diélectriques du polymère vierge. La nature et le taux de charge des céramiques influent fortement sur la

permittivité : La constante diélectrique () augmente d'environ 75% pour PEHD-50%v Al_2O_3 par rapport au PEHD vierge. Pour 15 %v de charge, =3 pour Al_2O_3 , =4 pour TiO_2 et =5.4 pour BaTiO_3 nanocomposites.

Les résultats obtenus ont été discutés en relation avec les modèles proposés dans la littérature.

Un compromis entre les tenues mécanique, thermique et diélectrique peut être trouvé en modifiant le taux et la nature de charge en céramique pour moduler les propriétés visées. Ces nouveaux matériaux sont alors très promoteurs de par leur facilité d'élaboration ainsi que leur mise en forme par injection.

CM-10-1471

Préparation et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-1471

C. Tenailleau, G. Salek, P. Dufour, S. Guillemet-Fritsch.

CIRIMAT - Toulouse (France).

Les résultats principaux issus du travail de Thèse de G. Salek, menée exclusivement au Laboratoire CIRIMAT, sur la préparation par dip-coating et l'étude de couches minces d'oxydes absorbants de lumière seront présentés. Cette méthode est simple, peu onéreuse et généralement transposable aux dépôts de couches minces de plus grandes dimensions pour permettre une utilisation industrielle. Elle nécessite, au préalable, la préparation de sols stables à base ici de nanoparticules d'oxydes ($20 < \text{diam.} < 100 \text{ nm}$) obtenus à l'ambiante en solution aqueuse. Les oxydes absorbants étudiés étant des semi-conducteurs à structure type spinelle, à base de manganèse et/ou cobalt. Dans la perspective de développer une thématique forte axée sur les cellules photovoltaïques uniquement constituées d'oxydes en couches minces, nous nous sommes également intéressés à l'oxyde cuivreux à structure cuprite ; ce dernier étant la référence dans le domaine. Ainsi, une méthode simplifiée de synthèse d'oxydes et de stabilisation de sols, sans ajout de composé organique complexe, a été développée par la compréhension et l'optimisation des phénomènes physico-chimiques de formation des nanoparticules. Des dispersions colloïdales en milieu éthanoïque constituées de particules de tailles variant entre 45 et 200 nm ont été obtenues pour la mise en forme de couches minces d'épaisseurs minimum proche de 300 nm par trempage-retrait. Outre les caractéristiques (micro-) structurales des oxydes formés, une étude spécifique des propriétés physico-chimiques des nanoparticules en solution a permis de corrélérer les propriétés des dispersions aux caractéristiques (homogénéité, porosité, etc...) des couches minces. Les propriétés d'absorbance de lumière (UV-Vis) des couches minces d'oxydes semi-conducteurs préparées permettent d'envisager leurs utilisations dans divers domaines d'applications, notamment la (photo)-catalyse et le photovoltaïque. A noter la présence systématique d'un second gap associé à une bande intermédiaire générée par la présence de cobalt dans les manganites.

CM-10-1486

Poudres inorganiques luminescentes sans terres rares pour l'éclairage blanc tout solide

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-1486

P. Burner, V. Ferraz Guimaraes, I. Gautier-Luneau, A. Ibanez.

Institut Néel, CNRS - 25 Rue Des Marthyrs, 38042 Grenoble Cedex 9 (France).

L'éclairage de demain par « LEDs blanches » est devenu un enjeu majeur afin d'élaborer des dispositifs à bas coût, produisant une lumière confortable pour l'œil en évitant de forte composante bleue nocive pour la vue et la santé. A l'Institut Néel, nous développons un nouveau type de luminophores à base de poudres d'aluminoborate métalliques. Le caractère innovant de ces poudres est de produire une large bande d'émission dans le domaine visible, à partir de centres colorés (défauts structuraux) présents dans la matrice amorphe. Ce seul luminophore permettrait de générer un éclairage blanc sous l'excitation d'une LED émettant dans le proche UV (370-390 nm). De plus, ces matériaux sont constitués d'éléments non toxiques et abondants, sans terre rare, et donc moins coûteux.

Les poudres sont synthétisées par chimie douce par la méthode des précurseurs polymériques¹ ou par voie sol-gel, suivi de traitements thermiques sous atmosphère contrôlées ($T_{max} \approx 700$ °C). La figure ci-dessous illustre les spectres d'émission de poudres synthétisées par voie sol-gel, montrant l'évolution de la photoluminescence avec la température de recuit. Les avantages et inconvénients des deux méthodes seront abordés durant la présentation. Les espèces paramagnétiques à l'origine de la luminescence sont étudiées par Résonance Paramagnétique Electronique et les premiers résultats seront présentés.

¹A. Ibanez, V. F. Guimaraes, L. J. Q. Maia and A. C. Hernandez, Luminophor composition for UV-Visible light conversion and light concerterobtained therefrom, European Patent Application EP2468690A1, CNRS, déc. 2010.

CM-10-1495

Nouveaux polymères pour le photovoltaïque organique ; Optimisation simultanée de trois paramètres : faible gap, mobilité des charges et solubilité accrues.

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-1495

V. Jeux, L. Perrin, L. Flandin.

Laboratoire LEPMI, UMR 5279 - LMOPS / INES - Le Bourget Du Lac (France).

Dans le contexte actuel de sensibilisation à l'environnement et l'épuisement des ressources fossiles, les sources d'énergie renouvelable apparaissent comme des alternatives intéressantes. Parmi celles-ci, l'énergie solaire occupe une place particulière puisqu'elle est pratiquement inépuisable et disponible en abondance partout dans le monde. Aujourd'hui, même si les cellules solaires inorganiques, bien maîtrisées, représentent l'ensemble du marché du photovoltaïque, les cellules solaires organiques (OSC) sont en plein développement technologique. En raison de leur flexibilité, d'un faible coût et d'un impact environnemental potentiellement modéré, les OSC pourraient présenter de nombreux avantages dans un proche avenir. Différents types de matériaux organiques photo-actifs peuvent être utilisés, et les polymères conjugués, qui permettent une bonne mobilité des charges, en constituent une famille largement exploitée.

Lors de l'élaboration de polymères conjugués pour le photovoltaïque, l'un des challenges consiste néanmoins à obtenir le meilleur compromis entre la mobilité des charges au sein du matériau et la solubilité du polymère (compatibilité avec les procédés de dépôt type impression jet d'encre ou roll-to-roll). Une approche intéressante, présentée ici, consiste à utiliser des monomères di-alkylés latéralement, grâce à la fonctionnalisation d'atomes d'azote. La géométrie de cet atome permet de placer les chaînes alkyles dans le plan ce qui limite les défauts de planéité, connus pour diminuer la mobilité inter-chaînes des charges, tout en apportant une bonne solubilité au matériau. Cette stratégie a conduit à l'obtention de polymères présentant de bonnes mobilités, et très solubles dans des solvants organiques dits plus « verts » (pentane, cyclohexane, acétone..) ; limitant ainsi l'utilisation de solvants chlorés, traditionnellement utilisés pour la mise en œuvre des dispositifs OSC.

Tout d'abord, la synthèse et les propriétés électroniques de nouveaux polymères à faible gap constitués de motifs originaux, zwitter-ioniques ou neutres seront présentées. Ensuite leurs performances en tant que matériaux actifs dans des cellules solaires à réseaux

interpénétrés seront discutées. L'objectif du travail présenté consiste à établir des relations entre structures chimiques et propriétés fonctionnelles, et à améliorer la compréhension des phénomènes d'organisation multi-échelle ; ces deux paramètres gouvernent de façon simultanée les performances photovoltaïques.

CM-10-1509

Contrôle de l'anisotropie magnétique de films minces déposés sur substrat flexible. Etude par corrélation d'image numérique et résonance ferromagnétique.

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-1509

F. Zighem ¹, D. Faurie ¹, J. Moulin ², M. Belmeguenai ¹, S. Mercone ¹, H. Haddadi ¹, M. Gueye ¹.

¹LSPM-CNRS - Villetaneuse (France), ²IEF - Orsay (France).

En raison de leur sensibilité aux contraintes, les propriétés magnétiques de films minces déposés sur substrats flexibles sont l'objet d'un intérêt croissant. Dans ce contexte, un certain nombre de techniques spécialisées ont été développées pour étudier le comportement magnétoélastique de films minces. Dans cette présentation, nous allons montrer une méthode originale basée sur la résonance ferromagnétique (FMR) et la Corrélation d'images numériques (CIN) pour quantifier les effets des déformations élastiques sur le comportement magnétique des couches minces. L'anisotropie magnétique est liée à des déformations appliquées par un actionneur piézo-électrique sur lequel le système {film mince/substrat} magnétique est collé (Figure 1). Les systèmes étudiés sont Ni/Kapton® et FeCuNbSiB/Kapton®.

La variation non linéaire du champ de résonance magnétique en fonction de la tension appliquée est bien reproduite par la prise en compte de la non linéarité hystérétique des déformations en fonction de la tension appliquée. Un modèle analytique simple en tenant compte des contraintes mesurées en fonction de la tension appliquée permet de bien reproduire les données expérimentales. Le seul paramètre ajusté ici est le coefficient magnétostrictif à saturation des couches minces [1].

[1] F. Zighem, D. Faurie, S. Mercone, M. Belmeguenai, H. Haddadi. "Voltage-induced strain control of the magnetic anisotropy in a Ni thin film on flexible substrate". **Journal of Applied Physics** 114, 073902 (2013)

AF-10-1519

Caractérisation par micro-tomographie RX de composites à base epoxy-SiO₂

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1519

O. Ferry, A. Redjaimia.

Institut Jean Lamour -CNRS UMR 7198-Université de Lorraine - Parc De Saurupt 54011 Nancy (France).

La composition et la morphologie de matériaux composites à base polymère-quartz sont des facteurs importants pour l'étude des propriétés physiques du matériau.

Nous avons caractérisé un ensemble d'échantillons représentatifs, par tomographie RX de laboratoire, afin d'obtenir une information volumique sur la répartition des porosités dans le matériau. L'appareil est un Nanotom 180kV (Phoenix X-Ray-GE) utilisé à l'institut Jean Lamour et muni d'une source de 2 μ m (cible W).

La problématique est de déterminer des cartographies de porosités, nécessaires à la compréhension et à l'identification des mécanismes de dégradation, afin d'optimiser les procédés d'élaboration pour obtenir un matériau avec les propriétés thermiques recherchées.

Suite à une campagne d'essais en tomographie RX sur 13 échantillons, nous présenterons les résultats obtenus tels que l'évolution du taux de porosité en fonction de la masse de polymère dans le matériau. Afin de compléter cette étude préliminaire, d'autres données issues de microscopie électronique à balayage seront également présentées.

CM-10-1529

Evolution des propriétés mécaniques et optiques de revêtements luminescents PVP/YAG :Tb en fonction du taux de charge et du photovieillissement

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-1529

A. Potdevin ¹, P.O. Bussière ¹, G. Chadeyron ¹, S. Thérias ², R. Mahiou ².

¹ICCF/ENSCCF - Aubière (France), ²ICCF/CNRS - Aubière (France).

Ces dernières années, la recherche sur les luminophores a beaucoup évolué en raison de leurs utilisations dans de nombreux domaines de l'optique. Comparés aux poudres compactées, les revêtements luminescents présentent l'avantage d'être plus facilement manipulables et intégrables dans les dispositifs destinés aux applications visualisation ou éclairage par exemple. Toutefois, l'obtention de films luminescents épais pouvant rivaliser avec les poudres correspondantes a longtemps posé des problèmes de mise en œuvre.

En effet, les épaisseurs supérieures à 100 nm nécessitent généralement des dépôts multicouches ou l'utilisation de solutions très visqueuses ce qui peut entraîner des problèmes de délamination ou de craquelures. Afin d'obtenir des films épais de qualité, nous avons développé un procédé simple consistant à mélanger des luminophores en poudres avec des polymères en solution[1]. Des films composites souples et homogènes alliant Y3Al5O12 :Tb et poly-N-vinylpyrrolidone, dont le mécanisme de photodégradation à grande longueur d'onde est bien connu[2], ont été obtenus.

Nous nous sommes intéressés à l'influence conjointe des charges minérales dispersées dans le polymère sur les propriétés mécaniques et photochimiques de ce dernier et celle du polymère sur les propriétés de photoluminescence des revêtements luminescents. Pour ce faire, différents taux de charge ont été testés et les films ont été soumis à un photovieillissement artificiel accéléré. Ils ont été étudiés avant et après vieillissement par spectroscopie (IR, UV-visible et Raman) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Leurs propriétés mécaniques et optiques ont été analysées respectivement par analyse mécanique dynamique (DMTA) et par photoluminescence.

Aucune action pro-dégradante des luminophores n'a pu être observée par spectroscopie, tandis que le MEB a montré que les luminophores, répartis de façon homogène au sein du polymère avant le photovieillissement, forment des agrégats après irradiation. De plus, l'irradiation

entraîne une diminution de l'efficacité lumineuse des films. Enfin, la présence de charges minérales induit un comportement mécanique des composites différent de celui du polymère seul et dépendant du taux de charge employé.

[1] A. Potdevin, G. Chadeyron, S. Thérias, R. Mahiou, *Langmuir* 2012, 28, 13526-13535.

[2] F. Hassouna, S. Therias, G. Mailhot, J.-L. Gardette, *Polym. Degrad. Stab.* 2009, 94, 2257-2266.

CM-10-1543

Revêtements Al et Fe par MOCVD dans des conditions compatibles : Vers de nouveaux catalyseurs intermétalliques.

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-1543

K. Soussi ¹, I.G. Aviziotis ², T. Duguet ³, S. Mishra ⁴, A. Cabiac ⁵, C. Thomazeau ⁵, T. Cseri ⁵, A.G. Boudouvis ⁶, S. Daniele ⁴, C. Vahlas ³.

¹IRCELYON-CNRS-Université Lyon1. CIRIMAT-CNRS-Université de Toulouse - Villeurbanne (France), ²School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens. CIRIMAT-CNRS-Université de Toulouse - Athènes (Grèce), ³CIRIMAT-CNRS-Université de Toulouse - Toulouse (France), ⁴IRCELYON-CNRS-Université Lyon1 - Villeurbanne (France), ⁵IFP Energies Nouvelles - Solaize (France), ⁶School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens - Athènes (Grèce).

Le composé intermétallique $Al_{13}Fe_4$ est un catalyseur actif et sélectif pour la semi-hydrogénation de l'acétylène pour la production de polyéthylène [1]. Il possède une structure cristallographique avec des distances inter-atomiques moyennes Fe-Fe élevées et un nombre de coordination faible des atomes de fer, que l'on renseigne sous le concept de « isolation site ». Ce composé est également intéressant en raison de son faible coût (sans métaux nobles, comparé aux catalyseurs industriels) et une faible toxicité. Cependant, il n'a été produit que sous forme de poudre non supportée par la méthode Czochralski [2] ce qui limite son utilisation en génie catalytique. Dans ce contexte, notre travail vise à terme l'élaboration d' $Al_{13}Fe_4$ sous forme de films et de nanoparticules supportées par dépôt chimique en phase vapeur (MOCVD) à partir de précurseurs moléculaires appropriés.

La présente communication concerne la première étape vers cet objectif, à savoir la mise au point du dépôt des films unaires Al et Fe, dans des conditions compatibles. Le précurseur diméthyléthylamine alane (DMEAA, $[AlH_3(NMe_2Et)]$) a été sélectionné pour le dépôt d'Al. Des films ont été déposés sur substrats silicium à 10 Torr entre 139°C et 241°C. Ils sont exempts d'hétéroéléments et présentent une microstructure rugueuse qui peut être atténuée par activation in situ de la surface du substrat par traitement plasma. Le diagramme Arrhenius du procédé de dépôt a été déterminé. La vitesse de croissance varie peu entre 167°C et 227°C, au-dessus de laquelle elle diminue fortement. L'énergie d'activation de la réaction de surface a été évaluée à $1,098 \cdot 10^8$ J/kmol. Un modèle de cinétique chimique est actuellement en développement pour permettre à terme de cerner les conditions appropriées pour le co-dépôt avec le Fe. Les dépôts de films de Fe seront également présentés, à partir de fer pentacarbonyl

(Fe(CO)₅) et de précurseurs moléculaires originaux à base de ligands azotés (amidine, guanidine, triazine...).

L'étape suivante de cette étude consistera au co-dépôt des deux métaux dans des conditions compatibles et à la modélisation de ce procédé complexe.

[1] M. Ambruster, K. Kovnir, M. Friedrich, D. Teschner, G. Wowsnick, M. Mahne, P. Gille, L. Szentmiklosi, M. Feuerbacher, M. Heggen, F. Girgsdies, D. Rosenthal, R. Schlogl, Yu. Grin, Nature, 11, 2012, 690.

[2] P. Gille, B. Bauer, Cryst. Res. Technol., 43, 2008, 1161.

CM-10-1558

L'ellipsométrie spectroscopique et les matériaux à base de couches minces rugueuses : l'exemple du CIGSe

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-1558

A. Moreau ¹, C. Defranoux ², C.M. Ruiz ¹, J.J. Simon ¹, L. Escoubas ¹, V. Bermudez ³.

¹IM2NP UMR 7334 - Marseille (France), ²Semilab - Budapest (Hongrie), ³Nexcis - Rousset (13) (France).

Dans le domaine des matériaux sous forme de couches minces, l'ellipsométrie spectroscopique (ES) reste la technique de prédilection pour déterminer les constantes optiques n et k , respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Sur le plan industriel, ces constantes optiques sont communément employées en réflectométrie pour le contrôle des épaisseurs de couches sur les lignes de production. Quant à la recherche, les valeurs de n et k sont de première importance puisqu'elles sont les données d'entrée pour la modélisation et l'optimisation de dispositifs optiques.

La ES trouve néanmoins ses limites pour l'étude des surfaces rugueuses (rugosité RMS > 200 nm) ; c'est en particulier le cas du $\text{Cu}(\text{In}_{x-1}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGSe) utilisé comme absorbeur dans les dispositifs photovoltaïques de la filière « couches-minces ». En effet, au-delà du faible signal détecté, le flux de lumière réfléchi sur la surface du CIGSe ayant un comportement diffusant, un faisceau incident polarisé se trouve être dépolarisé après réflexion. L'ellipsométrie, qui mesure précisément un changement de polarisation, ne peut donc être employée dans ces conditions. Dès lors, la diminution de la rugosité apparaît comme l'unique solution pour la mesure et l'extraction des constantes optiques par ES. Cet exposé est ainsi l'occasion de présenter l'une des alternatives possibles au polissage ou décapage chimique: la technique du lift-off. Nous verrons de quelle manière cette technique permet d'accéder à la face arrière de l'absorbeur dépourvue de rugosité. À titre d'exemple, nous étudierons le cas particulier du CIGSe électro-déposé pour lequel nous avons extrait les constantes optiques illustrées figure 1.

AF-10-1559

Preliminary results concerning the flexoelectricity of carbon nanotubes

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1559

G. Lecoutre, N. Kacem, L. Hirsinger, N. Daher, M. Devel.

FEMTO-ST - Besançon (France).

Unlike piezoelectricity (proportionality between a uniform stress and the electric polarization of a material), flexoelectricity (proportionality between stress gradient and electric polarization of a material) is rarely considered for electromechanical transduction and energy harvesting at the sub-micron scale, though flexoelectricity does not require that the material unit cell be non-centrosymmetric (as volume piezoelectricity does). However, the challenge is to find a material with flexoelectric effects strong enough to be interesting for applications. One strategy could be to use the reduction of scale and the corresponding transition from bulk effects to surface effects to allow for new ways to select materials at the nanoscale and get an interesting conversion ratio between electric and mechanical energies.

In order to study these phenomena, we have improved previous molecular dynamics simulations of the bending of various carbon single-wall nanotubes by non-longitudinal static electric fields and compared the results with the previsions of a continuum mechanics model for the bending of a flexoelectric beam by an external electric field [3], in order to extract the relevant flexoelectric tensor components from a fit. Preliminary results will be given.

[1] “Electrostatic deflections of cantilevered semiconducting single-walled carbon nanotubes”, Z. Wang, M. Devel, R. Langlet, B. Dulmet, Phys. Rev. B, 75, 205414 (2007)

[2] “Electrostatic deflections of cantilevered metallic carbon nanotubes via charge-dipole model”, Z. Wang, M. Devel, Phys. Rev. B, 76, 195434 (2007)

[3] See e.g. papers on flexoelectricity by the group of Pradeep Sharma (University of Houston, USA), listed on <http://www2.egr.uh.edu/~psharma/publication.html>

AF-10-1601

Effect of thickness and deposition rate on the structural and magnetic properties of evaporated Fe/Al thin films

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1601

M. Mebarki ¹, A. Layadi ².

¹(1) L.E.S.I.M.S., Département de Physique, Université de Sétif 1, Sétif 19000, Algeria. (2) Faculté des Sciences Exactes, Université A. Mira, Béjaia 06000 and CRTSE Alger 16038, Algeria. - Bejaia (Algérie), ²(1) L.E.S.I.M.S., Département de Physique, Université de Sétif 1, Sétif 19000, Algeria. - Setif (Algérie).

Effect of thickness and deposition rate on the structural and magnetic properties of evaporated Fe/Al thin films

M. Mebarki (1,2), A. Layadi (1), L. Kerkache (1), A. Benabbas (3), N. Tiercelin (4), V. Preobrazhensky (4), and P. Pernod (4)

mouradph@gmail.com, Mebarki.Mourad@crtse.dz, Mourad.mebarki@univ-bejaia.dz.

(1) L.E.S.I.M.S., Département de Physique, Université de Sétif 1, Sétif 19000, Algeria.

(2) Faculté des Sciences Exactes, Université A. Mira, Béjaia 06000 and CRTSE Alger 16038, Algeria.

(3) Laboratoire LPM3E, Université de Bouira, Algeria.

(4) Joint International Laboratory LEMAC-LICS, IEMN CNRS 8520, PRES University Lille North of France, EC Lille, 59651 Villeneuve d'Ascq, France.

Abstract

We report experimental results on the structural and magnetic properties of Fe thin films deposited by thermal evaporation onto polycrystalline Al substrates. The effect of thickness t (in the 76 to 431 nm range) and deposition rate are investigated. The texture, the strain and the grain size values were derived from X-ray Diffraction (XRD) experiments. The thinner film (76 nm) has no texture while all other samples have a $\langle 110 \rangle$ texture. The strain values ϵ are small and negative (compressive stress) and equal to -0.1% for films with t less than 100 nm, it decreases (in absolute value) to -0.07% and then remains constant for t greater than 100 nm. The grain size values D are found to be between 44 to 73 nm. The grain size decreases with increasing deposition rate regardless of t . Hysteresis curves, inferred from the Vibrating Sample Magnetometer (VSM), show an in-plane magnetic anisotropy for all samples. The squareness S increases and the coercive field H_C decreases with increasing D up to $D = 55$ nm then they remain constant beyond this grain size value. Higher deposition rates led to smaller grain, smaller remnant magnetization and higher coercive field. For $t = 99$ nm, the decrease of the temperature T from room temperature to -130°C led to 20 % and 5 % increases in H_C and S respectively.

Keywords : Fe thin films Structure, Evaporation, XRD, Hysteresis curves.

CM-10-1610

Etude du frittage et des traitements de revenus des aimants permanents Nd-Fe-B

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-1610

B. Hugonnet ¹, G. Largiller ¹, F. Servant ¹, C. Rado ¹, J.M. Missiaen ².

¹CEA - Grenoble (France), ²SIMAP - Saint Martin D'hères (France).

Les aimants permanents néodyme-fer-bore (Nd-Fe-B) sont les plus performants actuellement connus. Ils représentent un enjeu stratégique pour le développement de moteurs et de générateurs plus efficaces (véhicules hybrides, éoliennes). Selon leur mode d'élaboration, ils possèdent un champ rémanent élevé (supérieur à 1 Tesla) et ils peuvent également présenter une coercitivité (résistance à la désaimantation) très importante.

La phase qui possède les propriétés intrinsèques magnétiques dans NdFeB est la phase T1 de composition Nd₂Fe₁₄B₁. Cependant, l'alliage utilisé pour élaborer les aimants contient un excès en Nd et en B. Lors de la synthèse de l'alliage, les phases qui se créent sont la phase magnétique majoritaire T1, la phase riche en bore T2 (Nd₁Fe₄B₄) et une phase riche en Nd.

La densification du matériau est réalisée par frittage du composé Nd₂Fe₁₄B₁ dans une phase liquide plus riche en Nd et en B. Les traitements de revenus effectués à plus basses températures permettent de faire refondre la phase riche en Nd. Il en résulte que les joints de grains et les joints triples sont essentiellement mouillés par cette phase. Non ferromagnétique, elle permet d'éviter la propagation de domaines inverses dans les aimants frittés et elle est donc responsable de la coercitivité dans le matériau.

Les propriétés magnétiques sont caractérisées par des mesures de cycles d'hystérésis à différentes températures permettant de rendre compte de l'augmentation du champ coercitif grâce à l'amélioration de la qualité de la phase inter-granulaire.

Le frittage et les revenus sont réalisés sous vide secondaire dans un four convectif doté d'une puissante turbine permettant de refroidir rapidement les pièces par convection d'argon. Le comportement au frittage est étudié par dilatométrie. Des calculs thermodynamiques associés à des mesures en DSC permettent de préciser les températures des points invariants et monovariants et donc les domaines de températures optimales pour les traitements thermiques. Les cycles de frittage et de revenus sont ajustés en fonction de l'ensemble des résultats obtenus.

AF-10-1640

Propriétés structurales, microstructurales et vibrationnelles de la solution solide Sr(1-x)PbxWO4 (0≤x≤1).

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1640

A. Hallaoui ¹, M. Elhajji ², A. Taoufyq ¹, B. Bakiz ³, M. Arab ¹, A. Benlhachemi ³, L. Bazzi ³, J.R. Gavarri ¹.

¹abdelalihallaoui@gmail.com - Toulon (France), ²maryikram@gmail.com - Agadir (Maroc), ³abdelalihallaoui@gmail.com - Agadir (Maroc).

Le système SrWO4-PbWO4 est étudié dans le cadre général de l'optimisation de propriétés catalytiques, photocatalytiques et photoluminescentes, en vue d'applications environnementales. Dans cette perspective, nous cherchons à étudier le rôle exact des conditions d'élaboration, de la microstructure et donc des défauts sur ces propriétés. La solution solide de tungstates de strontium et de plomb Sr(1-x)PbxWO4 (avec 0≤x≤1) a ainsi été synthétisée par réaction solide-solide. Les phases ainsi élaborées ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie RAMAN et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Ces phases cristallisent dans un réseau cristallin quadratique, de type scheelite, de groupe d'espace I41/a. L'évolution linéaire des paramètres cristallins et des fréquences vibratoires confirme la formation d'une solution solide continue. Les propriétés catalytiques, photocatalytiques et photoluminescentes seront par la suite discutées.

AF-10-1641

Élaboration de matériau composite Polystyrène / phtalocyanine de cuivre: Propriétés optiques et structurales

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1641

N. Touka.

université de BOUIRA . Algérie - Bouira (Algérie).

Dans cette étude, la fabrication des films composites du polystyrène (PS) et la phtalocyanine de cuivre (CuPc) est rapporté. Ces Films ont été synthétisés par la méthode de la solution colloïdale. Le spectre de DRX a confirmé l'incorporation des molécules de CuPc dans la matrice de PS. Le spectre d'UV-vis de la composite montre deux bandes d'absorption, la première bande B (Soret) a été observée dans la région de l' UV située à 336 nm, la seconde Q-bande apparait à 718 nm et 611 nm avec un épaulement à 645 nm dans la région visible, cette bande était décalée vers le bleu. D'après les études des spectres d'absorption et les données de diffraction des rayons X, la transformation de phases des molécules de CuPc ; de la phase α -métastable à la phase β –stable a été observée. Le Spectre Raman de PS / CuPc nanocomposite a également été enregistrée; les bandes Raman observés ont été attribués à des modes de phonons sur la base de leur symétrie.

AF-10-1649

Propriétés structurales, microstructurales et vibrationnelles de la solution solide Bi_{2-x}LuxWO₆ (0.4 ≤ x ≤ 1).

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1649

H. Ait Ahsaine ¹, A. Taoufyq ², M. Ezahri ¹, B. Bakiz ¹, A. Benlhachemi ¹, L. Patout ², V. Sylvie ², F. Guinneton ³, J.R. Gavarri ².

¹Laboratoire Matériaux et Environnement LME, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, BP 8106, Cité Dakhla, Agadir, Maroc. - Agadir (Maroc), ²Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence, IM2NP, UMR CNRS 7334, Université du Sud Toulon-Var, BP 20132, 83957, La Garde Cedex, France. - Toulon (France), ³Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence, IM2NP, UMR CNRS 7334, Université du Sud Toulon-Var, BP 20132, 83957, La Garde Cedex, France. - Toulon (Maroc).

Le tungstate du bismuth dopé au Lutécium Bi_{2-x}LuxWO₆ (0.4 ≤ x ≤ 1) a été préparé par la méthode conventionnelle réaction à l'état solide à partir des oxydes purs de départ. La série des échantillons synthétisés ont été caractérisés par différentes méthodes : La diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et en transmission (MEB, MET) et la spectroscopie Raman. Des affinements Rietveld ont été effectués suivant le groupe d'espace A2/m, le modèle d'affinement en désordre a donné des résultats pertinentes. Les images MEB illustrent une morphologie sphérique régulière sur tout le domaine. Les images MET quant à elles, confirment les résultats des rayons X et d'autre part elles donnent une nouvelle approche sur le groupe d'espace. La microscopie Raman montre l'existence des bandes de vibration similaire au Bi(TR)WO₆ (TR= Y, Gd, Nd), cependant ces bandes se caractérisent d'une grande largeur à mi-hauteur résultante du désordre des atomes lourds Lu/Bi et des distorsions des octaèdres WO₆.

AF-10-1661

New chemically bonded liquid crystal for high performance liquid chromatography: Application to separate the aromatic constituents of essential oils

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1661

S. Sebih, S. Boudah, F. Athman.

USTHB-Fac. Chimie - Alger (Algérie).

Purpose. In this work, we report the synthesis of a bonded liquid crystal stationary phase. The chromatographic behaviour of the bonded liquid crystal was investigated in both normal and reversed phase modes.

The bonded liquid crystal stationary phase is prepared from a commercially available LiChrospher Si 100 NH₂ and a nematic liquid crystal bearing a terminal carboxyl group: 4-(4-(4-(3,4-didoceyloxy- 2 styrenyl)phenyl-diazenyl)phenoxy-methylene) benzoic acid. The phase has been characterization by differential scanning calorimetry, measurement of specific surface area and solid state NMR. The thermal and chromatographic properties of the bonded liquid crystal were determined varying the column temperature by means a controlled temperature water bath. The mobile phase used is hexane-chloroform for normal chromatography and acetonitrile /water for reversed phase chromatography.

DSC of the bonded liquid crystal revealed no evidence of temperature transition. The variation of logarithm of the capacity factors ($\ln K$) with the reciprocal absolute temperature ($1/T$) in normal phase chromatography and reversed phase chromatography show the temperature transition between 325 and 337K. Separation of some aromatic constituents of essential oils at temperatures below, during and above the transition are reported in normal phase and reversed phase. **Conclusions.** The new bonded liquid crystal stationary phase for high-performance liquid chromatography presented in this work exhibits two transition temperatures at 337 and 325 K. In normal phase chromatography, two transitions are clearly apparent when PAHS are used as solutes. It is possible to separate some aromatic constituents of essential oils. In reversed phase chromatography the transition still occurs at temperature between 325 and 337K. The retention of the aromatic compounds is more complex.

AF-10-1673

GAS CHROMATOGRAPHY STUDY OF ANALYTICAL PROPERTIES OF 2-(4'-METHYL BENZOYLOXY -3N-HEXANOXY - 4(4'-CHLORO BENZOYLOXY)-4-(4'-METHYL BENZOLOXY-AZOBENZENE STATIONAY PHASE « LIQUID CRYSTAL »

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1673

S. Boudah, S. Sebih, J.P. Bayle.

USTHB-Fac. Chimie - Alger (Algérie).

Analytical and thermal properties of the liquid crystal as stationary phase, containing lateral chain, have been investigated by capillary gas chromatography.

This nematic compound is: 2-(4'-methyl benzoxyloxy -3n-hexanoxy -4(4'-chloro benzoxyloxy)-4-(4'-methyl benzoxoy-azobenzene).

The proton NMR method, the mass spectrometry and chromatography using open column were carried out for structural determination of mesogenic product study. These techniques were allowed us to control the purity.

The thermal properties were established with differential scanning calorimetry (DSC).

SPE (solid phase extraction) with different types of columns was compared with LLE (liquid-liquid extraction).

The chromatographic separation abilities of the liquid crystal were studied using fused silica capillary column. Satisfactory separations were obtained.

REFERENCES

[1] M. Dahmane, F. Athman, S. Sebih, M.H. Guermouche, J. P. Bayle, S. Boudah, *Journal of chromatography .*, 1217 6562. (2010)

[2] F. Athman, M. Dahmane, S. Boudah, M.H. Guermouche, J. P. Bayle, S. Sebih, *Chromatographia .*, 70, 503. (2009)

[3] D. Belaïdi, S. Sebih; M.H. Guermouche, J.P. Bayle, S. Boudah, *Chromatographia*, 57 (2003) 207.

AF-10-1682

Magnetocaloric material for room-temperature application

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1682

X. Hai ¹, C. Mayer ², S. Miraglia ¹.

¹Institut Néel - Grenoble (France), ²Erasteel - Paris (France).

With the increasing efficiency issues and environmental problems caused by traditional gas-compression refrigeration, magnetic refrigeration based on the magnetocaloric effect (MCE) is an emerging technology responding to this need of innovation in the cooling industry.

The magnetocaloric effect is characterized by a magnetic entropy change and an adiabatic temperature change. The NaZn₁₃-type La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ system has attracted wide interest because of its first-order ferromagnetic phase transition with a large magnetocaloric effect. The transition temperature can be flexibly adjusted through substitution or interstitial insertion. Particularly, hydrogen interstitials can adapt the temperature range to room-temperature applications. Precise adjustment can be achieved by full hydrogen absorption then partial desorption.

One known difficulty for applications using La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ alloys is the instability of hydrogen overtime, making it challenging to have a precise control of the hydrogen content. Fully hydrogenated samples can easily lose its hydrogen upon heating. Furthermore, Krautz et al. have shown that the large volume difference of ferro- and para- magnetic phases drives the system from a single phase to a stable two-phase configuration with two different hydrogen contents.

In order to get a precise knowledge of the hydrogen location and sequential filling of the interstitial sites, an in-situ investigation of the absorption/desorption of the interstitial solid solution La(Fe_xSi_{1-x})₁₃H_y is performed with high-energy neutron diffraction. In this study, different compositions of the La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ system are proposed to illustrate the effect of varying the stoichiometric on the hydrogen insertion scheme.

AF-10-1708

L'INFLUENCE DES PARAMETRES STRUCTURAUX DANS LES SUPERRESEAUX QUASIPERIODIQUES DE FIBONACCI $Al_xGa_{1-x}As$ / GaAs

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1708

Y. Sefir, Z. Aziz.

**Laboratoire de Technologie et des Propriétés du solide, Université Abdelhamid Ibn Badis
- Mostaganem (Algérie).**

Ce travail consiste à étudier l'effet de la variation des paramètres structuraux sur les structures de bandes dans les superréseaux quasiperiodiques de Fibonacci $Al_xGa_{1-x}As$ / GaAs en utilisant le formalisme de la matrice de transfert et les fonctions d'Airy [1]. Nos résultats obtenus montrent que l'augmentation de la largeur des puits de Fibonacci a_f conduit au confinement des subminibandes avec un élargissement des minigaps, ce qui provoque une fragmentation systématique et cohérente. L'épaisseur de la barrière de Fibonacci b_f agit sur la largeur des subminibandes en contrôlant la force d'interaction entre les états propres voisins. Son augmentation donne lieu aux états singulièrement étendus. La hauteur de la barrière de Fibonacci V_f permet de contrôler le degré de désordre structural [2]. La variation de ces paramètres permet la conception de laser à longueur d'onde modulable [3].

AF-10-1709

Etude de la densité électronique du composé 4-Methyl –N-[(5-nitrothiophen-2-ylmethylidene)]aniline

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1709

N. Boukabcha, S. Yahaoui.

laboratoire de technologie et propriétés du solide (LTPS) - Mostaganem (Algérie).

Nous présentons ici l'analyse de la densité électronique du composé organique 4-methyl –n-[(5-nitrothiophen-2-ylmethylidene)]aniline de formule chimique $C_{12}H_{10}N_2O_2S$. En effet, la détermination des propriétés électrostatiques des composés organiques à propriétés optiques non linéaires nécessite la connaissance de la distribution de la densité électronique avec une grande précision. D'autre part, une analyse structurale est effectuée pour avoir les bonnes positions des atomes de la molécule étudiée. Deux méthodes sont utilisées afin d'obtenir la structure, la diffraction des rayons X et le calcul théorique.

L'étude de la densité électronique est effectuée en utilisant le programme MOPRO [1] basé sur le modèle multipolaire de Hansen & Coppens.

L'analyse de la densité électronique a permis de déterminer la valeur et l'orientation du moment dipolaire, les charges nettes atomiques et le potentiel électrostatique de la molécule.

Données cristallographiques : Système monoclinique - Groupe d'espace P21/n - Paramètres de maille : $a = 4,7606 (4) \text{ \AA}$, $b = 22,415 (2) \text{ \AA}$, $c = 10,7008 (15) \text{ \AA}$, $\beta = 92,566 (13)^\circ$, $V = 1140,7 (2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ - $R = 0,0034$ pour 2693 réflexions observées [2].

AF-10-1715

Émission laser dans un superréseau à désordre structural en trimer hauteur de barrière

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1715

F. Bendahma ¹, S. Bentata ¹, S. Cherid ¹, S. Terkhi ², Y. Sefir ², B. Bouadjemi ³, A. Zitouni ³, F.Z. Meghoufel ⁴.

¹Physique - Mostaganem (Algérie), ²Chimie - Mostaganem (Algérie), ³Electronique - Mostaganem (Algérie), ⁴physique - Mostaganem (Algérie).

L'objectif de notre travail est l'étude des états électroniques existant dans un superréseau GaAs–Al_xGa_{1-x}As à désordre structural en trimer hauteur de barrière (THB). La concentration x d'Aluminium prend au hasard, deux valeurs différentes, avec la condition que l'une d'entre elles apparaît seulement en triplet et reste inférieure à la deuxième dans la structure étudiée. Nous avons observé que le processus de délocalisation existe quand le désordre est corrélé avec la présence de deux états étendus. Ce résultat nous permet de noter l'existence d'une seule émission laser pour le trimer. Les longueurs d'onde obtenues sont dans le moyen infrarouge.

AF-10-1716

mener une enquête complète de la structure, propriétés électroniques et magnétiques de CdCoTe

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1716

A. Zitouni ¹, S. Bentata ², S. Cherid ¹, Y. Sefir ³, B. Bouadjemi ².

¹Électronique - Mostaganem (Algérie), ²Physique - Mostaganem (Algérie), ³Chimie - Mostaganem (Algérie).

résumé

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FPLAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) est utilisée pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de CdCoTe. Nous avons analysé les paramètres structurels, les densités des états totales (TDOS) et partielles (PDOS), les densités de charges. On utilise pour cela l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les résultats montrent un caractère ferromagnétique demi-métallique avec un moment magnétique important. Les résultats obtenus montrent que le composé CdCoTe est candidat prometteur pour des applications dans la spintronique.

CI-10-1719

Nouvelle classe de mémoires RRAM à base d'isolants de Mott

10 - Matériaux fonctionnels

#CI-10-1719

L. Cario, J. Tranchant, M.P. Besland, B. Corraze, E. Janod.

Institut de Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS - 2, Rue De La Houssinière, 44322 Nantes (France).

Nous avons récemment découvert que l'application de courtes impulsions électriques sur des isolants de Mott à faibles gap induit un nouveau phénomène de transition résistive volatile ou non volatile. La transition volatile apparaît au-dessus de champs électriques seuils de quelques kV / cm, tandis que pour des champs électriques plus élevés, la transition résistive devient non-volatile. Nos travaux expérimentaux et de modélisation montrent que la transition résistive volatile est liée à un phénomène d'avalanche électronique [1]. Cette avalanche provoque l'effondrement de l'état isolant de Mott à l'échelle locale et conduit à la formation de filaments conducteurs (Voir Figure) [2]. En outre, l'application d'impulsions électriques successives en utilisant une pointe STM permet de commuter de façon réversible et non volatile entre des états de résistance hauts et bas à l'échelle nanométrique [3]. Enfin, il est possible de déposer ces matériaux en couche mince et d'y retrouver la propriété de transition résistive [4]. Ces résultats jettent donc les premières bases d'une nouvelle classe de mémoires non-volatiles appelée « Mémoires de Mott » dans la dernière édition de l'ITRS [5].

[1] V. Guiot, L. Cario, E. Janod, B. Corraze, V. Ta Phuoc, M. Rozenberg, P. Stoliar, T. Cren, D. Roditchev, Nat Commun 2013, 4, 1722.

[2] P. Stoliar, L. Cario, E. Janod, B. Corraze, C. Guillot-Deudon, S. Salmon-Bourmand, V. Guiot, J. Tranchant, M. Rozenberg, Advanced Materials 2013, 25, 3222.

[3] V. Dubost, T. Cren, C. Vaju, L. Cario, B. Corraze, E. Janod, F. Debontridder, D. Roditchev, Nano Lett. 2013, 13, 3648.

[4] J. Tranchant, E. Janod, L. Cario, B. Corraze, E. Souchier, J.-L. Leclercq, P. Cremillieu, P. Moreau, M.-P. Besland, Thin Solid Films 2013, 533, 61.

[5] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) 2013 EDITION (<http://www.itrs.net/Links/2013ITRS/Home2013.htm>).

CI-10-1720

Applications des matériaux ferroélectriques : contrôler les défauts dans un environnement contraint

10 - Matériaux fonctionnels

#CI-10-1720

M. Maglione.

ICMCB CNRS, Université de Bordeaux - Pessac (France).

Les matériaux ferroélectriques sont utilisés depuis des décennies pour la réalisation à grande échelle de condensateurs pour l'électronique ou de dispositifs piézoélectriques (par exemple pour l'imagerie médicale). D'autres applications de niche ont une importance technologique de premier plan comme la conversion de longueur d'onde au sein des cavités laser ou la gestion des télécommunications. Quelle que soit leur mise en forme (cristaux, céramiques, composites, couches minces), les ferroélectriques suivent les mêmes tendances que tous les autres matériaux : intégration, multifonctionnalité et contraintes de fonctionnement de plus en plus exigeantes. Le résultat est qu'il devient de plus en plus difficile de maintenir les performances exceptionnelles des composés ferroélectriques. Dans cette exposé, cette problématique sera abordée au travers de l'influence des défauts ponctuels et de leur compétition avec les interfaces. Quelques exemples seront choisis pour démontrer qu'une approche de physico-chimie des matériaux permet de diminuer l'influence des défauts sans toutefois s'en affranchir complètement.

CI-10-1722

Les Luminophores et l'Eclairage LED:Etat de l'Art et Objectifs

10 - Matériaux fonctionnels

#CI-10-1722

G. Chadeyron.

ENSCCF - Aubière (France).

Le marché de l'éclairage est un marché de masse en pleine mutation face aux nouvelles contraintes environnementales. Il s'inscrit dans une démarche de préservation de l'environnement avec une volonté européenne de voir sa consommation énergétique réduite de 20% d'ici 2020. Les luminophores jouent un rôle prépondérant dans les performances des systèmes d'éclairage utilisant comme sources d'excitations des LEDs bleues ou UV où ils permettent de convertir les photons incidents (UV ou bleus) en lumière blanche. Aujourd'hui les luminaires à LEDs disponibles sur le marché combinent dans la majorité des cas des LEDs bleues et un luminophore jaune : un aluminat d'yttrium activé par l'ion cérium trivalent. Cette association répond-elle aux exigences de l'éclairage grand public ? Quelles sont les axes de recherches mis en place autour des luminophores pour répondre aux attentes des luminaires de demain ?

Dans le cadre de cette présentation nous tenterons d'apporter des éléments de réponses à ces questions à fort impact sociétal.

CI-10-1724

De la delafossite aux films minces d'oxydes nanostructurés pour applications p-TCO et capteurs de CO₂

10 - Matériaux fonctionnels

#CI-10-1724

A. Barnabe, L. Presmanes, Y. Thimont, I. Pasquet, C. Bonningue, P. Tailhades.

CIRIMAT - Toulouse (France).

Les films minces d'oxydes métalliques sont des matériaux de première importance pour l'industrie de l'électronique. Ils ouvrent aujourd'hui de nouveaux champs d'applications dans le domaine des micro-, nano-technologies, en particulier avec les conducteurs transparents (TCO) et les capteurs de gaz.

Les matériaux p-TCO qui sont à la fois transparents dans le visible et semi-conducteurs de type p, correspondent à une classe excitante de matériaux qui est la clef de voute de l'électronique transparente, nouvelle industrie à fort impact socio-économique potentiel. A ce jour, la plupart des matériaux TCO étudiés sont de type n et les films minces à structure delafossite dérivés de CuAlO₂ sont parmi les rares matériaux p-TCO.

Les films d'oxydes métalliques nanostructurés qui présentent une variation sensible de leur conductivité au contact de CO₂, permettent d'envisager la réalisation de micro-capteurs intéressants pour la gestion de la qualité de l'air dans l'habitat. Aujourd'hui, malgré l'abondante littérature consacrée aux oxydes pour la détection de gaz, la plupart concerne des gaz réactifs et seules quelques rares combinaisons d'oxydes n et p à microstructure adaptée permettent d'obtenir des réponses significatives pour le CO₂.

Lors de ce travail, en assimilant un bâti de pulvérisation cathodique à un réacteur chimique, il a été possible d'obtenir ces deux types de matériaux en contrôlant la réduction in-situ d'une cible céramique à structure delafossite CuMO₂ avec M = {Fe, Cr}. D'une part donc, des films minces CuMO_{2±d} ont été élaborés. Ces films présentent de bonnes propriétés p-TCO avec des conductivités de 1 S/cm, des coefficients Seebeck de 160 µV/K et des transparences supérieures à 60%. D'autre part, des films minces nanocomposites Cu / CuxM_{3-x}O₂ ont également été préparés. Après oxydation contrôlée par traitement thermique post-dépôt, ces films nanocomposites présentent des sensibilités de plus de 40% pour 5000ppm de CO₂ à 250°C.

L'ajustement des paramètres de dépôt, i.e. le réglage des conditions de T et de pO_2 qui à leur tour, conditionnent la stœchiométrie, la nature, la microstructure et donc les propriétés physico-chimiques des phases constitutives des films seront présentés en détail. Ce travail contribue à une meilleure compréhension des réactions complexes qui apparaissent lors de la formation des phases delafossite dans le but de développer une méthode versatile de préparation de films minces d'oxydes nanostructurés fonctionnels.

CI-10-1728

Cellules CIGS par PVD

10 - Matériaux fonctionnels

#CI-10-1728

J.P. Vilcot ¹, T. Aviles ².

¹Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie - Villeneuve D'ascq (France), ²CROSSLUX - Rousset (France).

La filière des matériaux chalcopyrites de type CIGS est la seule technologie photovoltaïque films minces qui permette actuellement de fournir des rendements supérieurs à 20%. Après un état de l'art de la filière, nous focaliserons le discours sur une approche, à vocation industrielle, centrée autour de la technique de dépôt physique en phase vapeur qu'est la pulvérisation cathodique.

Actuellement, principalement exclusivement dédiée à la réalisation des contacts métalliques (Mo en face arrière) et en oxyde transparent conducteur (ITO, ou AZO en face avant), la pulvérisation cathodique sera utilisée pour la réalisation de l'ensemble des couches de la cellule. Parallèlement, il est aussi visé de diminuer l'impact environnemental des produits et procédés servant à les créer. Pour cela, différents critères viennent s'ajouter à ceux déjà existants visant à maximiser le rendement et qui ont, jusqu'à présent, alimentés l'essentiel des recherches.

Parmi ces critères, nous pouvons citer la suppression du cadmium pour la couche tampon et celles de gaz sélénisés ou soufrés pour la couche absorbante. Nous présenterons les différents résultats reportés dans la littérature sur ces approches ainsi que nos premières expérimentations par pulvérisation d'une cible unique de CIGS en nous concentrant sur un mode de dépôt en DC pulsé, ce dernier étant privilégié au mode RF dans une configuration industrielle. La composition des films déposés sera balayée en fonction des paramètres de dépôt mais aussi de recuit.

AF-10-1759

Application des lois de mélanges sur les systèmes polaire-polaire.

10 - Matériaux fonctionnels

#AF-10-1759

C. Ait Kaietz, N. Haine.

Université des Sciences et Technologie (Houari-Boumediene) - Alger (Algérie).

Les liquides peuvent être caractérisés par mesures de permittivité diélectrique $\epsilon = \epsilon' - j \epsilon''$ à la fréquence de 9460 MHz par la méthode du court-circuit variable. A cette fréquence, on a pu suivre les variations thermiques de la permittivité diélectrique d'un mélange de liquides polaires et aussi vérifier la validité des lois de mélanges.

Le mélange binaire étudié est formé d'eau bi-distillée et d'éthylène glycol. Les résultats expérimentaux obtenus, effectués entre 18 et 75°C, montrent que ϵ' décroît et que ϵ'' présente un maximum aux environs de 40°C. Une comparaison graphique, à $T = 20^\circ\text{C}$, a permis de montrer que les valeurs expérimentales de ϵ' de ces mélanges sont proches des valeurs théoriques calculées à l'aide la formule de Brichack. Par contre une légère différence du facteur de pertes ϵ'' est observée.

11

**Matériaux poreux,
granulaires et à grande
aire spécifique**

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

AF-11-2

Photodégradation des colorants industriels de textile à base de Diatomite modifiée par Ferrihydrite avec le procédé UV /H₂O₂

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-2

W. Rezig, M. Hadjel.

Doctorant en 5 ième année en Génie des procédés option Génie de l'Environnement à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf USTO-MB Algérie / Faculté de chimie / département de chimie organique industrielle / laboratoire des sciences ,technologie et génie des procédés - Oran (Algérie).

Résumé

Notre travail c'est l'étude la photodégradation (dégradation photocatalytique) de colorant vert au cuve et rejet des colorants de textile ont été conduit par une lampe UV de transilluminator, en utilisant le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ comme catalyseur avec un co-adsorbant, qui est une roche formée essentiellement par l'accumulation de frustules de diatomées appelée « Diatomite ou Kieselguhrs » dans le gisement de Sig présentant l'avantage d'être localement disponible et moins couteux .

La diatomite à une forte teneur en silice (de 80 % à 90 %) c'est une roche légère avec une densité variable de 1 à 1.2 pour la roche fraîche et de 0.5 pour la roche sèche.L'importance de connaître sa composition structurale nous avons amené à faire une étude pour la caractérisation physico-chimique et texturale de la diatomite par des méthodes d'analyses tel que Diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie Infrarouge (IR), Microscope Electronique à Balayage (MEB), Fluorescence des rayons X (FRX). Spectrophotométrie UV-Visible.

La diatomite qui va être modifiée par le Fer « le dépôt de Ferrihydrite sur diatomite brute » par FeCl₂ ,NaOH pour augmenter la surface spécifique de ce matériau [1].Les résultats obtenus nous ont permis de montrer que la photocatalyse homogène sur le mélange H₂O₂–

Dépôt de Ferrihydrite sur diatomite brute en présence et donc efficace pour éliminer les colorants de l'industrie de textile et leurs rejets.

Références

[1] W.Xiong, J. Peng*, Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent, water Res. 42,4869-4872 (2008).

AF-11-4

Etude des propriétés adsorptives de zéolithes X échangées par les cations Cu^{2+} et/ou Zn^{2+}

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-4

H. Hammoudi ¹, S. Bendenia ¹, I. Batonneau-Gener ², A. Khelifa ³.

¹Université Mostaganem - Mostaganem (Algérie), ²Université de Poitiers - Poitiers (France), ³Université de Mostaganem - Mostaganem (Algérie).

En raison de leur structure cristalline stable, leur grand volume de pores ainsi que leur teneur élevée en cations, les zéolithes X sont largement utilisées dans les processus d'adsorption, de séparation et catalyse.

L'étude présentée dans ce manuscrit est consacrée à la modification chimique d'une zéolithe X par échange cationique. L'échange ionique de la zéolithe NaX par les cations Zn^{2+} et/ou Cu^{2+} est progressivement mené en suivant l'évolution de certaines de ses caractéristiques: cristallinité par DRX, volume microporeux par adsorption d'azote... Une fois caractérisés, les différents échantillons vont servir à l'adsorption de propane et de propylène.

Une attention particulière est portée, par la suite, sur la modélisation des isothermes d'adsorption. Dans cet ordre d'idées, diverses équations d'isothermes d'adsorption localisée et mobile, quelques-unes prenant en considération les interactions adsorbat-adsorbat, sont utilisées pour décrire les isothermes expérimentales. Nous avons aussi eu recours à l'équation de Toth, un modèle mathématique à trois paramètres dont l'ajustement nécessite la régression non linéaire. La dernière partie est dédiée à l'étude des propriétés acides de $\text{Cu}(x)\text{X}$, $\text{Zn}(x)\text{X}$ et $\text{CuZn}(x)\text{X}$, grâce à l'adsorption-désorption de pyridine suivie par IR.

Le choix de la zéolithe s'explique par le fait que des zéolithes, présentant un rapport Si/Al aussi bas que celui de la NaX, ont une affinité nettement plus grande pour l'introduction de cations polyvalents. Par ailleurs, l'introduction des ions Zn^{2+} ou/et Cu^{2+} , dans la zéolithe, par échange cationique, modifie le comportement adsorptif et catalytique de ces solides.

L'effet du remplacement à différents taux des ions Na^+ par les cations Cu^{2+} et/ou Zn^{2+} , sur la cristallinité ainsi que sur les propriétés texturales a été traité. Quelques résultats sur la morphologie des cristallites ainsi que sur les effets thermiques lors d'une élévation de température, obtenus par microscopie électronique à balayage sont également reportés.

L'acidité de nos différents échantillons a été aussi étudiée. L'évaluation de ces différentes caractéristiques permettra d'établir une comparaison entre $\text{Cu}(x)\text{X}$, $\text{Zn}(x)\text{X}$ et $\text{CuZn}(x)\text{X}$. Une étude sur l'adsorption de C_3H_8 et C_3H_6 par NaX , $\text{Cu}(x)\text{X}$, $\text{Zn}(x)\text{X}$ et $\text{CuZn}(x)\text{X}$ a été abordée .

AF-11-6

Development and characterisation of a polymer inclusion cellulose acetate membrane containing calix[4]resorcinarenes as a carrier for metal ion transport

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-6

B. Boutemour, N. Benosmane.

Université(USTHB) - Alger (Algérie).

Development and characterisation of a polymer inclusion cellulose acetate membrane containing calix[4]resorcinarenes as a carrier for metal ion transport

N. BENOSMANE^{a,b}, B. BOUTEMEUR^{b,*}, M. HAMDI^b

^aDépartement de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Boumerdès, 35000 Boumerdès, Algérie.

^bLaboratoire de Chimie Organique Appliquée. Faculté de Chimie USTHB BP 32 El-Alia, Alger, Algérie. E-mail address: bayakheddis@hotmail.com

Lead, copper and zinc are heavy metals of concern for their role in environmental pollution. The presence of these metals in the human body may induce elevated blood pressure, gastrointestinal and cardiovascular [1]. Currently, due to anthropogenic activities where lead is the raw material, its removal from wastewater is a problem of great significance [2]. This work is a continuation of a previous study [3,4], where the preparation and characterisation of unplasticised cellulose acetate membranes was studied. In order to use CA-calix[4]resorcinarene membranes for the removal of lead waste, a special process should be followed to protect man and the environment. In this study, the transport of Pb(II), Zn(II), and Cu(II) ions through a PIM containing NPOE, and NPOT was first used as plasticiser in acidic aqueous solution. The effects of HCl, PIM thickness, amount of plasticiser, carrier structure and concentration on transport were investigated. The calix[4]resorcinarene concentration varied from 0.01 mg to 0.13 mg, and it was determined that the transport of metal ions increased with a carrier concentration up to 0.9 mg. It was also observed that the transport of metal ions

through the PIM tended to increase with the HCl concentration. Facilitated transport of Pb(II) across the membrane against its concentration gradient was demonstrated with lead fluxes as high as $8.882 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. The PIM was characterised by SEM, FTIR, DRX, TGA and water content measurements. The stability of the PIM was also investigated.

Reference:

- [1] C. Sgarlata, G. Arena, E. Longo, D. Zhang, Y. Yang, R.A. Bartsch, *Journal of Membrane Science*. 323 (2008) 444-451.
- [2] G. Salazar-Alvarez, A.N. Bautista-Flores, E.R. de San Miguel, M. Muhammed, J. Gyves, *Journal of Membrane Science*. 250 (2005) 247-257.
- [3] N. Benosmane, S.M. Hamdi, M. Hamdi, B. Boutemour, *Separation and Purification Technology*. 65 (2009) 211-219.
- [4] N. Benosmane, B. Guedioura, S.M. Hamdi, M. Hamdi, B. Boutemour, *Mat. Sci; Eng C*. 30(2010)860-867.

AF-11-36

Développement d'aérogels hybrides et inorganiques dans une large gamme de densités

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-36

E. Landais, L. Kocon, Y. Carré.

CEA, DAM, Le Ripault - Monts (France).

Les aérogels sont des matériaux utilisés comme cible pour des expériences laser. Ces matériaux présentent une grande surface spécifique et une faible densité. Pour synthétiser des matériaux (valence > 2), la méthode principalement utilisée est la méthode dite sol-gel par voie alcoxyde. Mais cette méthode n'est pas toujours appropriée pour préparer des aérogels dont les métaux présentent une valence plus faible tel que le cuivre (+2). Néanmoins, grâce à un agent de complexation tel qu'un acide polymérique, une structure tridimensionnelle peut être obtenue et une gélification apparaît [1-2]. Après un séchage supercritique au CO₂, l'aérogel est obtenu. Le séchage, dans des conditions supercritiques, permet de remplacer le solvant localisé dans les pores par de l'air tout en maintenant la structure initiale du matériau. Le protocole de synthèse a été optimisé selon les rapports molaires (H₂O/précurseur; époxyde/précurseur; agent de gélification/précurseur), le type d'époxyde ou le type d'alcoxyde, le type de solvant, le temps d'hydrolyse et le temps de prise de gel. Ces différents paramètres sont optimisés pour obtenir une large gamme de densités.

En parallèle de cette étude concernant les aérogels hybrides, la synthèse d'aérogels de terre rare sera développée uniquement par la voie époxyde avec les mêmes paramètres que l'étude précédente [3].

L'ensemble de ces aérogels est caractérisé par différentes techniques telles que l'analyse élémentaire, l'analyse d'adsorption/désorption à l'azote, la microscopie électronique à balayage. Sur les aérogels hybrides, des analyses par spectroscopie infrarouge et par RMN seront réalisées.

Références :

[1] Y. Bi, R. Ren, B. Chen, Y. Mei, L. Zhang, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 63 (2012) 140-145

[2] Y. Bi, R. Ren, L. Zhang, *Adv. Mat. Res.* 217 (2011) 1165-1169

[3] B.J. Clapsaddle, B. neumann, A. Wittstock, D.W. Sprehn, A.E. Gash, J.H. Satcher Jr., R.L. Simpson, M. Bäumer, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 64 (2012) 381-389

AF-11-46

Etude de L'Elimination du Zinc par Les Feuilles de Lierre (Hedera Helix L)

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-46

S. Menia, A. Abbaci, N. Azzouz.

université de Jijel - Jijel (Algérie).

Les métaux lourds sont des éléments ayant des poids atomiques entre 63,546 g et 200,590 g, et une densité supérieure à 4. Les êtres vivants ont besoin de traces de quelques métaux lourds, en particulier le cobalt, le cuivre, le fer, le manganèse, le molybdène, le vanadium, le strontium et le zinc. Des niveaux excessifs des métaux essentiels peuvent, cependant, être nuisibles à l'organisme. Les métaux lourds non essentiels sont le cadmium, le chrome, le mercure, le plomb, l'arsenic et l'antimoine.

La concentration typique de zinc est comprise entre 5 et 45 $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans l'eau fluviale. Les cours d'eau affectés par le drainage des mines contiennent généralement 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou plus.

Au-dessus de 5 mg.L^{-1} , les humains peuvent commencer à détecter le zinc par le goût. Bien que le zinc à ce niveau ne représente aucun danger pour les humains, la vie aquatique a une tolérance très inférieure à ce niveau de concentration de zinc.

Trop de zinc peut mener à l'incapacité respiratoire, en augmentant l'activité respiratoire. Le zinc cause des dégâts en augmentant la production/accumulation d'acide lactique comme la température et le temps d'exposition sont augmentés.

Dans notre étude, nous avons procédé à l'adsorption du zinc par les feuilles de lierre. Pour cela nous avons pris des solutions synthétiques de zinc à différentes concentrations ; puis nous avons testé plusieurs paramètres : temps de contact, pH, masse de l'adsorbant et température ; afin d'optimiser notre méthode d'élimination des métaux lourds.

Nous avons trouvé que le temps de contact est égal à 30 minutes, la cinétique d'adsorption est de pseudo ordre 2, le pH optimal est égal à 5 et que les isothermes sont de type 1 et suivent le modèle de FREUNDLICH.

Références

Mazzi.E, 2002. Effectiveness of some low-cost sorbents for treating mixtures of heavy metals in runoff from the first major storm event after the extended dry period. Aquatic design and rehabilitation 465, 75 p.

CM-11-50

Synthèse de zéolites à partir de phyllosilicates naturels

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-50

O. Ouled Ltaif.

ENIS - Sfax (Tunisie).

Synthèse de zéolites à partir de phyllosilicates naturels

Olfa OULEDLTAIEF^{1,2*}, Stéphane SIFERT³, Sophie FOURMENTIN³, Mourad BENZINA^{1,2}

¹Université de Sfax, 3029 Sfax, Tunisie.

²Laboratoire « Eau, Energie et Environnement », Code AD 10-02 ENIS, B.P. 3038, Sfax, Tunisie

³Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV), ULCO, 59140 Dunkerque, France

*Corresponding author email: olfa.ol@live.fr

Tel: +216 28 70 14 97

Résumé

Les sorbants poreux commerciaux tels que les zéolithes, les silices poreuses, les charbons actifs, ont des applications très répandues dans le domaine des procédés de purification et de la catalyse.

Les zéolites, parmi tous les types de matériaux poreux, elles possèdent, le meilleur impact technologique grâce à leur variété, leur stabilité, leur activité catalytique et leur comportement comme adsorbants sélectifs et échangeurs d'ions. Ce très vaste champ d'application présenté par les zéolites explique l'intérêt scientifique qui leur est sans cesse porté. Cependant les gisements naturels sont pauvres en variétés de zéolites d'où leurs synthèse est indispensable

et en grande quantité. Afin de répondre à cette attente et par souci économique, on essaye de remplacer les hydrogels préparés à partir des produits purs commerciaux, par des silicates naturels tels que les argiles.

Nous nous sommes donc proposés d'apporter une contribution dans ce domaine précis en recherchant une méthode de traitement du matériau naturel (argile) afin de le rendre le plus réactif possible pour la production de zéolites relativement pures.

L'argile utilisée, provenant de la zone d'El Hamma du Sud Tunisien a été caractérisée par différentes techniques. La synthèse des zéolites était basée sur la méthode de fusion alcaline de l'argile. (*)

Les résultats d'analyse par les différentes techniques courantes (DRX, IR, BET, MEB ...) confirment bien qu'on a pu synthétiser les zéolites faujasite de façon optimale à partir d'un mélange argile/NaOH avec un rapport massique 1/1.2, calciné à 500°C pendant 2 heures et en utilisant le TEA comme template organique au cours de la synthèse.

Mots clés: zéolite, argile, matériaux poreux, fusion alcaline.

*Yunan Ma, Chunjie Yan, Aref Alshameri, Xiumei Qiu, Chunyu Zhou, Dan li, Synthesis and characterization of 13X zeolite from low-grade natural kaolin, Advanced Powder Technology (2013).

CM-11-53

Numerical modeling of alkali silica gel in mesoscopic scale

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-53

M. Tabet ¹, A.E.H. Guettala ².

¹Doctorant - Biskra (Algérie), ²Professeur - Biskra (Algérie).

In pathological field of structures, many problems find the solution in numerical models, among theme we

Find models that allow the estimation of an expansion generated from the alkali silica reaction.

Comsol Multiphysics have been used in this article for a better understanding of the phenomena of alkali silica gel expansion (ASG). The modeling of ASG has been represented in a relative element of volume (REV) in mesoscopic scale.

The method used to estimate the formation of ASG is in the process of the kinematic of the alkali silica reaction where it generates in the end an expansion, thus modeling give us a bigger range of understanding of the rheology behavior of a concrete with ASR.

The complication of alkali silica reaction has been simplified to simplify the control of the numerical model adopted to validate the effect of the expansion of alkali silica gel in terms of strain/stress.

The simulation of the REV gives a more explanation of the phenomena and sustainable results that concord with the rheological models available in the literature.

CM-11-58

Simulations numériques de céramiques poreuses: du frittage de la poudre à la rupture du poreux

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-58

D. Jauffrès, D. Roussel, C. Martin.

SIMaP CNRS - St Martin D'hères (France).

Les céramiques poreuses avec des taux de porosités de l'ordre de 20 à 50% sont présentes dans de nombreuses applications. La porosité résiduelle est obtenue soit par frittage partiel, soit en introduisant des porogènes. Ces porosités fragilisent le matériau. Il existe donc une contradiction entre la nécessité d'une porosité fonctionnelle et le besoin d'une ténacité minimum. Les simulations peuvent aider à résoudre cette contradiction.

Parce que les céramiques poreuses sont obtenues à partir de poudres, les particules initiales sont encore observables dans la microstructure partiellement frittée. Nous prenons avantage de cette nature discrète du matériau pour le modéliser comme un assemblage tridimensionnel de particules. Une fois la microstructure numérique générée par frittage numérique, la rupture de la céramique poreuse est simulée en enrichissant la loi de contact élastique d'un critère de rupture.

Une fissure est introduite et la ténacité est calculée pour différentes fractions de porosité. Plusieurs résultats importants ressortent de ces simulations. Nous retrouvons une relation linéaire entre ténacité et module d'Young, en accord avec les données expérimentales. Nous affinons cette relation en introduisant deux paramètres microstructuraux: le nombre moyen de contact par particule et leur taille moyenne. Les simulations permettent par ailleurs de proposer des voies d'optimisation pour augmenter la ténacité.

Finalement, nous montrons que les simulations discrètes de la rupture à partir d'images de tomographie à rayons X peuvent être réalisées. Dans ce cas, une microstructure poreuse obtenue par freeze-casting est simulée (figure). Des essais de compression simple sont effectués et comparés avec les données expérimentales.

Figure : Microstructure numérique générée à partir d'une image de tomographie X d'une céramique poreuse.

CM-11-61

Apatite-based materials for water treatment

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-61

H. Yang ¹, S. Masse ², I. El Hanbali ³, A. Laghzizil ³, L. Laifeng ¹, T. Coradin ².

¹Chinese Academy of Science - Beijing (Chine), ²CNRS - Paris (France), ³Université Mohammed V- Agdal - Rabat (Maroc).

Depollution of wastewater involves a series of processes among which contaminant sorption on high surface area powders is particularly costly and time-consuming.

The first limitation can be addressed using raw materials with high immobilization capacities. Among these, hydroxyapatite is particularly well-suited for the immobilization of metallic cations. However, natural calcium phosphates usually exhibit low specific surface area. We have recently described a new process to convert natural phosphates into mesoporous hydroxyapatite.¹ These materials exhibit interesting sorption capacities towards heavy metals. These properties can be enhanced either by grafting metal complexing ligands² or by preparing composite materials.³ However, they suffer from low affinity for organic pollutants.

In terms of time efficiency, one critical step is the separation of the sorbent from the treated waters. The possibility to use the so called superconducting magnetic separation process where magnetic sorbents are used and recovered by application of a strong magnetic field. In this context, we have developed hydroxyapatite-iron oxide powders at the nano- and microscale that show good sorption properties towards metallic and rare-earth ions.⁴ In a step further, in order to provide some organic sorption capability to these materials, we designed hydroxyapatite-iron oxide-carbon microstructured powders and showed that it was possible to combine the properties of the three phases within single well-identified hierarchically organized objects.

Altogether we show that hydroxyapatite can be associated in a large number of ways with organic and inorganic counterparts to obtain multi-functional sorbents. In particular, perspectives towards the design of materials combining sorption and degradation properties will be presented.

This work was performed in the frame of the PICS APATENV project. H. Yang and L. Li acknowledge funding support from the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51107139).

- ¹S. El Asri, A. Laghzizil, T. Coradin, A. Saoiabi, A. Alaoui, R. M'hamedi, *Colloids Surf. A*, 362, 33-38 (2010)
- ²S. Saoiabi, S. El Asri, A. Laghzizil, A. Saoiabi, J.L. Ackerman, T. Coradin, *Chem. Engin. J.*, 211-212, 233-239 (2012)
- ³K. Achelhi, S. Masse, G. Laurent, C. Roux, A. Laghzizil, A. Saoiabi, T. Coradin, *Langmuir* 27, 15176-15184 (2011)
- ⁴H. Yang, S. Masse, H. Zhang, C. H elary, T. Coradin, *J. Colloid Interface Sci.*, 417, 1-8 (2014)

KN-11-73

Matériaux à grande aire spécifique obtenus par Chimie Intégrative : Synthèses rationnelles et applications avancées.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#KN-11-73

R. Backov.

CNRS-Université de Bordeaux - Bordeaux (France).

Nos sociétés sont aujourd'hui confrontées à un certain nombre de problématiques vitales déclinées autour de demandes énergétique et alimentaire croissantes (corrélées à une pression démographique) et d'un tarissement des énergies fossiles. Cette divergence entre « nécessité vitale » et « possibilité de ressources » semble incontournable et des solutions devront être trouvées et mises en place rapidement. Au cours du temps, à la fois actrice et spectatrice des mutations sociétales, notre science chimique évolue vers des modes opératoires à vocation de plus en plus inter- et transdisciplinaires, démarche constituant l'essence de la *Chimie Intégrative*. En ce sens, notre science chimique réalise au quotidien sa « révolution permanente ». [1]

S'agissant de matériaux à grande air spécifique, plusieurs aspects pourront être traités dans le domaine de l'environnement et de la conversion d'énergie, montrant ainsi leurs caractères incontournables dans les réponses qu'ils proposent aux attentes et besoins sociétaux signifiés en amont. Ainsi, Nous montrerons comment des silices à porosités hiérarchisées peuvent être utilisées envers une biocatalyse efficace -en batch ou en continu- dédiée à la formation de biodiésel. [2] En outre, en se servant de silices monolithiques à porosité hiérarchisée comme empreintes dures, nous montrerons comment générer des édifices de carbone à porosités multi-échelles. Dès lors, ces édifices conducteurs électroniques et thermiques assoient de nouvelles applications dans le domaine de la conversion d'énergie. Ainsi, nous montrerons des applications novatrices dédiées à l'électrocatalyse enzymatique, [3] aux batteries Li-ion et Li-Soufre [4] mais également au stockage réversible de l'hydrogène. [5]

[1] Quiret M., La révolution permanente de la chimie, Les Échos, 30 novembre 2007.

[2] a) Brun N. et al Chem. Mater., 2010, 22, p.4555.(couverture); b) Brun N et al. Energy & Environmental Science, 2011, 4, p.2840.

[3] a) Flexer V et al. Energy & Environmental Science, 2010, 3, p.1302. (couverture); b) Flexer V. et al, Energy & Environmental Science, 2011, 4, p.2097. (couverture)

[4] Brun N et al, Adv. Funct. Mater., 2009, 19, 3, p.136.; b) Brun N. et, J. Chem. Phys. C, 2012, 116, p.1408,c) Depardieu M et al. Energy & Environmental Science, 2014, (soumis).

[5] a) Brun, N et al., Energy & Environmental Science, 2010, 3, p.824.; b) M. Depardieu et al. J. Mat. Chem. A, 2014, (sous presse DOI:10.1039/C4TA00736K) .(couverture)

CM-11-85

Préparation de membranes fonctionnelles chargées positivement à taille de pore contrôlée

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-85

S. Gassara ¹, D. Quémener ¹, R. Ben Amar ², A. Deratani ¹.

¹Institut Européen des Membranes - Montpellier (France), ²Faculté des Sciences de Sfax - Sfax (Tunisie).

Les membranes de filtration à propriétés de surface données disponibles dans une large gamme de seuil de coupure sont rares. Dans ce travail, on va démontrer la possibilité d'ajuster la taille des pores et la chimie de surface des membranes polymères par un traitement chimique en utilisant une solution aqueuse d'oligomères aminés.

Pour ce faire, des gammes de membranes en poly(étherimide) (PEI) fonctionnalisées avec des tailles de pores contrôlées ont été préparées en deux étapes successives : élaboration des membranes UF de seuil de coupure (MWCO) de 120 ± 10 kDa par la technique inversion de phase induite par la coagulation dans l'eau suivie d'un traitement de surface par une solution aqueuse contenant du poly(éthylèneimine) (Pei). La réaction entre les fonctions amines du Pei et les groupements imides de PEI permet d'obtenir des membranes chargées positivement en rétrécissant la taille des pores pour atteindre une gamme de membranes d'UF serrée et de NF (MWCO de 10 à 0,3 kDa) 1.

A partir d'une étude des propriétés physico-chimiques, morphologiques et mécaniques des matériaux membranaires préparés, un mécanisme de modification chimique a été proposé. Il a été démontré que la réaction commence par une fonctionnalisation de la surface des membranes PEI par un greffage covalent du Pei. Vue son importante ramification riche en groupements amines, le Pei empêche l'hydrolyse et la solubilisation des chaînes de PEI fonctionnalisées grâce à une réticulation. Cette dernière provoque une densification progressive dans le temps de traitement de la couche supérieure de la membrane. Il a été montré aussi que la taille des pores des membranes cationiques diminue avec la prolongation de la durée du traitement jusqu'à parvenir à un plateau pour lequel la taille des pores devient constante. Ce phénomène peut s'interpréter par un réarrangement local par transamidation permettant la progression en profondeur de la réticulation au sein du réseau gonflé.

1. Sana Gassara, Watchanida Chinpa, Damien Quémener, Raja Ben Amar, André Deratani J. Membr. Sci. 436, 36 (2013).

AF-11-111

Aérogels d'oxyde de tantale basse densité

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-111

S. Holland-Lassiaz ¹, A. Zentz ¹, Y. Carré ², L. Kocon ², J. André ¹, A. Pinay ¹, F. Durut ¹, C. Chicanne ¹, O. Vincent-Viry ¹.

¹CEA Valduc - Is Sur Tille (France), ²CEA Le Ripault - Monts (France).

Les différentes propriétés de l'oxyde de tantale en font un matériau étudié et utilisé dans de nombreux domaines : en tant que revêtement anti-corrosion pour les implants et les instruments chirurgicaux[1],[2], en tant que catalyseur pour la photolyse de l'eau dans la production d'hydrogène[3], pour ne citer que deux exemples majeurs.

Sous forme d'aérogel, la porosité, l'état amorphe et la masse volumique apparente ajustable en font un bon matériau pour certaines expériences de physique des plasmas[4].

Dans le cadre du programme Simulation[5], la montée en puissance du Laser MegaJoule implique la fabrication de cibles mettant en œuvre des matériaux de basse densité. Les cahiers des charges de ces matériaux spécifient des masses volumiques apparentes et écartent la présence de défauts tels que fissure ou gradient de masse volumique. Les matériaux utilisés dans les cibles doivent non seulement répondre à ces contraintes mais aussi être utilisables en tant qu'éléments de cibles, c'est-à-dire qu'ils doivent pouvoir être mis en forme (moulage ou usinage) et manipulables pour être assemblés dans une cible multimatériaux.

L'objectif du travail présenté est la synthèse et la mise en forme par usinage d'éléments de cible en aérogel d'oxyde de tantale de masse volumique apparente de 275 et 500 mg/cm³.

Est présentée tout d'abord la voie de synthèse du matériau brut : synthèse sol-gel à partir d'un précurseur alcoxyde avec complexation et double catalyse, phase de vieillissement suivie d'un séchage à l'éthanol en conditions super critiques et enfin traitement thermique de l'aérogel hybride.

La présentation détaille ensuite les influences du pH de gélification, de la température et de la durée du palier de frittage sur la masse volumique apparente et sur l'usinabilité du matériau (usinage sous forme de membranes de quelques centaines de microns d'épaisseur).

[1] D.M. Findlay, K. Welldon, G.J. Atkins, D.W. Howie, A.C.W. Zannettino, D. Bohn, *Biomaterials* 25 (2004) 2215.

[2] F. Macionczyk, B. Gerold, R. Thull, *Surf. Coat. Technol.* 142–144 (2001) 1084.

[3] T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 235 (2005) 1.

[4] C.A. Frederick, A. C. Forsman, J.F. Hund, S. A. Eddinger, *Fusion Sci. Tech.*, 55 (2009), 499.

[5] www-lmj.cea.fr

CM-11-128

Membranes céramiques non-oxides α -SiC_xN_y:H permsélectives à l'hydrogène

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-128

M. Haacké ¹, R. Coustel ², V. Rouessac ¹, S. Roualdès ¹, C. Charmette ¹, J. Durand ¹, A. Julbe ¹.

¹IEM (ENSCM, CNRS, UM2) - Montpellier (France), ²LCPME (UL, CNRS) - Nancy (France).

Dans la perspective d'une utilisation toujours croissante de l'hydrogène comme 'énergie verte', les divers aspects de la production de ce gaz se doivent d'être optimisés. L'une des voies prometteuse pour la purification en continu de l'hydrogène dans les systèmes de production à haute température, correspond à l'extraction in-situ de H₂ par des membranes tamis moléculaires permsélectives. Dans cette optique, notre équipe développe des membranes de carbonitride de silicium amorphe (α -SiC_xN_y:H) par PECVD [1]. Le choix du matériau est dicté par sa stabilité thermo-chimique et la méthode de dépôt par PECVD, largement employée en microélectronique ou dans le traitement de surfaces, est bien adaptée à une industrialisation. Les membranes α -SiC_xN_y:H ont été déposées à partir des deux précurseurs : HMDSN et NH₃. Les conditions de dépôts (pressions partielles des précurseurs, puissance électrique du plasma et température du support) ont été ajustées afin d'optimiser les propriétés de transport de gaz des membranes. Dans les conditions optimales de synthèse, la perméance pour l'hélium (espèce modèle de faible diamètre cinétique) et la sélectivité idéale $\alpha^*(\text{He}/\text{N}_2)$ dépassent respectivement $10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ et 100 à 400 °C.

Par ailleurs, les relations structure-propriétés pour les matériaux considérés ont été explorées. XPS, FTIR et réflectométrie des rayons X ont été utilisées afin de déterminer la composition élémentaire des films PECVD. Ces données expérimentales couplées aux outils de la simulation numérique ont permis de modéliser les matériaux par des 'réseaux continus aléatoires' (CRN, Continuous Random Network) et ainsi de proposer une description 3D de leurs structures moléculaires. La microporosité ainsi décrite rend compte des propriétés de transport de gaz (He, N₂) à travers les membranes [2].

Ce travail a été partiellement financé dans la cadre du projet FUI-MISHY coordonné par Air Liquide et financé pour l'IEM par Oséo Innovation et la région Languedoc-Roussillon. Les auteurs remercient également D. Cot et A. Van der Lee pour les analyses MEB et RRX.

- [1] W. Kafrouni, V. Rouessac, A. Julbe, J. Durand, J. Membr. Sci. 329 (2009) 130-137.
- [2] R. Coustel, M. Haacké, V. Rouessac, J. Durand, M. Drobek, A. Julbe, Microporous Mesoporous Mat. 191 (2014) 97-102.

AF-11-136

Quantitative XRD investigation of the hydration properties of a dioctahedral smectite Ba²⁺ and Mg²⁺ exchanged: Effect of ionic radius and relative humidity

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-136

M. Ammar, W. Oueslati, H. Ben Rhaiem, A. Ben Haj Amara.

UR05/13-0;1PMLNMH - Bizerte (Tunisie).

Clays and clay minerals are the most sensitive minerals in the soil (Tessier & Isambert 1978; Ben Rhaiem et al. 1987). These minerals are generally made up of layers with important lateral extension stacked along the normal to their plane to constitute particles which size is of the order of 2µm. Smectite is a crucial component used for elaboration of natural barriers in industrial wastes and wastewater treatment. This work focuses on examining effect of a continuous in-situ variation of the relative humidity rate (%RH) on the hydration properties of the Wyoming montmorillonite (SWy-2) which is a dioctahedral smectite. The study is carried out on samples which CEC (Cation Exchange Capacity) was saturated with Ba²⁺ and Mg²⁺ cations. These two cations are characterised by different ionic radius. The structural evolution during a drying-rewetting cycle was performed by means of XRD analysis. The variation of the %RH affects the water content within the interlamellar space and thus the structural parameters along the perpendicular to the layer plane. Thus this study was achieved on 00l reflections in order to understand the hydration state of samples when varying %RH. Quantitative XRD analysis was carried out using an indirect method based on the comparison of experimental to calculated 00l XRD patterns. The samples were labelled WWY-2-Ba and SWy-2-Mg respectively for samples Ba and mg exchanged. A qualitative examination of XRD profiles suggests an heterogeneity of the hydration state all over the cycle and for both cations. This was confirmed by quantitative interpretation. Indeed, the modelling of 00l XRD reflexions involved several mixed-layered phases of dehydrated (0W), one-water (1W), two-water (2W) and three-water (3W) layers. On the other hand, the interlamellar space of SWy-2-Mg complexes exhibits more fluctuations and is characterized with an hysteresis behaviour during the drying-rewetting cycle.

Tessier D. & Isambert (1978. Proc. Cong. Clay Minerals and soil fertility improvement, Prague, 122-132.

Ben Rhaïem H.; Pons C. H. & Tessier D. (1987) Proc. Intern. Clay Conf. Denver, 1985, L. G. Schultz, H. Van olphen and F. A. Mumpton eds., The clay Mineral society, Bloomington, Indiana, 292-297.

AF-11-150

Effet combiné du ciment et d'addition minérale sur les propriétés des bétons autoplaçants

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-150

M. Meziani, N. Chelouah.

Laboratoire de Génie de la Construction et d'Architecture, Département génie civil, Université A. Mira - Bejaia (Algérie).

Le présent document envisage une étude de l'effet du type de ciment et de l'addition minérale sur les propriétés fraîches et durcies des bétons autoplaçants. A cet effet, trois bétons ont été formulés en utilisant comme additions minérales un filler calcaire et une microsilice et deux ciments, un CEM I/42.5 et un CEM II A/42.5 tout en conservant le squelette granulaire et le dosage en eau et en superplastifiant. Les propriétés examinées incluent l'ouvrabilité, la stabilité statique et dynamique, la teneur en air, la résistance mécanique en compression, le retrait libre de dessiccation et la variation de masse. Les résultats des essais menés dans les domaines physico-mécaniques ont montré une large différence des comportements des bétons contenant différentes additions minérales, mais une différence quasi-nulle entre ceux avec différents type de ciment.

AF-11-163

Synthèse des matériaux mésoporeux à partir des sources naturelle

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-163

A. Argoub, F. Sahel, B. Bouhadjar, R. Hamacha, A. Bengueddach.

Laboratoire de chimie des matériaux (L.C.M.), Univ-Oran1 - Oran (Algérie).

Le coût élevé des agents structurants et des sources de silice des matériaux mésoporeux a poussé les chercheurs à étudier la possibilité d'utiliser les sources naturelles pour réduire le coût de synthèse de ces solides.

Notre travail consistera donc à synthétiser Al-MCM-41, Al-SBA-15 à partir de sources naturelles algériennes : la bentonite et la diatomite.

AF-11-168

Préparation Des Matériaux Mésoporeux A Partir Des Tensioactifs Non Ioniques Copolymères Amphiphiles

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-168

H. Bouhali, H. Hamaizi, A. Bengueddach.

Laboratoire de chimie des matériaux, Université d'Oran BP 1524, Oran el Menaouer. - Oran (Algérie).

Les matériaux mésoporeux, obtenus par la calcination de mélanges précurseurs de tensioactif et silice ont été l'objet d'un intérêt soutenu pendant les deux dernières décennies¹ grâce à leurs applications potentielles dans des domaines très variés, comme la catalyse, l'adsorption et la filtration².

Dans ce travail, nous avons préparé des matériaux amorphes siliciques à texture méso poreuse en utilisant des tensioactifs non ioniques, possédant une balance hydrophile-hydrophobe élevée. Jamais utilisés auparavant dans la synthèse des matériaux méso poreux. La synthèse peu laborieuse de ces matériaux, à partir d'un mélange réactionnel, en milieu acide, aboutit à des phases strictement méso poreuses. Les paramètres texturaux obtenus à partir de la caractérisation des matériaux par les techniques habituellement utilisées pour ce genre de matériaux, dépendent en grande partie de l'acidité du milieu réactionnel, de sa composition massique et de la durée de synthèse.

References

(1) Schmolka, I. R. In Polymers for Controlled Drug Delivery; Tarcha, P. J., Ed.; CRC Press: Boston, 1991; Chapter 10.

(2) Chu, B.; Zhou, Z. In Nonionic Surfactants: Polyoxyalkylene Block Copolymers; Nace, V. M., Ed.; Surface Science Series Vol. 60; Marcel Dekker: New York, 1996.

AF-11-183

Volume microporeux d'un matériau dont l'adsorption de diazote est caractérisée par une isotherme de Freundlich

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-183

N. Passé-Coutrin ¹, A. Durimel ¹, R. Gadiou ², S. Gaspard ³.

¹Laboratoire COVACHIM-M2E - Pointe-À-Pitre (Guadeloupe), ²Institut de Sciences des Matériaux de MulhouseM-M2E - Mulhouse (France), ³Laboratoire COVACHIM-M2E Matériaux de MulhouseM-M2E - Pointe-À-Pitre (Guadeloupe).

A partir de résultats d'adsorption de diazote sur plusieurs échantillons de charbons actifs, des travaux antérieurs avaient permis de calculer la surface spécifique de ces matériaux poreux par une expression dépendant uniquement des paramètres K_f et α du modèle de Freundlich de l'isotherme d'adsorption (Passé-Coutrin et al 2008) (1).

Bien que la surface BET soit très utilisée pour la caractérisation de la porosité, son utilisation pose des problèmes théoriques et pratiques pour certains types de matériaux. La corrélation des isothermes d'adsorption avec l'équation de Freundlich permet une meilleure analyse de la texture.

Après généralisation de la surface spécifique de Freundlich pour des valeurs de l'exposant α de Freundlich inférieures à 1, nous avons mis en évidence une expression mathématique permettant de calculer le volume microporeux. Les valeurs calculées sont celles du volume microporeux obtenues à partir du modèle de Dubinin Radushevitch. Ce travail s'est appuyé sur les résultats des travaux de G.S. Armatas et al (2005) (2)

L'expression de ce volume V_{mi} , en considérant l'isotherme de Freundlich: $q = K_f (p/p_s)^\alpha$ (q volume CNTP adsorbé par gramme de matériau, p : pression de diazote, p_s pression de vapeurs saturante), est la suivante (fig.1).

Références.

Passe-Coutrin,N., Altenor,S., Cossement,D., Jean-Marius,C., Gaspard,S. Micro. Meso. Mat. 111(1-3),517-522 (2008)
Armatas, G.S., Petrakis,D.E., Pomonis, P.J. Micro. Meso. Mat. 83, 251-261 (2005)

KN-11-200

Utilisation des PMOs pour l'élimination de polluants organiques en phase aqueuse : Etude comparative

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#KN-11-200

I. Batonneau-Gener ¹, S. Ganiyu ¹, C. Bispo ², N. Bion ¹, P. Ferreira ².

¹IC2MP - Poitiers (France), ²CICECO - Aveiro (Portugal).

Les pesticides et les produits pharmaceutiques sont souvent des molécules volumineuses responsables de la pollution diffuse des eaux de surfaces. En raison de leur taille importante, ces polluants sont difficiles à éliminer par des adsorbants microporeux (contraintes stériques et limitations diffusionnelles). Les silices mésoporeuses possèdent des pores plus larges mais leur stabilité en solution aqueuse est souvent limitée. Les PMO sont des nanomatériaux hybrides organiques-inorganiques mésostructurés dans lesquels les groupes organiques font partie intégrante du réseau de la silice [1-2]. La présence de ces groupements dans les murs des mésopores leur confèrent une hydrophobicité et stabilité en milieu aqueux bien supérieures aux silices organisées classiques (MCM-41 ou SBA-15). L'étude proposée porte sur l'utilisation de Phényl-PMO greffés par des groupements sulfoniques (Ph-PMO-SO₃H) pour l'élimination par adsorption du mesosulfuron (MM) (pesticide) en phase aqueuse. L'adsorption du MM en solution aqueuse sur Ph-PMO et Ph-PMO-SO₃H a été comparé avec les performances de matériaux plus classiques (zéolithe, silices mésoporeuses SBA-15 et SBA-15-SO₃H). Les résultats expérimentaux ont démontré que les propriétés d'adsorption du Ph-PMO-SO₃H sont largement supérieures aux autres solides (Fig. 1). De plus, ce matériau possède également les meilleurs taux d'abattement du MM en phase aqueuse (> 95 %). Ces performances sont attribuées aux groupes phényles du PMO qui défavorisent son interaction avec l'eau en privilégiant l'interaction avec les noyaux aromatiques du MM.

[1] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna and O. Terasaki, Nature, 2002, 416, 304-307.

[2] N. Bion, P. Ferreira, A. Valente, I. S. Gonçalves, J. Rocha, J. Mater. Chem., 2003, 13, 1910-1913.

CM-11-202

Etude et modélisation de la sorption du césium sur des verres greffés de ferrocyanures mixtes Cu/K pour une application en colonne

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-202

C. Michel ¹, Y. Barré ¹, C. De Dieuleveult ², L. De Windt ².

¹Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontamination-CEA Marcoule - Bagnols Sur Cèze (France), ²Centre de Géosciences-Mines ParisTech - Fontainebleau (France).

L'industrie du nucléaire produit de grandes quantités d'effluents radioactifs de sources très différentes nécessitant des traitements spécifiques en fonction de leur composition chimique. Le césium 137 fait partie, avec le strontium 90, des radioéléments majoritairement présents dans les effluents liquides et qui font l'objet d'études plus poussées que les autres composés afin de les extraire le plus efficacement possible en produisant un minimum de déchets. Le traitement en colonne fait partie des procédés les plus adaptés (robuste et simple à mettre en œuvre) pour ce type de décontamination. Son principe repose sur la capacité de sorption d'ions, comme le Cs^+ , par un adsorbant minéral très sélectif dont la colonne est garnie.

Les ferrocyanures sont bien connus pour leur capacité de sorption et leur sélectivité vis-à-vis du césium [1]. Cependant, les ferrocyanures massifs se trouvent sous forme de particules colloïdales ne permettant pas une application en colonne. Pour pallier cela, des matériaux supports sont envisagés. Dans le cadre de cette étude, une série d'étapes de précipitation de ferrocyanure mixte Cu/K ont été réalisées au sein d'un gel silice poreux [2]. Le ferrocyanure mixte Cu/K, précipité dans ces conditions, s'écrit sous sa forme générale : $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Les ions Cu^{2+} et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ forment le réseau cristallin (cubique) tandis que les ions K^+ compensent la charge négative en se situant dans le centre des mailles cubiques. Cette disposition confère au matériau des propriétés d'échangeur cationique par le biais du K^+ mobile. Des essais de sorption en batch montrent que le matériau hybride ainsi formé conserve sa sélectivité pour le césium et dispose d'une bonne capacité de sorption.

Dans le but de modéliser la décontamination, il est primordial de connaître les mécanismes de sorption du césium sur ce matériau. La compréhension de ces mécanismes est menée au travers de différents essais réalisés en batch (étude cinétique et isotherme de sorption à

différents pH) et de caractérisation du solide (DRX, MEB et EDX). Ces essais de sorption ont fait l'objet de modélisation avec le code CHESS et le formalisme d'échange d'ions de Vanselow. Des essais en colonne ont été initiés et feront l'objet de modélisation avec le code HYTEC couplant la chimie et le transport hydrodynamique.

1. Mimura, H., et al., Solvent Extraction and Ion Exchange, 1998. 16(4): p. 1013-1031.
2. Delchet, C., et al., RSC Advances, 2012. 2: p. 5707-5716.

CM-11-209

Dynamic mesoporous electrode systems for triaryl amines (TAAs) wires conduction

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-209

E. Licsandru ¹, T. Sophie ¹, M. Emilie ², G. Nicolas ², B. Mihail ¹.

¹Institut Europeen des Membranes - Montpellier (France), ²Institut Charles Sadron - Strasbourg (France).

Specific triaryl amines (TAAs) have a propriety of self-assembly when irradiated with white light. The resulting nanofibrils exhibit metal-like conductivity [1]. This had been proven on a nano scale and the following step was that of macro scale applications. For this purpose modified mezoporous silica on gold electrodes were fabricated through a template electro-deposition process [2]. (Figure 1) The TAAs were inserted in the lipophilic modified pores under irradiation so that the conductive supra molecular structures would fill the pores. The structure of the electrodes was confirmed via appropriate methods, cyclic voltammetry, electron microscopy and XPS.

Figure 1: Electrochemical assay of the electrode fabrication process

The increase in signal between the lipophilic modified electrode and the electrode containing the TAAs proves the presence of the doping agent in the structure while retaining the metal like conductivity of the self-assembled nanostructure. As applications, the electrodes were turned in bio cathodes by immobilizing the enzyme Laccase dispersed in carbon powder on their surface. The bio cathodes produced a current density of 240 μ A/cm², and a cathode potential of 0.6V.

Faramarzi V., et al Nature Chemistry Vol 4, 485-489, (2012)

Le Duc Y., et al.Chem. Commun., 49, 3667, (2013)

CM-11-212

Elaboration d'alliages Mg-Ca poreux et caractérisation des structures par tomographie aux rayons X

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-212

P. Salero, E. Maire, D. Fabregue, J. Adrien.

INSA-Lyon, MATEIS UMR5510 - Villeurbanne (France).

Les alliages Mg-Ca sont de plus en plus étudiés comme biomatériaux. Ils sont biocompatibles, biodégradables et leurs propriétés mécaniques sont très proches de celles de l'os. Le système possède un composé intermétallique (Mg_2Ca) stable dans l'atmosphère qui se forme au-delà de la solubilité du Ca dans le Mg (1,35% atomique) lors de la solidification de l'alliage. Les alliages étudiés vont être composés de phases pro-eutectiques Mg ou Mg_2Ca et d'un agrégat eutectique lamellaire Mg+ Mg_2Ca .

Nous élaborons des alliages Mg-Ca par compaction de grains à chaud en deux étapes. La première consiste à compacter un mélange de grains métalliques à température modérée (450°C) pour assurer la bonne forme de l'alliage et densifier les matériaux. Une densité élevée favorise les phénomènes de diffusion et une bonne tenue mécanique. La température permet de rendre les grains plus ductiles pour densifier en appliquant une pression modérée. La seconde étape consiste à effectuer un traitement thermique à haute température (entre 520°C et 660°C, en phase semi-solide ou totalement liquide) pour que le Mg et le Ca puissent diffuser l'un dans l'autre sans pression appliquée. Cette étape permet l'obtention d'une microstructure homogène ou hétérogène lors du refroidissement (mélange de dendrites pro-eutectiques et d'agrégat eutectique lamellaire). Le pourcentage de calcium initial contrôle le ratio dendrites/eutectique et les compositions finales de nos phases.

La tomographie aux rayons X se révèle être un outil précieux pour la compréhension des phénomènes de diffusion, pour la caractérisation de nos matériaux (mesures de taux et de tailles de porosités, de surfaces...) et pour optimiser notre processus d'élaboration à différentes échelles. Cette technique nous permet également d'observer plus précisément les microstructures et de contrôler les compositions finales de manière non destructive.

KN-11-216

Structural transitions in flexible gallium-based MIL-53 induced by water adsorption

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#KN-11-216

J.M. Salazar, G. Weber, I. Bezverkhy, J.M. Simon, J.P. Bellat.

ICB-UMR6303 CNRS Université de Bourgogne 9, Av Alain Savary 21078 - Dijon (France).

Structural transitions in flexible gallium-based MIL-53 induced by water adsorption

Adsorption of water in flexible Metal Organic Frameworks (MOFs) has attracted considerable attention in recent years due to the fact that water can play a role of stimulus triggering structural transitions in these solids. However the mechanisms underlying this phenomenon have not been clearly identified yet. Here, we report experimental results performed by TGA, DSC, XRD and FTIR and simulated data obtained by Ab-Initio calculations (VASP) for the adsorption of water on the large (lp) and narrow pores (np) structures of Ga(OH,F)MIL-53. Results are then compared with those obtained for the well-known MIL-53(Al). Regardless the starting structure (np or lp) the adsorption isotherms are superimposed. They have the particularity to show a **sub-step at intermediate loading** assigned to the **coexistence of two**

phases. Namely, a partially hydrated lp (or np_□H₂O) phase and the completely hydrated np_{H₂O} phase. Contrary to the evolution of the adsorption isotherms, the adsorption heat curves differ in the filling range where both phases are present. This energetic difference arises from

the lp (or np_□H₂O) □ np_{H₂O} phase transition which is more endothermic when starting from the lp phase. And this must be counterbalanced by entropic effects to account for the similarity of adsorption isotherms. The phase transition is clearly evidenced by in situ XRD and also FTIR experiments. By using IR spectroscopy we observed significant shifts of absorption bands during water adsorption, particularly those related to the stretching vibrations of carboxylate groups of the organic linkers. Experimental and simulated IR spectra, by Ab initio (VASP), are in good agreement. The dominant absorption bands were assigned and it has been evidenced, for the first time, the existence of different types of water molecules adsorbed via one, two or three hydrogen bonds. These results allow proposing a mechanism of water adsorption in gallium-based MIL-53 material.

CM-11-239

Nouveaux matériaux hybrides mésoporeux pour l'extraction sélective de l'uranium en milieu phosphorique concentré

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-239

A. Charlot ¹, S. El Mourabit ², A. Grandjean ³, F. Goettman ³, F. Cuer ⁴.

¹CEA/MAR/DTCD/SPDE - Bagnols-Sur-Cèze (France), ²ICSM-UMR 5257, CEA/CNRS/UM2/ENSCM - Bagnols-Sur-Cèze (France), ³ICSM-UMR 5257, CEA/CNRS/UM2/ENSCM & CEA/MAR/DTCD/SPDE - Bagnols-Sur-Cèze (France), ⁴CEA/MAR/DRCP/SMCS - Bagnols-Sur-Cèze (France).

Bien qu'abondant l'uranium est une ressource tarissable, l'AIEA prédit une augmentation progressive des besoins en uranium jusqu'en 2050¹. Le retraitement du combustible usé, la récupération de l'uranium dans l'eau de mer, et surtout la mise en service des réacteurs de IV^{ème} génération peuvent être des solutions à moyen terme. Pour parer aux difficultés du court terme, l'exploitation et la valorisation des terrils des mines de phosphates, contenant 20 à 400 ppm d'U², représentent une option attrayante. L'extraction liquide-liquide a fait l'objet de plusieurs études³ de faisabilité. Les mines de phosphates se situant majoritairement dans des pays arides, la gestion des grands volumes de solvants organiques générés par ces procédés est contraignante. Ainsi, l'extraction sur phase solide représente une alternative de choix. Depuis les années 80, de nombreuses études sur des résines organiques ont été menées. Néanmoins plusieurs problèmes peuvent être liés à l'utilisation de ces matériaux⁴: (1) gonflements (2) manque de sélectivité (3) régénération insuffisante.

Plus récemment, d'importants travaux sur les silices mésoporeuses fonctionnalisées dévoilent le fort potentiel de ces matériaux pour des applications d'extraction⁵. Elles ont l'avantage de combiner stabilité chimique et thermique *via* leurs charpentes inorganiques ainsi qu'une réactivité modulable par le choix des molécules greffées en surface. Le travail réalisé démontre l'obtention d'un matériau à la fois résistif aux conditions extrêmes rencontrées dans les procédés impliqués (acide phosphorique à 5M) et efficace pour l'extraction d'uranium ($q_U = 10$ mg/g). Les silices étudiées sont synthétisées par des procédés sol-gel⁶, la fonctionnalisation s'effectue au cours d'une seconde étape par des réactions de silanisations de surfaces. La caractérisation s'effectue par des analyses de surfaces spécifiques (BET, BJH), RMN solide des noyaux ¹³C, ²⁹Si et ³¹P, diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), analyses thermogravimétriques et analyses élémentaires du carbone. Les capacités de sorption sont mesurées par détermination des concentrations des solutions *ante* et *post* extractions.

- ¹ AIEA, *Analysis of Uranium Supply to 2050*, 2001
- ² AIEA, *Uranium 2011: Resources, Production and Demand*, 2012
- ³ Stas J. et al. Hydrometallurgy, 65(1): 23-30, 2002
- ⁴ Hurst F. J. et al. I&EC Process Design and Development, 13(3), 286-291, 1974
- ⁵ Stein et al. Adv. Mater., 12, 1403-1419, 2000
- ⁶ Zhao et al. Science, 279, 548-552, 1998

CM-11-271

Utilisation de différents coproduits pour la formation de mousses ayant des propriétés isolantes et/ou phoniques

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-271

E. Prud'homme ¹, E. Joussein ², J. Laumonier ³, S. Rossignol ⁴.

¹LGCIÉ - INSA Lyon - Lyon (France), ²GRESE - Limoges (France), ³Institut P' - Poitiers (France), ⁴SPCTS-CEC - Limoges (France).

Le développement de matériaux innovants pour l'isolation des bâtiments est aujourd'hui un enjeu majeur avec l'arrivée de nouvelles normalisations. Le but est en effet de développer des matériaux ayant de faibles émissions de dioxyde de carbone, de faibles impacts énergétiques et sanitaires en condition d'utilisation. Un moyen de diminuer l'impact CO₂ des matériaux est de travailler à partir de coproduits de l'industrie. En effet, les entreprises produisent une quantité toujours plus grande de déchets, tels que des boues de sciage et des fumées de silice. Il devient important de développer de nouvelles filières de valorisation. La possibilité de former des matériaux géopolymères à partir d'une variété importante de matériaux recyclés a déjà été mise en évidence, que cela soit dans le cadre de la valorisation de coproduit ou de l'encapsulation de déchets.

La présente étude se propose donc d'étudier la valorisation de deux coproduits industriels, à savoir des boues de sciage et des fumées de silice, sous la forme de matériaux géopolymères poreux. Ces matériaux seront évalués en termes de cinétique de formation de la partie porale et en termes de propriétés thermiques et phoniques. Différents paramètres influençant la formation de la porosité sont étudiés tels que les quantités de coproduit, d'argile, d'additifs, ou encore le temps de séchage.

La synthèse de ces mousses est faite par activation alcaline d'argile et de coproduits. Cette réaction conduit à la formation de dihydrogène créant de la porosité dans le géomatériau. Les matériaux finaux obtenus sont considérés dans l'objectif d'être utilisés dans le domaine du bâtiment. Leur caractérisation est donc réalisée en termes de cinétique de formation (spectroscopie infrarouge), de structure porale (analyse d'image et microscopie électronique à balayage), de densité et de performances thermiques (mesure de la conductivité thermique par la technique Hot Disk) et phoniques (mesure en incidence normale au tube à ondes stationnaires).

A partir de ces différentes analyses, des compositions optimales ont ainsi été mises au point. Le matériau final présente alors de très bonne propriété d'isolation thermique, avec une conductivité thermique de 0.085 W/m/K, d'isolation phonique, avec un coefficient d'absorption proche de 0.77 à une fréquence de 4000Hz. Ces différentes propriétés permettent d'envisager l'utilisation de ces matériaux dans le domaine de la construction.

KN-11-285

Synthèse, caractérisation et mise en œuvre de sphérules d'oxydes métalliques poreuses à partir de résines échangeuses d'ions : application à la fabrication de combustibles nucléaires dédiés à la transmutation de l'américium.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#KN-11-285

S. Picart ¹, E. Remy ¹, T. Delahaye ², P. Parant ¹, J.P. Bayle ², I. Bisel ¹, P. Blanchart ³, A. Ayrat ⁴.

¹CEA/DEN/DRCP - Bagnols-Sur-Cèze (France), ²CEA/DEN/DTEC - Bagnols-Sur-Cèze (France), ³GEMH Centre Européen de la Céramique - Limoges (France), ⁴IEM - Montpellier (France).

Les matériaux synthétisés sous forme de microsphères régulières présentent de nombreux avantages par rapport aux matériaux pulvérulents classiques. En effet, d'une part, leur coulabilité supérieure facilite leur mise en œuvre dans des procédés industriels et, d'autre part, leur organisation sous forme d'agglomérats limite la dissémination de fines particules lors de leur manipulation. Cette dernière particularité est fondamentale quand il s'agit de travailler sur des matières toxiques ou radioactives.

Le procédé aux résines qui a été développé est basé sur l'utilisation de perles de résine échangeuse d'ions comme "template" organique sur lequel vont être fixés les cations métalliques. La calcination sous atmosphère oxydante de la résine ainsi chargée en métal conduit alors à l'obtention de microsphères d'oxyde métallique de microstructure homogène et poreuse que l'on qualifie de non consolidée. Les formes obtenues sont très régulières et la distribution en taille est contrôlée par un tri initial des perles de résine et peut varier, en ce qui concerne l'oxyde, de 50 à 700 µm.

Ce procédé innovant trouve une application singulière dans la synthèse de précurseur oxyde d'actinides pour la fabrication de combustible d'oxyde à base d'uranium et d'américium dédiée à la transmutation de l'américium en réacteur à neutron rapide. Ces précurseurs oxyde

microsphériques permettent de limiter les problèmes de dissémination de matière irradiante (spécifique à l'américium) dans les ateliers de fabrication et simplifient également les opérations de remplissage de matrice de compaction lors de la mise en œuvre du pastillage.

Cette étude traite donc de la synthèse de microsphères d'oxyde de lanthanides et d'actinides par le procédé aux résines, sous la forme d'oxyde simple ou d'oxyde mixte, et de leur caractérisation structurale et microstructurale. La microsphère peut alors être décrite par une approche multi-échelle comme un assemblage d'agrégats micrométriques, eux même composés de grains de centaine de nanomètres. Son comportement mécanique a été modélisé par méthode des éléments discrets afin de caractériser les propriétés des agrégats et de leur assemblage.

L'étude aborde finalement l'influence des paramètres opératoires de la calcination sur les propriétés des microsphères, notamment leur densité et leur force à rupture, puis analyse l'impact du mode de préparation sur les étapes ultérieures de pastillage et frittage.

CM-11-300

Détection de molécules à de faibles concentrations par des nanocomposites poreux : couplage de l'étude thermodynamique et de l'effet SERS

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-300

V. Hornebecq¹, C. Pardanaud², D. Fernand¹, T. Phan³, A. Merlen⁴, D. Bergé-Lefranc⁵.

¹LABORATOIRE MADIREL, UMR 7246, Aix-Marseille Université-CNRS - Marseille (France), ²LABORATOIRE PIIM, UMR 7345, Aix-Marseille Université-CNRS - Marseille (France), ³ICR, UMR 7273, Aix-Marseille Université-CNRS - Marseille (France), ⁴IM2NP, UMR 7334, Aix-Marseille Université-CNRS - Marseille (France), ⁵IMBE, UMR 6263, Aix-Marseille Université-CNRS - Marseille (France).

Dans les domaines médical et pharmaceutique, la mise au point d'une méthode de détection de molécules à de très faibles concentrations qui soit simple et rapide est un enjeu majeur puisque les méthodes utilisées actuellement se révèlent être relativement complexes et chronophages. Une des techniques envisagées à cet effet est la détection par diffusion Raman exaltée de surface (SERS) dont les facteurs d'exaltation reportés devraient permettre de repousser les limites de détection. L'effet SERS est mis en évidence lorsque la molécule sondée est en contact avec des surfaces nanostructurées contenant des métaux nobles (principalement Au et Ag). De nombreuses études expérimentales sur l'effet SERS utilisent une nanostructuration des métaux qui est principalement obtenue par leur dépôt chimique ou physique sur des lames de verre ou des supports de silicium. Les recherches utilisant un matériau de départ poreux dans lequel sont insérées des nanoparticules métalliques sont beaucoup moins nombreuses. Dans ce contexte, des nanocomposites poreux composés d'une matrice de silice mésoporeuse dans laquelle sont insérées des nanoparticules de métaux nobles (Ag et Au@SiO₂) sont étudiés comme substrats SERS pour la détection de molécules à de faibles concentrations. En effet, ces matériaux présentent l'avantage de combiner deux propriétés : la surconcentration dans le solide de la molécule à détecter liée à sa grande aire spécifique et la nanostructuration du métal noble générant l'effet SERS. Ainsi, des matrices de silices poreuses ont été synthétisées par voie sol-gel puis des nanoparticules d'Ag et d'Au ont été incorporées par imprégnation d'un sel suivi de sa réduction en phase gazeuse. L'adsorption de la molécule sonde a été étudiée d'un point de vue thermodynamique en construisant les isothermes d'adsorption et en calculant les enthalpies associées. Puis, sa réponse Raman a été déterminée en des points précis des

isothermes. Ce couplage de l'étude de la réponse Raman et de l'étude thermodynamique de l'adsorption a conduit à une meilleure compréhension de l'origine de l'effet SERS. Enfin, nous nous sommes intéressés à l'influence de plusieurs paramètres sur la réponse Raman de la molécule sonde et sur ses propriétés d'adsorption : la taille des particules, la nature chimique de la molécule sonde et celle du métal, la corrélation entre longueur d'onde d'excitation du laser, position de la bande plasmon des particules et propriétés optiques de la molécule sonde.

CM-11-319

Caractérisation in situ de la sorption d'ions : application de la spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR-FTIR) sur des oxydes métalliques et des hydroxydes doubles lamellaires.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-319

A. Davantès, G. Lefèvre.

IRCP, CNRS-Chimie ParisTech - Paris (France).

La réactivité des surfaces des matériaux inorganiques est à la base de nombreuses applications et notamment dans le contrôle et la prévision de la migration de polluants dans l'environnement. Pour comprendre les phénomènes mis en jeu, il est nécessaire d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption (échange d'ion, complexe de surface ...) et la spéciation des espèces chimiques sorbées et en solution.

Notre étude porte sur l'identification des mécanismes de sorption des ions (poly)molybdate et (poly)tungstate sur différents matériaux inorganiques comme des oxydes de fer et des hydroxydes doubles lamellaires (argiles anioniques). Pour étudier la sorption des ions, la spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR-FTIR) est l'une des rares méthodes à permettre l'analyse in situ et l'observation des phénomènes de sorption en temps réel directement sur les surfaces (1). Il est ainsi possible d'obtenir des informations sur la spéciation de surface et de connaître la géométrie des espèces adsorbées (monodentate, bidentate, sphère externe ...). La possibilité de changer directement les conditions expérimentales permet d'observer leur impact sur le system. L'influence du pH, de la concentration et de la force ionique a ainsi été mise en évidence. Nous avons ainsi pu déterminer la différence de réactivité entre les différents matériaux durant la sorption. Un échange d'ion (sphère externe) impliquant les anions polyoxométallate a lieu avec les hydroxydes doubles lamellaires (2) tandis que des complexes de sphère interne ont été observés sur les oxydes de fer, avec des géométrie différentes selon la structure de surface du solide.

(1) Lefèvre, G. Adv. Colloid Interface Sci. **2004**, 107, 109–123.

(2) Davantès, A.; Lefèvre, G. J. Phys. Chem. A **2013**, 117, 12922–12929.

CM-11-321

Polymères à empreintes moléculaires ou ioniques: des matériaux poreux aux propriétés de reconnaissance sélective

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-321

C. Branger ¹, H. Brisset ¹, I. Beurroies ², R. Denoyel ², A. Margailan ¹.

¹Université de Toulon - La Garde (France), ²Aix-Marseille Université - Marseille (France).

Les résines polymères poreuses fonctionnalisées ont été largement développées en raison de leur fort potentiel dans des domaines variés tels que la chromatographie, l'extraction en phase solide ou la catalyse hétérogène supportée. L'introduction d'un effet dit d'empreinte à ces matériaux poreux permet de gagner en sélectivité.

Les polymères à empreintes sont préparés par copolymérisation d'un monomère fonctionnel avec un agent réticulant en présence d'une espèce cible (molécule, ion)^{1,2}. La porosité est généralement contrôlée par l'adjonction d'un solvant dit porogène. L'extraction de la cible génère dans la matrice polymère des sites de reconnaissance présentant une forte affinité pour l'espèce cible. De tels matériaux miment les systèmes de reconnaissance biologique et leurs récepteurs spécifiques.

Nous présentons dans ce travail deux types de polymères à empreintes : des polymères à empreintes ioniques du nickel(II) (IIPs) et des polymères à empreintes moléculaires du benzo(a)pyrène (MIPs).

Les IIPs ont été préparés soit par polymérisation en suspension inverse soit par polymérisation par précipitation. La première voie permet d'éviter l'utilisation d'une phase continue aqueuse pour laquelle les ions Ni(II) auraient une telle affinité qu'ils ne participeraient pas à la formation du réseau polymère³. L'influence de plusieurs paramètres a été étudiée : mode de préparation du complexe nickel-monomère fonctionnel, quantité de monomère fonctionnel introduit et nature du solvant porogène. L'étude des propriétés de reconnaissance du nickel par les IIPs ainsi synthétisés a permis d'établir des corrélations entre structure poreuse et efficacité.

Les MIPs ont été conçus de façon à être intégrés en tant que phase de reconnaissance active dans des capteurs électrochimiques. L'originalité du travail repose sur l'incorporation d'une sonde redox (le ferrocène) en tant que monomère fonctionnel dans la matrice polymère. La

présence de la cible capturée par le MIP a pour conséquence de modifier la réponse électrochimique de la sonde et de permettre ainsi sa quantification⁴.

(1) Haupt, K.; Mosbach, K. *Chem. Rev.* 2000, 100, 2495–2504.

(2) Branger, C.; Meouche, W.; Margaillan, A. *React. Funct. Polym.* 2013, 73, 859–875.

(3) Meouche, W.; Branger, C.; Beurroies, I.; Denoyel, R.; Margaillan, A. *Macromol. Rapid Commun.* 2012, 33, 928–932.

(4) Branger, C.; Brisset, H.; Udomsap, D. *Int. Pat.* 2013, PCT/IB2013/061196.

CM-11-325

Membranes polymères catalytiques: Influence de la structure du matériau sur l'incorporation de nanoparticules métalliques

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-325

J.F. Lahitte, J.C. Remigy, Y. Gu, C. Emin.

Laboratoire de Génie Chimique - Toulouse (France).

Les membranes polymères, utilisées traditionnellement en séparation (dialyse, traitement de l'eau) peuvent servir de support à des réactions catalytiques. En concevant des membranes catalytiques utilisées en filtration et en mettant en œuvre une réaction rapide, il est possible d'obtenir une conversion élevée. La réaction et la purification du milieu est ainsi assurée. Nous avons montré que le confinement et l'immobilisation de nanoparticules métalliques (taille de l'ordre de 3-4 nm) dans un gel chimique de polymère greffé à la surface de la membrane permet d'accroître les cinétiques d'un facteur 30000, par rapport à un réacteur agité, avec des taux de conversion proches de 100 % pour des temps de séjours de l'ordre de 1 à 10 s. Nous avons développé une stratégie de fonctionnalisation de membranes polymères afin de permettre la synthèse et le maintien des NPM sur ce support. Cette fonctionnalisation est réalisée par polymérisation radicalaire photo-amorcée. Ce procédé nous a permis d'élaborer des membranes (fibres creuses ou membranes planes) possédant des propriétés diverses (perméabilité, porosité, capacité d'échange,...) selon le monomère, le réticulant et l'énergie d'irradiation employés. La fonctionnalisation a été réalisée avec succès pour des monomères chargés négativement ou positivement. Nous avons alors pu incorporer ou synthétiser in situ (réduction de sels par voies humide ou gazeuse) des NPM~(Pd, Au) de faible diamètre (4 nm), dispersées de manière homogène, sans agrégation et maintenues dans la membrane lors du procédé de filtration (figure 1). Il apparaît que la structure même du gel, allant du polymère ramifié jusqu'au réseau réticulé influence la quantité de nanoparticules incorporée et l'activité catalytique.

Figure 1. Nanoparticules de Pd incorporées dans une couche de poly(acide acrylique) greffée à la surface d'une fibre creuse en Polyethersulfone

AF-11-335

Synthèse de Matériaux Composites ZSM-5/MCM-41, application dans la réaction de benzoylation de l'anisole

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-335

B. Boukoussa, R. Hamacha, A. Bengueddach.

Laboratoire de chimie des matériaux, BP 1524 Oran El-Mnaoeur - Oran (Algérie).

Depuis leur découverte en 1992 par les chercheurs de la compagnie Mobil Oil, les matériaux mésoporeux n'ont pas cessé de susciter l'intérêt et la curiosité des chercheurs. Ainsi des centaines de publications par année ont concerné la synthèse, la fonctionnalisation et l'application en catalyse et en adsorption de ces solides. Le potentiel d'utilisation des matériaux mésoporeux qui contiennent l'aluminium comme catalyseurs acides est très important cependant le caractère amorphe des parois réduit leur utilisation extensive. Pour palier à cet inconvénient, une méthode récente se base sur la zéolitisation des parois des corps mésoporeux [1-3] c'est-à-dire la cristallisation des parois de matériaux mésoporeux. De récents travaux effectués au laboratoire, mais aussi des exemples tirés de la littérature, ont montré que les zéolithes et les matériaux composites présentent une activité intéressante dans la catalyse hétérogène. Toutes ces qualités, résistance mécanique, résistance thermique et à l'oxydation, neutralité chimique, peuvent être couplées de manière synergique avec les avantages que peuvent apporter les zéolithes et les matériaux composites dans les processus industriels.

Notre travail s'intègre dans ce cadre-là. Ainsi nos objectifs se divisent en deux grandes parties bien distinctes qui sont : Premièrement la synthèse des matériaux composites ZSM-5/MCM-41 par la dissolution de la zéolithe ZSM-5, les matériaux obtenus ont été caractérisés par différentes techniques : diffraction de rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage et transmission (MEB & MET), l'infrarouge FTIR et porosimétrie par adsorption d'azote (BET), la deuxième partie consiste sur l'évaluation catalytique de ces matériaux dans la réaction d'acylation de l'anisole.

Mot clés : MCM-41, composite materials, micro/mesoporous materials, acylation of anisole.

[1] P. Prokesova, S. Mintova, J. Cejka, T. Bein, Materials Science and Engineering C 23 (2003) 1001–1005

[2] Y, Xia, R, Mokaya, J. Mater. Chem. , 2004, 14, 863-870

[3] Y, Xia,R,Mokaya, J. Mater. Chem. , 2004, 14 ,3427-3435.

CM-11-336

Contribution des systèmes à base de tensioactifs fluorés à une meilleure compréhension du mécanisme de formation des matériaux mésoporeux organisés

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-336

M.J. Stébé¹, J.L. Blin¹, N. Canilho¹, A. May-Masnou², M. Impéror-Clerc³, J. Schmitt³.

¹CNRS/Université de Lorraine - Nancy (France), ²Université Barcelona - Barcelone (Espagne), ³Université Paris Sud/CNRS - Orsay (France).

Pour mieux comprendre le mécanisme de formation des mésophases hybrides silicatés, des expériences in situ résolues en temps ont été réalisées par RX aux petits angles avec des systèmes à base de composés fluorés qui par nature fournissent un contraste marqué. Tout d'abord, deux tensioactifs fluorés qui forment des micelles dans l'eau ont été investis et les différentes étapes de la synthèse de la mésophase hybride ont été suivies. Dans les 2 cas une mésophase hybride hexagonale apparaît et comme attendu, en relation avec la cinétique d'hydrolyse et de condensation de la silice, le temps au bout duquel la précipitation est obtenue dépend du pH. Tandis que les pics de Bragg apparaissent au bout d'une dizaine de min à pH2, il faut attendre plus d'une heure à pH7. L'exploitation de l'ensemble des données montrent qu'à partir des micelles sphériques de $C_8F_{17}C_2H_4(OC_2H_4)_9OH$, les murs de la mésophase 2D-hexagonale hybride sont plus épais qu'à partir des micelles de type "worm like" de $C_7F_{15}C_2H_4(OC_2H_4)_8OH$. En conséquence, des matériaux mésoporeux très bien organisés sont obtenus lorsque la charpente est solide et au contraire, le matériau mésoporeux n'est pas structuré si l'épaisseur des murs de silice de la mésophase est réduite. Ensuite, la formation de matériaux à 2 tailles de pores, synthétisés à partir de solutions micellaires mixtes à base du copolymère à blocs (P123) et du $C_8F_{17}C_2H_4(OC_2H_4)_9OH$, a été examinée. Les résultats attestent que la bimodalité est atteinte à condition que la silice soit mise en présence de 2 types de micelles et pour cela la solution mixte doit être riche en micelles fluorées. On peut ajouter que les 2 réseaux de mésophase hybride apparaissent simultanément quelles que soient les conditions de synthèse.

CM-11-344

Profil de concentration de l'additif PVP dans une membrane fibre creuse d'Ultrafiltration en PVdF analysée par spectroscopie RAMAN

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-344

E. Dufour, S. Gassara, A. Deratani.

Institut Européen des Membranes - Montpellier (France).

La poly(vinylpyrrolidone) (PVP) est un additif classiquement utilisé pour conférer un caractère hydrophile aux membranes commerciales fibres creuses d'Ultrafiltration à base de polyvinylidene fluoride (PVdF)¹. L'hydrophilie de surface des membranes est considérée comme essentielle pour ses performances en termes de perméabilité (traitement d'eau) et de colmatage par les biomolécules présentes dans les eaux naturelles ou les molécules hydrophobes dans les effluents. La détermination de la présence et la répartition de la PVP au sein de la fibre depuis son élaboration par procédé d'inversion de phase induite par immersion dans un bain de coagulation (LIPS) et au cours du vieillissement sous l'influence des lavages chimiques successifs, est donc une question cruciale pour évaluer l'efficacité du procédé de préparation des membranes et la durée du traitement hydrophile dans le temps. Une étude récente² a montré par des mesures d'ATR-FTIR qu'un profil de l'additif PVP pouvait être obtenu par abrasions successives sur l'épaisseur d'une membrane sèche en poly(éther sulfone) (PES), neuve et vieillie.

Le fait de sécher une membrane peut conduire à un effondrement de la structure poreuse et perturber le profil de concentration de l'additif au sein de la fibre. Notre approche a consisté à étudier la répartition de la PVP in-situ à partir de fibres humides en utilisant la **spectroscopie confocale RAMAN**. Cette technique est peu sensible à la présence d'eau et le volume d'analyse est de quelques μm^3 . La procédure mise au point nous a permis de déterminer le profil de concentration de la PVP avec une grande précision sur toute l'épaisseur de fibres creuses PVdF commerciales neuves dans l'eau. Plusieurs types de répartition de la PVP peuvent être observés suivant les conditions expérimentales appliquées lors de la fabrication.

Références:

1. C. Xu, W. Huang, X. Lu, D. Yan, S. Chen, H. Huang, *Radiat. Phys. Chem.* **81** **2012**, 1763-1769.
2. B. Pellegrin, R. Prulho, A. Rivaton, S. Thérias, J-L. Gardette, E. Gaudichet-Maurin, C. Causserand, *J. Membr. Sci.* **447** **2013**, 287-296.

CM-11-348

Removal of antibiotic from aqueous solutions by date pits activated carbons

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-348

M. Belhachemi ¹, F. Addoun ².

¹Université de Béchar - Béchar (Algérie), ²Université de Bab Ezzouar - Alger (Algérie).

~~The objective of this study is to test the effectiveness of activated carbons prepared from date pits to remove the amoxicillin antibiotic from waters, determining the role of chemical and textural properties and the influence of different operational variables on the adsorption process.

Activated carbons were prepared from date pits by physical activation using CO₂. The samples are referred as AC1 and AC2 which correspond to burn off of 36 and 50% respectively. The textural characterization of the prepared activated carbons was obtained by N₂ and CO₂ adsorption at -196°C and 0°C, respectively. Kinetics and isotherms experiments were carried out in order to determine the equilibrium time and adsorption capacity of the activated carbons.

In the adsorption of amoxicillin onto activated carbons, the physisorption and chemisorption play important role. Physisorption occurs due to the small size of amoxicillin molecules which favors its penetration onto the highly developed microporosity structure of the activated carbon. The results show that the texture surface properties is the major determinant of adsorption capacity. The adsorption of amoxicillin on activated carbons is monolayer coverage at constant temperature and this uptake is favored at low pH solution values. Finally, date pits activated carbons show high adsorption capacity of 534 mg/g for sample AC2, calculated from the Langmuir isotherm model.

CM-11-350

Stockage de l'énergie mécanique par des matériaux hybrides poreux de types "Metal Organic Frameworks"

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-350

Z. Boudene ¹, P.G. Yot ¹, G. Maurin ¹, L. Vanduyfhuys ², T. Verstraelen ², V. Van Speybroeck ², Q. Ma ³, Q. Yang ³, C. Zhong ³, P. Fabry ⁴, T. Devic ⁴, C. Serre ⁴.

¹Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France), ²Ghent University - Ghent (Belgique), ³Beijing University of Chemical Technology - Beijing (Chine), ⁴Institut Lavoisier - Versailles (France).

Les matériaux hybrides poreux de types MOF (Metal Organic Frameworks) de la famille MIL-53(M) (avec M=Al, Cr, Ga...) et MIL-47(V) (MIL pour Matériaux de l'Institut Lavoisier) peuvent être considérés comme des solides potentiellement très prometteurs pour le stockage de l'énergie mécanique surpassant les systèmes envisagés jusqu'à présent à base de silices mésoporeuses [1]. En effet La présence d'une transition structurale dans ces solides entre une forme dite ouverte « Large pore form (LP) » et une forme plus fermée « Close pore form (CP) » qui met en jeu des variations de volume de l'ordre de 35% est induite par une pression externe appliquée modérée [2, 3] et permet d'atteindre des énergies de l'ordre de 30 J.g⁻¹. Les travaux effectués sur ces solides ont montré que la nature (i) du centre métallique MIL-53(M) / MIL-47(V), (ii) de la fonction greffée sur la partie organique MIL-53(M)_X / MIL-47(V)_X, avec X = -CF₃, -Br, -CH₃.) et (iii) de la molécule confinée polaire/apolaire dans leurs pores, permet de moduler la transition structurale et l'énergie associée à la transition de phases lors d'un cycle de compression décompression. En outre ces solides présentent selon les cas des transitions (i) réversibles avec la présence d'un cycle d'hystérèse ou (ii) irréversibles. Cette observation suggère que deux types d'applications potentielles sont envisageables pour l'utilisation de ces matériaux comme nano-ressorts et nano-amortisseurs.

Le comportement de ces matériaux est étudié pas des techniques expérimentales telles que la porosimétrie au mercure, la diffraction des rayons X sur poudre ou encore la diffusion Raman. Ces techniques sont couplées à des simulations de Dynamique Moléculaire dans l'ensemble NsT basées sur des champs de force ab-initio paramétrés pour comprendre les phénomènes observés et cibler les matériaux les plus prometteurs pour les applications envisagées.

[1] V. Eroshenko *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, (2001) **123** 8129.

[2] P. Yot *et al.*, *Chem. Sci.*, (2012) **3** 1100.

[3] A. Ghoufi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, (2012) **16** 13289.

AF-11-353

Contribution à la décoloration des eaux par des argiles naturelles

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-353

M. Belhachemi.

Université de Béchar - Béchar (Algérie).

~~Ce travail a étudié l'utilisation potentielle des argiles comme adsorbants pour l'élimination des colorants dans les eaux usées. L'adsorption de vert de malachite sur l'argile de la région de Béchar (sud de l'Algérie) a été étudiée en batch et sur colonne. Les effets de la concentration du colorant, du pH et de la température ont été expérimentalement étudiés pour évaluer la capacité d'adsorption, la cinétique et les équilibres d'adsorption. Les résultats expérimentaux ont montré que le maximum d'adsorption a eu lieu à un pH basique et à une concentration élevée du colorant. Le processus d'adsorption du colorant obéit à la cinétique du deuxième ordre. Les études thermodynamiques ont montré que l'adsorption du vert de malachite sur l'argile étudiée est exothermique et spontanée. La capacité d'adsorption maximale du VM calculée à partir du modèle de l'isotherme de Sips est 866mg/g. Enfin, les résultats indiquent que cette argile locale pourrait être utilisée comme un alternatif matériau à faible coût pour l'élimination de colorant cationique des eaux usées industrielles.

CM-11-356

Matériaux hybrides bioorganiques-inorganiques mesostructurés. Une approche bottom-up

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-356

A. Mehdi ¹, S. Jebors ¹, G. Subra ², J. Martinez ².

¹ICGM, CMOS, UM2 - Montpellier (France), ²IBMM, UM1 - Montpellier (France).

Depuis la découverte de matériaux mesoporeux siliciques,[i] leur fonctionnalisation n'a pas cessé d'attirer l'attention de nombreux scientifiques.[ii] Cependant, l'introduction de groupements fonctionnels à base d'aminoacides reste très limitée.[iii] En effet, l'élaboration de tels matériaux nécessite une modification de la matrice avant l'introduction du groupement peptidique.[iv] Cette méthode fait appel à des traitements de surface, de chimie chemoselectives ou des techniques de ligation qui sont souvent assez laborieuses à mettre en œuvre.

Dans ce contexte, nous avons conçu une nouvelle famille de matériaux hybrides bio-organiques-inorganiques reposant sur l'utilisation des briques de construction «hybrides» à base de peptides silylés.[v] Cette approche bottom-up permet l'introduction de tout type de peptide dans le matériau, en lui apportant différentes propriétés biologiques, structurales ou physico-chimiques. Ces briques hybrides peuvent être introduites dans des matrices siliciques mesoporeuses, soit par greffage[vi] soit synthèse directe.[vii]

Dans cette présentation, plusieurs exemples de matériaux bio-fonctionnels doués des propriétés (catalyse, antibactérien, imagerie...) seront exposés.

[i] Kresge et al, Nature, 1992, 359, 710.

[ii] Mehdi et al, Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 563.

[iii] Lunn et al, Chem. Commun., 2010, 2926.

[iv] Porta et al, Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 9982

[v] Martinez et al, 2013, WO 2013190148 A1 20131227.

[vi] Jebors et al, J. Mater. Chem. B, 2013, 23, 2921.

[vii] Jebors et al., J. Mater. Chem. B, 2013, 23, 6510.

CM-11-367

Mousses particulières

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-367

B. Haffner, Y. Khidas, O. Pitois.

NAVIER - Champs-Sur-Marne (France).

Nous nous intéressons aux systèmes issus du moussage de suspensions granulaires qui constituent un modèle des matériaux de construction moussés. Pour cette classe de matériaux, l'enjeu est d'accroître autant que possible la proportion d'air incorporé, de manière à leur conférer de véritables propriétés d'isolation thermique. D'apparence simple, cette démarche se heurte actuellement à plusieurs défis scientifiques majeurs liés à la stabilité mécanique du système avant et après sa solidification.

Concernant l'état non-solidifié, nous présentons les résultats d'une étude expérimentale des phénomènes de ségrégation dans un système modèle, réalisé selon une méthode de génération permettant de contrôler la taille des bulles, celle des particules, la fraction d'air et la fraction volumique des particules dans la suspension interstitielle. Le résultat principal est

l'identification du paramètre de contrôle (λ) de la cinétique de ségrégation. λ est formé à partir de la taille des particules et celle qui définit les zones de constriction dans le réseau

interstitiel. Ainsi, pour une fraction en particule fixée, l'augmentation de λ fait apparaître

successivement quatre régimes. (i) $\lambda < 1$: l'écoulement de la suspension interstitielle est bien décrit en termes de viscosité effective μ_{eff} . Nous mettons en évidence et nous modélisons

la dépendance de μ_{eff} avec λ sur toute la gamme de fraction particulaire, jusqu'au jamming de la suspension (et le blocage de la ségrégation) survenant à des fractions critiques

étonnemment faibles. (ii) $1 \leq \lambda \leq 1,5$: les particules sont progressivement capturées par les constriction du réseau ce qui engendre une chute de la vitesse de ségrégation. (iii)

$1,5 \leq \lambda \leq 2$: toutes les particules sont piégées dans le réseau et ralentissent efficacement l'écoulement du liquide interstitiel. Hormis pour les fractions particulaires élevées (jamming), ce régime correspond à la configuration optimale pour réduire la vitesse de ségrégation.

(iv) $\lambda > 2$: la vitesse de ségrégation augmente avec λ vers une valeur asymptotique bien

déterminée. Ce dernier régime correspond à une transition d'échelle de taille entre les particules et les éléments structurants du réseau interstitiel.

Concernant l'état solidifié, nous avons mesuré l'évolution du module élastique de mousses solides dont la phase interstitielle est un polymère mou chargé de sphères dures. Nous observons le régime (iv) identifié pour la ségrégation et révélons l'importance du paramètre



pour ces systèmes.

CM-11-369

Etude de la préparation de microsphères mésoporeuses de TiO₂ en milieu CO₂ supercritique pour le traitement des effluents liquides contaminés

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-369

A. Hertz ¹, M. Duchateau ¹, Y. Barré ¹, A. Grandjean ¹, A. Julbe ².

¹CEA, DEN, Marcoule, F-30207 Bagnols-sur-Ceze, France, ²Institut Européen des Membranes, UMR 5635 CNRS-UM2-ENSCM, Université Montpellier 2, CC047, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France.

L'industrie nucléaire publique et militaire génère une quantité importante d'effluents liquides radioactifs qu'il faut traiter avant leur rejet dans l'environnement. Les composés inorganiques sont de bons candidats pour la décontamination d'une grande variété d'effluents aqueux radioactifs par des mécanismes de sorption. En raison de ses propriétés de surfaces intéressantes, le dioxyde de titane (TiO₂) est un sorbant efficace pour une grande variété d'ions radioactifs comme le thorium, le sélénium, le strontium et le cobalt. Une diminution de la taille des cristallites à l'échelle nanométrique permet d'augmenter la surface spécifique du TiO₂ et donc sa capacité de sorption, à masse équivalente. Une texture de poudre mésoporeuse est également bénéfique pour ces applications en décontamination car l'accès aux sites de sorption et le contact entre la phase liquide et le sorbant sont améliorés.

La mise en œuvre de nouvelles méthodes permettant la synthèse de matériaux, mésoporeux et nanostructurés, est par conséquent l'un des points clefs dans le développement des procédés de décontamination par sorption. Le CO₂ supercritique (SC) a montré plusieurs avantages pour la synthèse de divers matériaux nanostructurés inorganiques (nanopoudres, dépôts de films minces...). Une méthode de synthèse a donc été récemment mise au point pour la préparation de microsphère mésoporeuse de TiO₂ en milieu CO₂ SC. Cette technique est basée sur la décomposition thermique de l'isopropoxyde de titane dans un mélange de CO₂ SC et d'isopropanol à 30 MPa, dans des conditions acides. Les propriétés texturales et surfaciques des matériaux peuvent être contrôlées en faisant varier la température de synthèse. Les particules formées sont sphériques, et sont constituées de cristallites agrégées dont la taille est comprise entre 4 et 18 nm. Les poudres sont mésoporeuses, avec des surfaces spécifiques

élevées comprises entre 90 et 280 m²/g en fonction de la température d'élaboration. Des essais d'extraction de strontium ont montrés que les microsphères de TiO₂ ainsi préparées sont efficaces pour la sorption du Sr²⁺ à pH basique, milieu dans lequel la décontamination sur support solide est contraignante. Les propriétés chimiques et physiques de ces microsphère influencent fortement leurs performances de sorption : la capacité de sorption maximale a été obtenue pour la poudre préparée à la plus faible température (ex : 66mg de Sr / g de sorbant).

CM-11-373

Synthèse, caractérisations et tests photocatalytiques dans le visible d'un matériau nanocomposite Ag₂CO₃/Palygorskite

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-373

O. Lakbita ¹, F. Maury ¹, B. Rhouta ², M. Amjoud ², F. Senocq ¹.

¹CIRIMAT-INP - Toulouse (France), ²Université de Marrakech - Marrakech (Maroc).

Synthèse, caractérisations et tests photocatalytiques dans le visible d'un matériau nanocomposite Ag₂CO₃/Palygorskite

LAKBITA O.^{1,2}, RHOUTA B.¹, MAURY F.², AMJLOUD M ¹, SENOCQ F.²

1: Laboratoire de Matière Condensée et Nanostructures (LMCN), Faculté des Sciences et Techniques Guéliz,

Université Cadi Ayyad, BP 549, Marrakech, Maroc.

2: CIRIMAT, CNRS-UPS-INP, ENSIACET, 4, Allée Emile Monso, BP 44362, 31030 Toulouse Cedex 04, France.

omar.lakbita@ensiacet.fr

Un nouveau matériau photocatalyseur hautement actif dans le visible à base d'un composé semi-conducteur: Ag₂CO₃ immobilisé sur des fibres du minéral argileux: la palygorskite (Pal) a été préparé en une seule étape par une réaction de précipitation entre Na₂CO₃ et AgNO₃. La palygorskite, utilisée dans cette étude, a été isolée après purification d'une argile naturelle échantillonnée dans la région du Haut Atlas au sud de la ville de Marrakech.

Les nanocomposites Ag_2CO_3 -Pal obtenus ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET) couplées à l'analyse EDX.

Les activités photocatalytiques des différents échantillons préparés ont été évaluées vis-à-vis de l'élimination d'un colorant anionique modèle: l'orange G (OG), utilisé dans l'industrie textile, sous la lumière visible en utilisant une lampe 52 W avec un filtre UV (>420 nm).

Les analyses DRX ont montré que l'utilisation de palygorskite comme support, favorise la formation concomitante de proportions équivalentes des phases cristallines hexagonale et monoclinique d' Ag_2CO_3 . En revanche, le composé Ag_2CO_3 , synthétisé seul en absence d'ajout de la palygorskite, cristallise exclusivement sous forme de phase monoclinique. Cette phase est connue être la plus stable dans les conditions de synthèse douce utilisée.

Le matériau développé Ag_2CO_3 /Pal manifeste une activité photocatalytique nettement plus élevée que celle de Ag_2CO_3 . Cette performance peut être imputable à la grande surface spécifique de la palygorskite, au faible gap d'énergie de Ag_2CO_3 , à la taille et la distribution uniforme des nanoparticules d' Ag_2CO_3 sur les fibres de la palygorskite.

CM-11-383

Nouveaux contacteurs photocatalytiques par dépôt PECVD de couches minces de TiO₂ à la surface de supports macroporeux

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-383

Z. Ming, V. Autes, J. Zhao, F. Li, S. Roualdes, A. Ayrat.

IEM, UM2 - Montpellier (France).

L'utilisation de la photocatalyse comme technique avancée d'oxydation pour le traitement des eaux usées suscite un intérêt croissant. Dans la plupart des études de faisabilité, les réacteurs photocatalytiques sont basés sur des boucles de circulation dans lesquelles des particules photocatalytiques, généralement en dioxyde de titane, sont mises en suspension avec la solution à traiter. Ceci pose différents problèmes comme la nécessité de séparation entre la solution et les particules à l'issue du traitement, l'attrition progressive des particules ou encore l'abrasion progressive des surfaces en contact avec la suspension. Une autre approche consiste à utiliser des supports poreux comme contacteurs photocatalytiques et, pour certaines configurations de réacteur, à permettre un couplage direct sur le support poreux photoactif des opérations de photocatalyse et de filtration membranaire.

Dans cette étude, nous avons étudié la fonctionnalisation de surface de supports plans céramiques macroporeux par dépôt d'une couche de TiO₂ par PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) à la surface des grains, sur l'une des deux faces du support. La PECVD permet en effet d'obtenir, à basse température, des couches nanostructurées très fines et très adhérentes sur tout type de support. A partir de précurseur tétraisopropoxyde de titane, des films nanostructurés de TiO₂ sous sa forme anatase ont ainsi été obtenus par dépôt à 150 °C, suivi d'un post-traitement thermique de cristallisation à 300 °C.

La communication proposée permettra de détailler la démarche suivie pour l'optimisation des conditions de dépôt et de discuter les résultats des caractérisations structurales et microstructurales des couches de TiO₂. Les performances très prometteuses observées lors de tests fonctionnels réalisés avec un réacteur photocatalytique à membrane utilisant ce nouveau type de contacteur seront également présentées.

CM-11-401

Préparation de nouvelles membranes nano-composites à base de céramique et d'alkoxysilanes

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-401

M. Drobek ¹, A. Ayrat ¹, C. Loubat ², C. Charmette ¹, J. Motuzas ¹, E. Louradour ³, A. Julbe ¹.

¹Institut Européen des Membranes, ENSCM-UM2-CNRS UMR5635, Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ²Specific Polymers - Clapiers (France), ³Céramiques Techniques et Industrielles - Salindres (France).

Au cours des deux dernières décennies, de nombreux efforts de recherche ont été consacrés à l'amélioration des performances des membranes céramiques pour la séparation de gaz (flux et sélectivité). L'un des axes privilégiés concerne le développement de membranes nano-composites intégrant des espèces organiques ou hybrides au sein des matrices céramiques peu sélectives. Pour chacune des options considérées, la robustesse du protocole de synthèse, l'optimisation du design, de la formulation et de la microstructure des membranes sur des supports industriels sont des verrous à considérer en parallèle des aspects purement économiques pour le développement de ces membranes à grande échelle.

Ce travail décrit un nouveau concept de préparation de membranes composites de séparation de gaz, basé sur la polycondensation contrôlée d'alkoxysilanes fonctionnels au sein des pores d'une matrice mésoporeuse en céramique [1]. Cette approche novatrice vise la fabrication de membranes nanocomposites ultrafines, permettant un bon compromis entre perméabilité, sélectivité et résistance thermomécanique. En comparaison avec une simple infiltration des oligomères, le protocole de synthèse développé permet de contrôler la zone de formation du matériau membranaire par ajustement de la taille de chaînes d'alkoxysilanes fonctionnels en fonction de la taille des pores. La polycondensation in-situ des alkoxysilanes permet de les bloquer à l'intérieur des pores de la couche mésoporeuse, en évitant la formation d'une couche épaisse et continue en surface. La perméabilité de ces membranes composites peut être modulée par l'épaisseur de la couche mésoporeuse en céramique, la taille de ses pores et la longueur des chaînes d'alkoxysilanes spécifiquement fonctionnalisées.

Les membranes composites préparées possèdent une bonne stabilité thermomécanique et présentent une perméance au CO₂ d'environ 10⁻⁸ mol/(m².s.Pa) à 25°C et 4 bars de pression

transmembranaire. Le transport thermiquement activé mesuré pour l'hélium à 150°C permet d'atteindre des sélectivités He/CO₂ élevées tant pour gaz purs que pour les mélanges.

Références :

1. M. Drobek, A. Ayrat; A. Julbe, C. Charmette, J. Motuzas, C. Loubat, E. Louradour, N. Del Bianco, Composite membranes, the preparation method and uses thereof, PCT Int. Appl. (2014), WO 2014016524 A1 20140130.

AF-11-409

Evaluation d'un nouveau procédé de dépôt de membranes composites polymères/zéolithes par compression en milieu CO₂ supercritique

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-409

M. Drobek ¹, J. Motuzas ¹, V. Durand ², M. Duchateau ², C. Charmette ¹, A. Hertz ², C. Loubat ³, A. Julbe ¹.

¹Institut Européen des Membranes, ENSCM-UM2-CNRS UMR5635, Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ²CEA, DEN, Marcoule - Bagnols-Sur-Cèze (France), ³Specific Polymers - Clapiers (France).

Pour améliorer les performances des membranes zéolithes MFI pour la séparation de gaz, de nombreuses stratégies de modification post-synthèse ont été considérées dans la littérature pour notamment i) diminuer la taille des canaux intracristaux et/ou ii) limiter le nombre et la taille des défauts intercristaux. Dans ce travail, les membranes zéolithes MFI (silicalite-1, S-1) sont utilisées comme supports filtrants pour y déposer/compresser des couches ultraminces d'oligomères fonctionnels. L'originalité de cette stratégie repose sur la dissolution de petites quantités d'alkoxysilanes fluorés dans du CO₂ supercritique (scCO₂), qui sont ensuite transportés et déposés par filtration (sous pression élevée) à travers la membrane zéolithe MFI S-1. Pendant le dépôt, les oligomères sont comprimés sur la surface et/ou éventuellement forcés dans les défauts intercristaux de la couche zéolithe.

Les performances de ce nouveau type de membrane composite polymère/zéolithe ont été évaluées en perméation de gaz purs et pour la séparation de mélanges de gaz. Les meilleures performances ont été obtenues en utilisant des oligomères à courtes chaînes (~1,2 à 2 nm; ~300 à 600 g.mol⁻¹), qui forment préférentiellement un réseau compact interpénétré pendant le processus de dépôt à $\Delta P = 6$ MPa et 50°C. Des perméabilités élevées ont été obtenues à 25°C ($\alpha^* \text{ He/N}_2 = 85\text{-}135$ et $\alpha^* \text{ CO}_2/\text{N}_2 = 50\text{-}80$ avec une perméance de CO₂ dans la gamme de 1 à $2,7 \cdot 10^{-8}$ mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹). Pour les mélanges, les facteurs de séparation atteignent des valeurs de 49 et 18 pour les couples H₂/N₂ et CO₂/N₂ respectivement.

Références:

1. M. Drobek, J. Motuzas, V. Durand, M. Duchateau, C. Charmette, A. Hertz, C. Loubat, A. Julbe, Evaluation of a new supercritical CO₂-assisted deposition method for preparing gas selective polymer/zeolite composite membranes, *Journal of Membrane Science*, 429 (2013) 428-435.

AF-11-412

Méthode de synthèse robuste de membranes zéolithes MFI et prédiction de leurs performance pour la séparation éthanol/eau par pervaporation

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-412

M. Drobek ¹, J. Motuzas ¹, R.A. Terstra ², A. Julbe ¹.

¹Institut Européen des Membranes, ENSCM-UM2-CNRS UMR5635, Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ²Hyflux CEPAration Technologies (Europe) - Helmond (Pays-bas).

Dans ce travail, un protocole robuste a été mis au point pour la synthèse à grande échelle de membranes zéolithes MFI (silicalite-1) sur des supports céramiques industriels. La méthode est basée sur la synthèse hydrothermale de nano-germes de zéolithe par chauffage micro-ondes, leur dépôt sur le support, suivi par la croissance secondaire assistée par chauffage classique. Les performances des membranes MFI ont été validées pour l'extraction d'éthanol dans l'eau par pervaporation.

Une variété de supports commerciaux tubulaires en céramique fournis par Pall-Exekia, Inocermic, CTI, Atech, ainsi que des modules multi-capillaires produits par Hyflux CEPAration Technologies, ont été testés afin de valider la robustesse du protocole de synthèse. Une attention particulière a également été portée à la diminution des coûts de synthèse (quantité de produits chimiques, nombre d'étapes de synthèse, recyclage) ainsi que des coûts du contrôle de qualité (méthodes simples de contrôle de l'homogénéité des membranes et de la reproductibilité de leurs performances).

La formation de membranes homogènes (observée par FESEM) a été confirmée sur tous les types de supports, y compris sur les tubulaires mono ou multi-canaux et sur les assemblages multi-capillaires (20 cm de long). Afin d'optimiser les synthèses et de les valider sur ces supports industriels, une méthode simple et rapide a dû être développée pour prédire les performances des membranes pour l'extraction de l'éthanol dans l'eau. L'objectif était d'éviter, pendant cette étape de screening, la mise en œuvre de protocoles complexes et coûteux nécessitant une analyse de mélanges à l'échelle semi-industrielle. Dans ce cadre, une corrélation originale a été mise en évidence entre la sélectivité des membranes en perméance des gaz purs N₂ et SF₆ et le facteur de séparation éthanol/eau en pervaporation. Ainsi, les

performances des membranes de silicalite-1 (S-1) pour la séparation de mélanges éthanol/eau s'avèrent être directement prévisibles à partir de valeurs de permselectivités idéales $a^*(N_2/SF_6)$: par exemple un facteur de séparation éthanol/eau d'environ 60 (avec un flux d'éthanol de $\sim 1,1 \text{ kg.m}^{-2}\text{s}^{-1}$) est typiquement attendu pour une permselectivité $a^*(N_2/SF_6)$ supérieure à 100. La courbe de corrélation empirique a ainsi permis d'optimiser à moindre coût les conditions de synthèse pour l'obtention de modules industriels intégrant des membranes organophiles performantes pour l'extraction d'éthanol.

CM-11-428

Consolidation de sable par une solution de silicate alcalin : étude des phénomènes de consolidation.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-428

L. Vidal ¹, E. Joussein ², J. Absi ³, J.L. Gelet ⁴, S. Rossignol ⁵.

¹SPCTS-GEMH - Limoges (France), ²GRESE - Limoges (France), ³GEMH - Limoges (France), ⁴MERSEN - Saint Bonnet-De-Mure (France), ⁵SPCTS - Limoges (France).

La problématique de ce travail est l'étude de la consolidation du sable par une solution de silicate alcalin et la compréhension des paramètres de prise du liant. Une des applications potentielles est en relation avec la protection électrique. En effet, l'industrie des fusibles est en constante amélioration afin de diminuer les coûts et l'impact environnemental. Dans ce contexte, l'agglomération de sable avec une solution de silicate alcalin représente une excellente alternative. La consolidation de sable aggloméré et des matériaux géopolymères implique la présence de réactions de polycondensation. Ces mécanismes sont difficiles à identifier et à contrôler parce qu'ils se produisent dans un système complexe et évolutif en présence de solutions de silicate alcalin, de sable ou de métakaolin. Le comportement de différentes solutions de silicate a été étudié à partir de la variation de la valeur de pH, la variation de la concentration en espèces siliceuses et l'addition de molybdate d'ammonium dans la solution afin de complexer les espèces siliceuses.

Ces expériences ont montré qu'une variation de la valeur du pH et un changement de la concentration en espèces siliceuses conduisent à différentes interactions entre la solution alcaline et le sable ou le métakaolin. De plus, l'addition de molybdate d'ammonium dans ces solutions entraîne le remplacement des liaisons Si-O-M (M = Al ou Si) par des liaisons Si-O-Mo ainsi que la formation d'oligomères.

AF-11-437

Eponges absorbantes pour la dépollution du pétrole et des huiles lourdes

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-437

A. Stolz ¹, L. Reinert ², F. Balima ³, S. Le Floch ³, A. San-Miguel ³, L. Duclaux ².

¹Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS / Univ. Savoie, LCME - 69622 Villeurbanne Cedex / F-73000 Chambéry (France), ²Univ. Savoie, LCME - F-73000 Chambéry (France), ³Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS - 69622 Villeurbanne Cedex (France).

Le but de ce travail est de mettre au point un matériau éponge recouvert de nanotube de carbone (CNT), capable d'absorber de façon sélective des polluants (pétrole ou huiles lourdes mélangés à des solutions aqueuses), grâce à ses caractéristiques hydrophobes, réutilisable de façon continue, et permettant la récupération du polluant par compression-décompression, grâce à des propriétés d'élasticité.

Des CNT multi-parois bruts ou fonctionnalisés ont été fixés à une éponge cellulosique commerciale de manière mécanique par traitement sous ultrasons et/ou par greffage chimique. La fonctionnalisation des CNT a été réalisée par traitement acide (HNO₃ et/ou H₂SO₄, reflux, 2-5h)[i], ce qui a généré des groupes acides carboxyliques de surface. L'impact du traitement acide et des ultrasons sur la physico-chimie des CNT et des composites a été étudié par spectroscopie infra-rouge et Raman. Par traitement aux ultrasons (40 kHz) d'éponges plongées dans des suspensions aqueuses de CNT, un ancrage de ces derniers jusqu'au cœur de l'éponge a été observé. Les CNT fonctionnalisés ont pénétré de manière plus importante que les CNT bruts. Le greffage chimique a été réalisé par estérification entre l'éponge et des CNT, en présence de deux catalyseurs différents : l'acide sulfurique et l'acide para toluène sulfonique (APTS). L'utilisation d'APTS a permis une fixation plus efficace que pour un traitement ultrasonore seul, ce qui n'a pas été le cas avec l'acide sulfurique. Le greffage d'une fonction imidazole sur les CNT pré-fonctionnalisés a permis d'améliorer leur pénétration au sein de l'éponge.

Dans un second axe de recherche, les éponges ont été rendues hydrophobes par dépôt de revêtements polymériques en polystyrène (PS) et poly-diméthylsiloxane (PDMS). Les

polymérisations ont également été réalisées en présence de CNT, insérés dans le milieu réactionnel. Dans le cas du PS, une polymérisation en émulsion du styrène, par amorçage thermique a été réalisée directement sur la cellulose. Le revêtement en PDMS a été obtenu par des cycles d'immersion et de séchage de l'éponge dans des solutions de PDMS, puis réticulation à 120°C. Des éponges en PDMS pur ont également été réalisées à partir d'un structurant.

Les capacités d'absorption de pétrole par les différents matériaux élaborés ont été étudiées.

[i] C.-Y. Hong et al., *Polymer*, 47, 4300-4309, (2006)

CM-11-441

TRANSPORT PROPERTIES IN BIPOROUS MEDIA: SIMULATION BY A MULTIPLE UPSCALING APPROACH

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-441

H.B. Ly ¹, V. Monchiet ¹, D. Grande ².

¹Laboratoire de Modélisation et de Simulation Multi-Echelle, UMR 8208 CNRS-Université Paris-Est Marne-la-Vallée, 5, Boulevard Descartes - 77454 Marne-La-Vallée Cedex 2 (France), ²Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS-Université Paris-Est Créteil, 2, rue Henri Dunant - 94320 Thiais (France).

Doubly porous materials offer new perspectives for the preparation of sustainable materials. The role of each porosity level is associated with different transfer processes. Macropores may allow macromolecules flow through the materials, while a nanoporous network may be dedicated to the passage of smaller molecules, thus acting as a second transport mechanism, or in the case that macropores are totally clogged. The determination of the permeability of porous media is important in several practical problems related to mechanics and civil engineering (biomechanics, filtration). The modeling of flow through doubly porous materials raises a number of questions such as the role of each porosity on the macroscopic permeability, also the optimization of microstructure to specific applications. The development of adapted numerical tools to simulate the fluid flow in multiporous materials then appears to be of key importance.

In this work, we develop a double upscaling approach to compute the permeability of doubly porous materials -designed in our laboratory¹- by employing numerical tools based on the Finite Element Method or more sophisticated approaches based on Fast Fourier Transform which have been recently proposed^{2,3}. Due to the presence of three distinct scales, i.e. nanopores, macropores, and macroscopic scale, the effective permeability is determined by a consecutive double homogenization procedure. At the lower scale (containing the nanopores), the fluid flow through the rigid nanoporous medium is analyzed in order to compute the nanoscopic permeability. The latter is obtained in the framework of periodic homogenization based on the unit cell problem⁴. At the intermediate scale, we solve the problem of fluid flow through the macroporous medium including the nanopores. The associated unit cell problem consists in solving an interface problem between a fluid flow governed by Stokes equations and a flow governed by Darcy equations. This problem is solved by means of finite elements based on the

mixed variational formulation⁵. At the higher scale, the effective permeability is computed and is investigated for different pore morphologies on each porosity level.

References

¹Droumaguet B.L. et al Polymer 2014, 55: 373-379

²Monchiet V. et al. C. R. Mécanique 2009 337-4: 192-197

³Nguyen T.K et al. Eur. J. Mech. B/fluids 2013 37:90-98

⁴Auriault J.L.and Sanchez-Palencia, E. J. Mécanique, 1977, 16:575-603

⁵Arbogast et al. D.S Computational Geosciences. 2007, 11: 207-218

CM-11-465

Rôle de l'humidité sur les propriétés électriques et thermiques des matériaux céramiques poreux

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-465

M. Zouaoui ¹, B. Nait-Ali ¹, N. Glandut ², D. S. Smith ¹, A. Alzina ¹.

¹GEMH - Limoges (France), ²SPCTS - Limoges (France).

Les matériaux céramiques poreux présentent un champ d'application très vaste (capteurs, isolants thermiques, piles à combustible...) et la maîtrise des propriétés électriques et thermiques est primordiale.

Cette étude est focalisée sur le rôle de la teneur en eau sur les propriétés électriques et thermiques. Une zircone stabilisée (à 8% en mole de Y₂O₃) a été choisie en tant que matériau modèle en raison de son caractère inerte vis à vis de l'eau et par ailleurs de nombreuses données sont disponibles dans la littérature.

Des échantillons, réalisés par pressage, crus et traités thermiquement à 1000°C, ont été étudiés. Ils présentent un taux de porosité de 60% et 30% et une surface spécifique de 170m².g⁻¹ et 12m².g⁻¹ respectivement. Les échantillons ont été séchés puis placés dans des enceintes où l'humidité relative est fixée entre 4% et 99%. Après stabilisation de la masse des échantillons la permittivité diélectrique a été mesurée par spectroscopie d'impédance, et la conductivité thermique effective par la méthode flash laser. Les résultats obtenus à température ambiante, montrent une augmentation de la conductivité thermique avec la teneur en eau qui peut-être expliquée par le remplacement d'un volume d'air par un volume d'eau ayant une conductivité thermique supérieure. La permittivité diélectrique augmente avec la teneur en eau. En effet, l'adsorption physique et chimique des molécules d'eau induit une augmentation de la conduction protonique à la surface de l'échantillon. En augmentant l'humidité relative et en traçant les diagrammes de Nyquist, nous remarquons une forte diminution de la résistance du matériau, une transition d'un comportement diélectrique à un comportement conducteur et une apparition d'impédance de Warburg à basses fréquences. Ces différentes transitions et modifications ont lieu à partir de 43% d'humidité relative pour le matériau cru et à 99% pour l'échantillon traité à 1000°C. Les résultats expérimentaux ont été confrontés à des prédictions par des modèles analytiques impliquant des hypothèses géométriques. Cette modélisation permet de mieux comprendre la localisation et l'effet de l'eau dans ces matériaux.

AF-11-466

Ordre et désordre nanoscopiques dans les zéolithes étudiés par RMN ^{14}N

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-466

E. Dib, T. Mineva, P. Gaveau, B. Alonso.

ICGM - Montpellier.

La localisation des défauts et des hétéro-éléments dans les charpentes zéolithiques est un défi important et une étape clef pour la compréhension des mécanismes catalytiques. La RMN est une technique de choix pour atteindre un tel objectif par l'analyse des environnements locaux des noyaux actifs en RMN et présents dans la charpente, tel que le silicium ^{29}Si et l'aluminium ^{27}Al . D'autres approches peuvent être expérimentées. Nous développons ainsi l'utilisation de la RMN de l'azote ^{14}N (spin $I = 1$, 99.6 %) contenu dans les agents structurants de type tétraalkylammonium. Il s'agit là d'un noyau dont les paramètres d'interaction quadripolaire sont très sensibles aux variations locales de géométrie, de charge et de mobilité.[1,2,3]

Récemment, nous avons pu montrer que l'azote ^{14}N peut être effectivement utilisé comme une sonde de l'ordre local dans les zéolithes.[4] Nos études sont centrées sur les zéolithes de type ZSM-5 structurées à l'aide de tétrapropylammonium, en présence de deux agents minéralisateurs (HO^- ou F^-) et possédant différentes compositions chimiques (rapport Si/Al). Les spectres ^{14}N des zéolithes ont été enregistrés et modélisés avec différentes conditions expérimentales (rotation MAS, T). Les paramètres spectroscopiques résultants sont corrélés avec l'ordre local de la charpente silicique et/ou de l'agent structurant à l'aide des calculs théoriques de DFT à partir des mailles cristallines.

Cette présentation fera le point sur nos derniers développements en la matière.

[1] T. Mineva, P. Gaveau, A. Galarnau, D. Massiot, B. Alonso, *J. Phys. Chem. C.*, **115**, 19293 (2011).

[2] C.A. Fyfe, R. Darton, C. Schneider, F. Scheffler, *J. Phys. Chem. C.*, **112**, 80 (2008).

[3] B. Alonso, D. Massiot, P. Florian, H. H. Paradies, P. Gaveau, T. Mineva, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 11906 (2009).

[4] E. Dib, T. Mineva, P. Gaveau, B. Alonso, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 18349 (2013).

AF-11-475

Evolution de la Solution Confinée et de la Porosité des Géopolymères au cours du Temps

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-475

V. Benavent, F. Frizon, A. Poulesquen.

Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Cimentaires - Bagnols-Sur-Cèze (France).

Les géopolymères sont des matériaux aluminosilicatés mésoporeux^[1-3], alcalinement activés avec une faible teneur en calcium. Ils sont envisagés comme une solution alternative aux ciments silico-calciques usuels, employés dans le domaine du génie civil mais aussi dans le cadre du conditionnement des déchets nucléaires de moyenne et faible activité. Ils sont synthétisés par activation d'une source aluminosilicatée, ici le métakaolin, par une solution alcaline de silicates. Des réactions de dissolution et de polycondensation se produisent jusqu'à obtention d'un réseau solide tridimensionnel, amorphe et mésoporeux, constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 .

D'après une étude récente menée au sein du LP2C, le volume poreux déterminé par adsorption d'azote des géopolymères synthétisés à partir d'une solution de silicates de sodium (Na-Géopolymère) ou de potassium (K-Géopolymère) diminue au cours du temps^[3] et des études de diffusion des neutrons (SANS) par variation de contraste montrent qu'une fraction de la porosité totale se ferme entre 1 mois et 6 mois d'âge et que le diamètre moyen des pores augmente^[3].

La porosité contient une solution confinée, résultant des réactions de polycondensation, et la présente étude se concentre sur le rôle que joue la solution confinée dans l'évolution de la porosité des géopolymères. Les échantillons de Na-Géopolymères et de K-Géopolymères ont été conservés en flacons fermés et sacs étanches à 20°C pendant toute la période de cure pour éviter leur dessiccation. La solution porale a été récupérée par pressage du matériau à 300 MPa. Il a été montré que le pH et la composition chimique de cette solution évoluent au cours temps. L'étude par thermoporosimétrie (DSC) et résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton de la solution porale ont permis de déterminer les propriétés thermodynamiques et dynamiques du fluide confiné, et a posteriori de comprendre l'évolution de la porosité au cours du temps.

1. Duxson, P., et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005. 269(1-3): p. 47-58.
2. Maitland, C.F., et al. Journal of Applied Crystallography. 44(4): p. 697-707.
3. Steins, P., et al. Journal of Applied Crystallography, 2014. 47: p. 316-324.

CM-11-486

Matériaux mésoporeux par sol-gel et auto-assemblage colloïdal de nano-bâtonnets biologiques. Synthèse et propriétés catalytiques.


11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-486

A. Sachse¹, L. Cardoso¹, N. Marcotte¹, C. Gerardin¹, K. Kostov², V. Hulea¹, E. Belamie¹, B. Alonso¹.

¹ICGM - Montpellier (France), ²Académie des Sciences de Bulgarie - Sofia (Bulgarie).

Nous avons développé une nouvelle approche pour l'élaboration de matériaux mésoporeux en combinant les procédés sol-gel mettant en jeu des précurseurs d'oxydes et l'auto-assemblage

de nano-bâtonnets de chitine .[1,2] En plus des avantages inhérents à ce type de procédés, l'utilisation des nano-bâtonnets de chitine permet de valoriser la biomasse (déchets de crustacés) et d'utiliser des agents porogènes rigides avec des dimensions calibrées ($L \sim 260$ nm, $D \sim 23$ nm) et des fonctions réactives en surface (-OH et -NH₂), qui permettront de contrôler simultanément la texture et les interfaces organique-inorganiques.

Une nouvelle classe de catalyseurs SiO₂-TiO₂ a ainsi été obtenue en utilisant comme précurseurs d'oxydes des oligomères siloxane ($D_h \sim 3$ nm) et du diacétylacétonate-diisopropyltitanate Ti(OⁱPr)₂(acac)₂. [3] Les sols contenant les précurseurs ont été directement transformés en microparticules hybrides par atomisation-séchage. Les catalyseurs sont obtenus dans un second temps par calcination. En modifiant les sols de départ, nous avons pu agir sur les propriétés des catalyseurs et, notamment, sur la dispersion des sites réactifs [TiO₄] et sur la porosité (surface spécifique et volume poreux). Cela a eu pour effet de moduler les performances catalytiques dans l'oxydation sélective de composés soufrés volumineux (méthylphényl-sulfure ($D \sim 0,8$ nm) et dibenzothiophène ($D \sim 1,1$ nm)). Des conversions jusqu'à 100 % ont ainsi été obtenues.

Notre approche de synthèse a aussi été appliquée à la formation d'alumine poreuse. Nous avons utilisé dans ce cas des cations aluminés polynucléaires de taille et charge variable. Cela nous a permis de moduler autrement la texture finale des matériaux mésoporeux.

Cette présentation fera le point sur les derniers développements en la matière.

- [1] B. Alonso, E. Belamie, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 8201 (2010).
- [2] E. Belamie, M. Yu. Boltoeva, K. Yang, T. Cacciaguerra, B. Alonso, *J. Mater. Chem.*, **21**, 16997 (2011).
- [3] A. Sachse, V. Hulea, K. L. Kostov, N. Marcotte, M. Yu Boltoeva, E. Belamie, B. Alonso, *Chem. Commun.*, **48**, 10648 (2012).

CM-11-500

Immobilisation d'une phytase dans une silice mésoporeuse KIT-6 – applications potentielles pour la nutrition des plantes

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-500

E. Belamie ¹, C.M. Trouillefou ¹, E. Le Cadre ², C. Plassard ³.

¹ICGM MACS - Montpellier (France), ²SupAgro ECOSOLS - Montpellier (France), ³INRA ECOSOLS - Montpellier (France).

Phosphorous is one of the main nutrients required for plant growth and is usually taken up in the form of orthophosphate ions (Pi) to be metabolized. In agriculture, it is a major component of fertilizers. Forecasted shortage in phosphorous mine stocks within the coming decades calls for alternative sources of this element for agricultural use. The possibility we explore in the present study consists in incorporating a phytic enzyme near the plant root system, which is capable of mobilizing organic forms of phosphorous naturally present in soils. We report the immobilization of phytase into Kit-6 silica mesoporous materials with large pores of 8.6 nm. The enzymatic activity can be located into the porous network and the main kinetic features of the free phytase appear to be maintained within the functional material (pH_{opt} = 5-5.5 and T_{opt} 55°C). Most importantly, the immobilized enzyme included in the pores shows higher temperature stability and appears protected from protease degradation. Both properties of the KIT 6-immobilized enzymes are interesting for the sustained action in natural soils to regularly deliver Pi to the growing plants.

AF-11-519

synthèse des solides microporeux apparentés aux zéolithes : les aluminophosphates échangés aux métaux de transition.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire
spécifique

#AF-11-519

S. Moulai, A. Bengueddach, R. Ghezini.

Université d'Oran - Oran (Algérie).

A côté des zéolithes qui sont des aluminosilicates (charpente Si, O, Al), de nombreux autres solides microporeux ont été élaborés. En particulier, l'introduction de molécules organiques comme agents structurants dans les milieux de synthèse de type phosphate a permis de synthétiser toute une nouvelle famille de matériaux, apparentés aux zéolithes. L'introduction d'agents organiques dans des gels de type phosphate a permis d'accéder à toute une nouvelle famille de charpente minérale Al-O-P appelée : les aluminophosphates. Cette famille est désignée par "AlPO₄-n", où "n" représente un chiffre ou un nombre qui caractérise une structure particulière. La microporosité des aluminophosphates se traduit par la présence de canaux et/ou de cavités de dimensions moléculaires. ces solides microporeux présentent de grandes diversités de tailles de pores comparativement à celles des zéolithes. Les aluminophosphates AlPO₄-5 de type structural AFI sont sans doute les matériaux qui ont suscités le plus d'intérêt grâce à un système de canaux tridimensionnel intéressant et des ouvertures de pores de 7,3Å. ces derniers font l'objet de notre étude, ces matériaux sont modifiés en introduisant des métaux de transition de différentes nature tel que Fe, Co, Zn et Ni.

La préparation du gel est identique dans tous les cas

pour la synthèse de ces matériaux nous avons suivi le protocole de synthèse décrit par M.G. Uytterhoeven qui se compose des réactifs suivants :

Source de phosphore : acide ortho phosphorique,

Source d'alumine (isopropoxyde d'aluminium) ,

L'eau distillée Tri éthyle amine (TEA)

Source de métal (des nitrates ou acétates...etc.) par exemple: nitrate de cobalt, nitrate de zinc...afin d'obtenir: $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$, $\text{ZnAlPO}_4\text{-5}$, $\text{NiAlPO}_4\text{-5}$, $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$

Le mode opératoire repose sur la préparation d'un hydrogel obtenue par le mélange des réactifs précédents ;La caractérisation des matériaux est réalisée par des différentes méthodes de caractérisation mais principalement par le DRX.

Les résultats de diffractogramme des rayons x montrent que dans les conditions de synthèse explorées et en fonction du structurant utilisé, les phases obtenues sont l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$ de type structural AFI.

En perspective, afin d'améliorer la capacité d'adsorption de ces matériaux nous envisageons d'étudier l'influence de ces matériaux sur les propriétés d'adsorption des COV aromatique en particulier le xylène et Enfin, nous testons les différents matériaux préparés vis-à-vis de la diffusion des isomères de xylène dans leurs pores.

CM-11-549

Élimination des traces de fenarimol par des nanoparticules FexOy-Palygorskite Algérienne.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-549

A. Ouali ¹, L.S. Belaroui ¹, A. Peña Heras ², A. Bengueddach ¹, A. Lopez Galindo ².

¹Université d'Oran - Oran (Algérie), ²IACT- Université de Grenade - Grenade (Espagne).

Depuis plus d'un demi-siècle les pesticides sont utilisés en quantités considérables par l'agriculture intensive d'où on retrouve leurs résidus partout dans l'environnement (eau, air, terre et aliments). Ces substances posent un véritable problème de santé publique, et pas seulement aux utilisateurs qui sont les plus exposés, mais aussi à la population générale, en raison de leur toxicité élevée. En effet, des faibles quantités de pesticide, pendant des périodes longues peuvent entraîner comme conséquence des niveaux de neurotoxicité aiguë¹ et cancérogénicité².

Le but de ce présent travail consiste à l'étude de la rétention des traces d'un fongicide, fenarimol, dans l'eau par des nanoparticules de FexOy/palygorskite Algérienne. Ces solides ont été synthétisés par co-précipitation de deux précurseurs de fer Fe²⁺ et Fe³⁺ en milieu alcalin supporté sur le matériau fibreux.

L'étude de l'adsorption du fenarimol a été menée sur trois échantillons de la palygorskite Algérienne: brute inférieur à 90 µm « Atta@dz », purifié « P-Atta@dz » et modifiée aux oxydes de fer magnétique « Fe_xO_y-Atta@dz ». Les paramètres d'adsorption, tels que la masse d'adsorbant, concentration initiale d'adsorbat, temps de réaction et pH, ont été optimisés par des essais en batch et le suivi de la concentration du fongicide par HPLC. Les tests présentent un taux d'adsorption de 70%, 50% et 11% respectivement pour Fe_xO_y-Atta@dz, P-Atta@dz et Atta@dz. Les résultats montrent que l'équilibre d'adsorption est plus rapidement atteint pour Fe_xO_y-Atta@dz et Atta@dz que pour P-Atta@dz. Dans les trois cas l'adsorption suit une cinétique de pseudo second ordre.

Par ailleurs les isothermes d'adsorption ont été modélisées par les équations de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich afin d'évaluer le taux d'adsorbat et d'en déduire le mécanisme d'adsorption associé. L'ajustement des isothermes a montré que nos résultats

expérimentaux s'accordent parfaitement avec les modèles de Langmuir, Temkin et Dubinin-Radushkevich.

Références

1. C. Freire, M.J. López-Espinosa, M. Fernández, J.M. Molina-Molina, R. Prada, N. Olea. Prenatal exposure to organochlorine pesticides and TSH status in newborns from Southern Spain. *Sci. Total Environ.* 2011, Vol. 409 (3281-3287).
2. Alavanja MCR, Hoppin JA, Kamel F. Health effects of chronic pesticide exposure: cancer and neurotoxicity., *Annu Rev Public Health*, 2004, Vol. 25 (155-197).

AF-11-585

Etude de l'élimination de l'ozone par des carbones activés modifiés par des traitements d'oxydation

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-585

M. Ondarts ¹, J. Outin ¹, L. Reinert ², E. Gonze ¹, L. Duclaux ².

¹Université de Savoie LOCIE - Chambéry (France), ²Université de Savoie LCME - Chambéry (France).

L'objectif de notre étude est de mieux comprendre le rôle de la chimie de surface du carbone activé dans les réactions entre O₃ et ce matériau (dans l'air). Nous avons étudié l'élimination de O₃ sur des carbones activés microporeux sous formes de tissus (KIP1200, Dacarb, France) ou de granulés extrudés (origine Chine) bruts préalablement modifiés par des traitements d'oxydation à l'acide nitrique (HNO₃, 5 mol/L) ou à l'eau de Javel (NaOCl, 0,13 mol/L). Des échantillons de tissus (0,7 g) et de carbone extrudé (3 g) bruts et oxydés ont été exposés à un flux d'ozone de 2,1 mg O₃/min (concentration de 10 ppm, gaz vecteur : air filtré d'hygrométrie contrôlée 50 % HR à 20°C) pendant des durées variables jusqu'à l'obtention d'un régime pseudo permanent (<10 h). Les courbes de percée et les cinétiques d'élimination de O₃ ont été déterminées. Les matériaux bruts et modifiés ont été caractérisés avant et après exposition à O₃ du point de vue de leur chimie de surface (dosage des groupes fonctionnels de surface par la méthode de Boehm, mesure des pH de point de charge nulle, caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge) et de leur texture (adsorption-désorption d'azote à 77K).

L'exposition à O₃ des carbones étudiés induit une augmentation de la quantité de groupes de surface oxygénés acides de type carboxylique, lactonique et carbonyle et une diminution de la quantité de groupes phénoliques. L'effet de l'exposition à O₃ du tissu brut sur sa texture dépend de la durée. La surface spécifique du tissu augmente après 2h d'exposition à l'ozone (de 1560 m²/g à 1800 m²/g) traduisant un élargissement des micropores, puis chute pour des durées d'exposition supérieures à 4h (1500 m²/g) du fait de la coalescence des pores élargis ou du bouchage de la porosité.

La réactivité des tissus de carbone activés vis-à-vis de O₃ mesurée sur 2h, est beaucoup plus rapide (d'un facteur 10) pour les tissus que pour les carbones activés en grains ce qui suggère que la texture « tissée » facilite la diffusion de O₃. Les capacités d'élimination après 2h de réaction sont environ six fois plus grandes sur les tissus (87-132 mg/g) que sur les charbons actifs en grains (16-20 mg/g).

Un traitement à l'eau de Javel favorise l'élimination de l'ozone par chimisorption. Les plus fortes réactivités et capacités d'élimination de O_3 des carbones activés traités par l'eau de Javel montre l'importance du rôle joué par certains groupes de surface dans les réactions entre O_3 et le carbone.

CM-11-589

Modifications physiques et chimiques de carbones activés et étude de l'adsorption de polluants organiques émergents en milieux aqueux

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-589

L. Duclaux ¹, H. Guedidi ¹, L. Reinert ¹, S. Masson ¹, S. Delpeux ², J.M. Lévêque ³

¹Univ. Savoie LCME - Chambéry (France), ²CRMD CNRS Université d'Orléans - Orléans (France), ³Universiti Teknologi PETRONAS - Seri Iskandar (Malaisie).

Les carbones activés sont utilisés dans les procédés de dépollution ou de purification en milieu aqueux.. Nous avons étudié les propriétés d'adsorption (cinétiques et isothermes) de polluants émergents : micropolluants organiques (médicaments, solvants, pesticides) et liquides ioniques sur divers carbones activés. Nous avons modifié certains matériaux par des traitements chimiques (oxydation ou réduction) ou physiques (irradiation ultrasonore) afin de changer leurs caractéristiques. Puis l'impact de ces modifications a été étudié sur l'adsorption de certaines molécules (ibuprofène, liquides ioniques).

Les carbones activés ont été utilisés sous différentes formes : des tissus, des grains, ou des poudres. Ces derniers ont été préparés par l'activation chimique de déchets issus de la biomasse (marc de café feuilles d'artichaut, etc..). La chimie de surface et la porosité des matériaux adsorbants ont été caractérisées. L'élimination des polluants organiques par les carbones poreux dépend à la fois de la porosité accessible aux molécules (qui régit aussi la capacité d'adsorption des carbones) ainsi que des caractéristiques des solutions (pH, force ionique, concentration, température, etc..). Les molécules organiques peuvent interagir avec la surface du carbone par des forces dispersives (Van der Waals, etc..) ou électrostatiques.

Des modifications de la chimie de surface par des traitements chimiques (oxydation ou réduction du carbone activé) [1] ont permis une amélioration de la capacité d'adsorption des matériaux. De même, des traitements par irradiation ultrasonore testés à deux fréquences (20 kHz et 500 kHz) et dans différents solvants (eau, H₂O₂ 35%, acide formique) ont accrus la contribution des sites de surface à l'adsorption.

La détermination des paramètres thermodynamiques de l'adsorption à partir des isothermes réalisées à des températures variées [1] a permis de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption : physisorption, chimisorption, etc.. Par exemple dans le cas des micropolluants organiques, une corrélation a été mise en évidence entre l'enthalpie libre déterminée expérimentalement et la polarisabilité des molécules ainsi que les forces de Van der Waals simulées par le logiciel COSMO-RS illustrant l'importance des forces dispersives dans le phénomène d'adsorption. Les sites d'adsorption ont été sondés par l'étude des distributions de taille de pore d'échantillons chargés en polluants.

[1] H. Guedidi et al. Carbon, 54, 432-443 (2013)

CM-11-592

Business time pour les Metal-Organic Frameworks ? !

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-592

D. Farrusseng.

MOFapplication/CNRS - Lyon (France).

Over the past three decades, the domain of porous solids has been expanded by the discovery of various “cornerstone” materials, such as ALPO molecular sieves (1982), carbon nanotubes (1991), ordered silica mesoporous materials (1992) and CMK (1999), to name a few. Porous metal-organic frameworks (MOFs) were already described in the Handbook of Porous Solids (Wiley-VCH) in 2002. Since that time, this class of materials has become much better known and much more widely studied. The number of publications dealing with MOFs and porous coordination polymers is currently increasing at an exponential rate – with the total doubling every two years. In 2009, we could account for about 1200 new publications, a rate similar to that observed for ordered mesoporous materials. Thanks to their hybrid formulation, MOFs bridge the gap between pure inorganic and organic materials.

Some MOFs are regarded as a new type of molecular sieve material with a pore size between those of inorganic zeolites (<1 nm) and ordered mesoporous silica materials (>2 nm). Thanks to this pore window, some MOF exhibit unique water adsorption properties with a sharp and fully reversible water uptake at 10-20 % of relative humidity (see figure). This property make them very attractive for heat-pump and adsorbent based chiller applications since they outperform currently used porous materials. On the other hand, some other MOFs show outstanding water uptake at low RH whereas some others have the largest water uptake reported so far.

The company BASF has announced commercial use of MOFs for the storage of Natural Gas in heavy trucks in the next 12 months.

We will show that the latest generation of MOFs:

- are chemically and thermally stable
- are cost competitive
- can be produced by scalable process, including shaping

Fig. 1: Mapping of water adsorption of porous materials. MOFs(circle), other adsorbents (square)

AF-11-595

Synthèse de Matériaux Composites ZSM-5/MCM-41 Dopés au Fer par Différentes Voies et Application à L'Oxydation de Composés Organiques

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-595

F.Z. Chaida, R. Hamacha, B. Abdelkader.

Laboratoire de Chimie des Matériaux, Département de Chimie, Faculté des Sciences exactes et Appliquées, Université d'Oran, Es-Sénia, BP1524 El-Mnaouer - Oran (Algérie).

Les propriétés texturales des solides mésoporeux favorisent la diffusion des molécules. Cependant, leur stabilité à la température et leur acidité sont plus faibles que celles des zéolithes, dont la taille de la porosité dépasse rarement 10 Å. Le matériau idéal est donc celui qui pourrait combiner les avantages des deux solides pris séparément; ce matériau dit composite.

L'activité catalytique de ces nouveaux matériaux composites d'après des travaux récents est plus élevée que celle des mésoporeux aluminosilicates mais généralement plus basse que celle des zéolithes.

Ce travail présenté a pour objectif de synthétiser des matériaux à porosité hiérarchisés (micro/mésoporeux) en partant de zéolithe ZSM-5 comme une source d'aluminosilicate dans un procédé en deux étapes comportant une attaque alcaline en combinant le gel zéolithe avec la solution de tensioactif CTABr.

L'élément Fe a été introduit par trois méthodes : pendant la synthèse (méthode directe), par échange ionique sur la matrice du composite calciné (IE) ; et par échange ionique sur la matrice du composite contenant le structurant organique (TIE). Trois caractéristiques de ces matériaux préparés ont été considérées : (a) la structure ; (b) l'état de l'élément fer ; (c) l'activité catalytique ; en utilisant la DRX et l'IR comme techniques d'analyses.

L'activité catalytique serait évaluée par une réaction d'oxydation de composés organiques, ces matériaux développent une activité intéressante due probablement à la présence de sites catalytiques adéquats et à leurs surfaces spécifiques élevées.

AF-11-596

Optimisation du procédé d'élaboration de matériaux adsorbants a base de schistes bitumineux du Maroc

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-596

N. Elhammoudi ¹, M. Oumam ¹, A. Abourriche ², H. Hannache ³.

¹Equipe des Matériaux Thermo-structuraux et Polymères. Laboratoire d'ingénierie et Matériaux (LIMAT)-Faculté des sciences Ben M'sik (FSB), Casablanca - Casablanca (Maroc), ²Laboratoire Matériaux, Procédés, Environnement et Qualité, ENSA-Safi, Université Cady Ayyad Marrakech - Safi (Maroc), ³Equipe des Matériaux Thermo-structuraux et Polymères. Laboratoire d'ingénierie et Matériaux (LIMAT)-Faculté des sciences Ben M'sik (FSB), Casablanca - Casablanca (Maroc).

Les schistes bitumineux constituent une richesse marocaine, dont les atouts encouragent les décideurs politiques à se préoccuper davantage de sa valorisation industrielle. En effet, la présence d'une quantité considérable de matière organique, intimement liée à une matrice minérale, confère à la roche brute des potentialités importantes qui lui permettent d'être utilisée comme matériau adsorbant, destiné à la dépollution des effluents liquides et gazeux.

La qualité du matériau obtenu est directement affectée par les conditions opératoires adoptées pour la transformation du schiste bitumineux en matériau adsorbant . La maîtrise de ces paramètres a fait l'objet de cette étude dans le but est de déterminer les conditions opératoires optimales.

Notre étude a porté sur la modélisation et l'optimisation du procédé par la méthodologie des surfaces de réponse en exploitant un plan composite centré. Ce qui nous a permis d'étudier l'effet de chaque paramètre opératoire sur la qualité du matériau élaboré et de réduire le nombre d'expériences tout en fournissant le maximum d'informations pertinentes .

Les techniques de caractérisation par MEB, BET, IRTF et la détermination des fonctions de surfaces...etc. ont été exploitées pour mettre en évidence les bonnes propriétés texturales et structurales des matériaux adsorbants élaborés, dont les potentialités et les performances ont été confirmées par des tests d'adsorption de polluants organiques et métalliques, contenus dans des effluents liquides. Les résultats obtenus, suite à l'exploitation et la modélisation des isothermes d'adsorption des différents polluants organiques ou métalliques, ont confirmé une bonne affinité des matériaux adsorbants élaborés vis-à-vis des différents polluants étudiés

(Colorants utilisés dans l'industrie du textile et ions métalliques : Cd^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} et Co^{2+}).

AF-11-598

Impact de la fonctionnalisation sur les propriétés d'adsorption des matériaux de type UiO-66(Zr) : cas du benzène et de l'eau

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-598

A. Planchais ¹, F. Salles ², S. Devautour-Vinot ¹, T. Devic ³, E. Magnier ³, C. Serre ³, S. Bourrelly ⁴, P. Llewellyn ⁴, G. Maurin ¹.

¹ICGM/DAMP - Montpellier (France), ²ICGM/DAMP - CNRS - Montpellier (France), ³ILV - Versailles (France), ⁴MADIREL - Marseille (France).

Les émissions des Composés Organiques Volatils (COVs) dans l'atmosphère font l'objet d'une attention particulière du fait de leur toxicité et de leur implication dans le processus de réchauffement climatique. Afin de lutter contre les émissions de ces composés, les procédés basés sur l'adsorption dans des matériaux poreux, tels que les charbons actifs ou les zéolites, sont couramment employés. Toutefois, ces matériaux présentent une faible sélectivité en présence d'humidité ou nécessitent une dépense énergétique élevée pour les régénérer. Pour dépasser ces limitations, une nouvelle famille de solides poreux de type Metal-Organic-Frameworks (MOFs) pourrait être considérée pour ces applications. En effet, ces matériaux possèdent une grande versatilité chimique, permettant de moduler à loisir les interactions entre le réseau hôte et les molécules adsorbées, le tout combiné à des surfaces spécifiques élevées [1]. La famille de dicarboxylates de Zr du type UiO-66(Zr) est particulièrement prometteuse, du fait qu'elle combine une fonctionnalisation organique aisée à une bonne stabilité chimique et thermique. Nous avons étudié l'adsorption de deux molécules modèles (le benzène et l'eau) dans la série de solides UiO-66(Zr)-X [avec X = H, Br, NH₂, CF₃, (CF₃)₂, C₂F₅ et (CO₂H)₂] [2] ainsi que dans son analogue de plus grande taille Zr-azoBDC [3]. Nous avons alors couplé des outils expérimentaux (manométrie d'adsorption) et de simulation moléculaire (Calculs DFT et GCMC) pour explorer les performances de ces matériaux en termes de capacité et de mécanisme d'adsorption. Les interactions « molécules confinées/MOF » mises en jeu ont ainsi pu être élucidées à travers la détermination de la localisation et de l'arrangement des molécules adsorbées. Les différences des performances des matériaux sondés sont discutées selon la nature du ligand et des groupements fonctionnels. Certains des matériaux étudiés révèlent une affinité importante pour le benzène couplée à un caractère hydrophobe fortement marqué, faisant de ces solides des candidats intéressants pour le captage de traces de COVs.

- [1] Chem. Soc. Rev. MOF Thematic Issue, 38 (2009).
- [2] JH. Cavka et al, J. Am. Chem. Soc., 130, 13850-13851 (2008).
- [3] A. Schaate et al, Eur. J. Inorg. Chem., 790, 790-796 (2012)

CM-11-607

Bio-aerogels pour la superisolation thermique

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-607

C. Rudaz ¹, A. Demilecamps ¹, S. Etienne-Calas ², R. Courson ², L. Bonnet ², H. Sallée ³, G. Reichenauer ⁴, A. Rigacci ⁵, T. Budtova ¹.

¹CEMEF, Mines ParisTech - Sophia-Antipolis (France), ²Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ³CSTB - Grenoble (France), ⁴Bavarian Center for Applied Energy Research - Wurzburg (Allemagne), ⁵PERSEE, Mines ParisTech - Sophia-Antipolis (France).

Les « bio-aérogels » sont des matériaux de type aérogels issus des polysaccharides, comme, par exemple, la cellulose ou la pectine et sont appelés respectivement « aérocellulose »^{1,2} ou « aéropectine »³. Ils sont préparés par dissolution du polymère, gélification puis coagulation et séchage au CO₂ supercritique. Ces bio-aérogels ont des propriétés texturales intéressantes comme une très grande porosité (> 90%), de faibles masses volumiques de 0.05-0.25 g/cm³ et des surfaces spécifiques élevées 200-300 m²/g ; mais également des propriétés mécaniques prometteuses avec un module d'Young de 10-30 MPa et une déformation plastique jusqu'à 60-70% avant la densification du réseau poreux. L'utilisation potentielle de bio-aérogels comme super-isolants thermiques sera présentée ici.

L'aérocellulose possède une large distribution de taille de pores, entre quelques dizaines de nanomètres jusqu'à plusieurs microns, ce qui ne permet pas d'atteindre des propriétés thermiques superisolantes (la conductivité thermique de l'aérocellulose est autour de 0.033-0.035 W/(m.K)). Pour affiner la taille de pores, nous avons entrepris deux démarches :

Réticulation chimique de la cellulose par l'épichlorhydrine. En jouant sur le degré de réticulation, les aérogels de cellulose obtenus sont plus finement texturés et présentent une meilleure conductivité thermique, autour de 0.025 W/(m.K). Les propriétés mécaniques de ces nouveaux matériaux sont également renforcées comparées à celles des aérocelluloses non-modifiées. L'imprégnation des pores de l'aérocellulose par de la silice mésoporeuse. La surface spécifique augmente jusqu'à 800 m²/g indiquant la formation de l'aérogel de silice dans le réseau poreux cellulosique. La conductivité thermique baisse jusqu'à 0.021-0.022 W/(m.K).

La pectine est un polysaccharide naturel abondant et un déchet de l'industrie agroalimentaire. L'aérogel de pectine correspondant, l'aéropectine, présente une conductivité thermique

nettement plus faible que l'aérocellulose, 0.020 W/(m.K) grâce à sa texture poreuse intrinsèquement nanostructurée.

Remerciements : les résultats ont été obtenus dans le cadre du projet n°260141 « AEROCOINS » (FP7/2007-2013) et "NANOCEL", ANR-09-HABISOL-010.

1. R. Gavillon, T. Budtova, *Biomacromolecules*, 9, 269–7 (2008).
2. R. Sescousse, R. Gavillon, T. Budtova, *Carbohydrate Polymers*, 83, 1766–1774 (2011).
3. C. Rudaz, Thèse de doctorat, Mines ParisTech (2013), <http://pastel.archives-ouvertes.fr/docs/00/95/72/96/PDF/2013ENMP0036.pdf>

CM-11-609

Effet de la porosité des catalyseurs au Ni pour l'oligomérisation de l'éthylène

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-609

R.D. Andrei ¹, A. Finiels ², C. Cammarano ¹, F. Fajula ², I.M. Popa ³, V. Hulea ¹.

¹Ecole Nationale Supérieure de Chimie - Montpellier (France), ²ICGM-CNRS - Montpellier (France), ³Université Technique - Iasi (Roumanie).

Les matériaux poreux échangés au nickel sont des catalyseurs performants pour l'oligomérisation de l'éthylène. La plupart d'entre eux, en particulier les zéolithes au Ni subissent une désactivation rapide à cause du blocage des pores par les (sous)produits volumineux. L'une des approches pour surmonter ce problème est de développer des catalyseurs avec des pores plus grands. À cet égard, nous avons préparé de nouveaux catalyseurs à base de matériaux mésostructurés de type MCM-41 et SBA-15.

Les matériaux mésoporeux aluminés ont été obtenus par synthèse directe (Al-MCM-41) ou par traitement post synthèse (Al-SBA-15). Après échange ionique au Ni²⁺ suivi d'une activation thermique, nous avons obtenu des catalyseurs qui ont montré des performances bien supérieures à celles des matériaux zéolithiques. En effet, les activités (en gram d'oligomères per gram de catalyseur et heure) ont été entre 2 et 50 (pour les zéolithes) et entre 110 et 170 pour les matériaux mésoporeux.

Notre présentation porte sur le rôle de la porosité, mais aussi de la nature des sites catalytiques dans l'oligomérisation.

CM-11-612

Etude du moussage de couches minces de SiOCH déposées par PECVD

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-612

J. El Sabahy, F. Ricoul, V. Jousseaume.

CEA-Léti - Grenoble (France).

Les couches minces de SiOCH déposées par PECVD semblent interagir fortement avec certains gaz et leur porosité a un rôle dans cette interaction [1]. Pour de telles couches, la porosité est généralement générée via la méthode porogène. Basée sur la co-déposition de précurseurs silicié et organique puis sur la dégradation de ce dernier, elle permet d'atteindre des taux de porosité proches de 50% [2]. Au-delà, le squelette s'effondre sur lui-même.

Afin de tenter de dépasser cette limite, un procédé basé sur le moussage d'une couche mince de SiOCH (100 à 500 nm) est proposé. Pour cela, un empilement formé d'un SiOCH dense et d'une croûte est recuit sous UV.

Dans ce travail, différentes conditions de dépôt de SiOCH ont été étudiées (précurseurs, température de dépôt, conditions plasma). Après dépôt de la croûte (une fine couche de SiO₂), les recuits ont été réalisés sous UV à différents temps. La couche moussée a été libérée de la croûte par une gravure HF gaz. Ces dépôts ont été caractérisés par ellipsométrie, spectrométrie infrarouge ainsi qu'Ellipso-Porosimétrie (EP).

Après recuit, certaines couches montrent une augmentation de leur épaisseur et une forte diminution de leur indice optique. Dans ce cas, la formation de porosité est vérifiée par EP, comme le montre la Figure 1. Suivant les conditions de dépôt, des taux de porosité de plus de 25% sont atteints.

Ces résultats montrent la possibilité d'obtenir des couches poreuses par moussage. L'étude montre que la température de dépôt du SiOCH et le choix du précurseur jouent un rôle essentiel dans le moussage de la couche. Cette approche semble très prometteuse, des taux de porosité proches de ceux obtenus par l'approche porogène étant d'ores et déjà atteints.

References

[1] J. El Sabahy et al., IMCS 2014, poster.

[2] V. Jousseume et al., in Chemistry in Microelectronics, édité par Y. Le Tiec, Wiley, pp 80-186 (2013).

CM-11-619

Radicaux et “coke” comme espèces actives dans la transformation d’alcools en hydrocarbures sur zéolithe HZSM-5

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-619

K. Ben Tayeb ¹, H. Vezin ¹, L. Pinard ², S. Hamieh ², P. Yannick ².

¹LASIR UMR 8516 - Villeneuve D'ascq (France), ²IC2MP UMR 7285 - Poitiers (France).

L'éthanol et le méthanol sont convertis en hydrocarbures de même nature et étonnamment avec la même sélectivité en utilisant la zéolithe HZSM-5 (Si/Al = 40). Ceci est seulement possible si les deux réactifs ont un intermédiaire réactionnel commun. L'objectif de l'étude est d'identifier cet intermédiaire qui nous permettra de proposer un mécanisme de conversion d'alcools en hydrocarbures.

La zéolithe HZSM-5 convertit à 623K et sous 30 bar, le méthanol et l'éthanol en aromatiques, oléfines et paraffines pendant une longue période malgré un taux de coke élevé [1, 2]. Il est montré que le mécanisme de transformation d'alcools en hydrocarbures est radicalaire et se produit à travers une espèce intermédiaire commune : le carbène :CH₂. Le carbène s'oligomérisse en oléfines. Ces oléfines sont ensuite soit transformées en composés aromatiques (oligomérisation, cyclisation et transfert d'hydrogène), soit isomérisées via du coke actif se trouvant bloqué dans les micropores de la zéolithe.

Le rôle du coke est paradoxal, il peut être un poison des sites acides de la zéolithe ou un site actif de la réaction d'isomérisation des oléfines. Enfin, le mécanisme proposé dans la figure 1 est une alternative au mécanisme « hydrocarbon pool ». Il combine deux types de sites actifs : les radicaux et le coke. Il représente une combinaison de trois mécanismes :

I - mécanisme de type "râteau" impliquant le carbène,

II – isomérisation des oléfines par du coke actif,

III - transformation d'oléfinés en composés aromatiques.

References

[1] L. Pinard, S. Hamieh, C. Canaff, F. Ferreira Madeira, I. Batonneau-Gener, S. Maury, O. Delpoux, K. Ben Tayeb, Y. Pouilloux, H. Vezin, *Journal of Catalysis*. 299 (2013) 284-297.

[2] L. Pinard, K. Ben Tayeb, S. Hamieh, H. Vezin, C. Canaff, S. Maury, O. Delpoux, Y. Pouilloux, *Catalysis Today* 218-219 (2013) 57-64.

CM-11-640

Conductivité thermique de particules de silice mésoporeuse organisée de type SBA-15

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-640

Y. Belmoujahid ¹, M. Bonne ¹, D. Schleich ², Y. Scudeller ², Y. Grohens ³, B. Lebeau ¹.

¹Université de Haute Alsace (UHA), CNRS, Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361 - Mulhouse (France),

²Equipe Ingénierie des Matériaux et Métallurgie, Institut des Matériaux Jean Rouxel, CNRS UMR 6502, Université de Nantes, rue Christian Pauc, BP50609 - Nantes (France),

³Equipe des Polymères et Composites, Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne, EA 4250, Université de Bretagne Sud, rue de Saint-Maudé - Lorient (France).

Les isolants thermiques sont largement utilisés dans de nombreux domaines d'applications : la sécurité, les transports et l'habitation. A l'heure actuelle les matériaux nanostructurés à base de silice tels que les aérogels de silice et silices pyrogénées sont des superisolants thermiques utilisés à grande échelle. Les inconvénients majeurs de ces matériaux sont leur manque de tenue mécanique, leur sensibilité à l'eau et leur coût de production élevé.

Les silices mésoporeuses organisées (SMO) de par leurs caractéristiques texturales et structurales sont de bons candidats en alternative aux matériaux cités pour l'élaboration d'isolants thermiques performants (grands volume poreux, parois en silice amorphe). Dans ce travail, nous avons étudié la conductivité thermique de SMO de type SBA-15 [1], présentant une même morphologie de particule primaire (bâtonnet d'environ 100 nm x 1 µm) mais différents états d'agrégation, et mise sous forme monolithe. En particulier, l'influence du traitement thermique post-synthèse sur la conductivité thermique a été analysée en relation avec les caractéristiques structurales et texturales des matériaux. Les conductivités thermiques ont été mesurées par la technique du ruban chaud [2] pour les trois types d'agrégats synthétisés. Il apparaît que la conductivité thermique dépend fortement du traitement thermique. En effet, l'analyse des résultats montre que l'élimination de l'agent structurant (P123) d'une part, et la déshydratation et déshydroxylation des surfaces de silice d'autre part, sont en partie à l'origine des variations de conductivité thermique observées. De plus, la morphologie des SMO influence la macroporosité texturale des blocs monolithiques ce qui impacte leur conductivité thermique. Le rôle de l'arrangement des agrégats dans les monolithes

sur la performance d'isolation thermique est montré. La conductivité thermique des monolithes de SMO peut atteindre $0,032 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à température ambiante et pression atmosphérique.

[1] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G. D. Stucky, Chem. Mater. 2000, 12, 275

[2] S. E. Gustafsson, E. Karawacki, M. N. Khan, Appl. Phys. 1979, 12 1411–20

AF-11-667

Elimination de l'agent porogène de matériaux mésostructurés par un procédé simple et vert

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-667

K. Assaker ¹, L. Michelin ², M. Bonne ², B. Lebeau ², C. Marichal ², C. Carteret ³, L. Vidal ², M.J. Stébé ¹, J.L. Blin ¹.

¹SRSMC UMR 7565, Université de Lorraine, CNRS - Vandoeuvre-Lès-Nancy (France),

²Université de Haute Alsace (UHA), CNRS, Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361 - Mulhouse (France),

³LCPME UMR 7564, Université de Lorraine, CNRS, 405, rue de Vandoeuvre - Villers-Lès-Nancy (France).

De nos jours, des secteurs tels que les nanotechnologies et la bio-ingénierie font de plus en plus appel à l'utilisation de structures poreuses bien définies. Les matériaux mésoporeux ordonnés sont de bons candidats avec des caractéristiques telles que : des tailles de pores modulables (2-15 nm), des surfaces spécifiques élevées ($> 500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et des volumes poreux importants ($> 0,70 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$), pour des applications dans de nombreux domaines tels que les adsorbants, les catalyseurs, systèmes de délivrance de médicaments, capteurs...[1]

La synthèse de ces composés combine la chimie sol-gel et l'assemblage de molécules de tensioactif en tant que porogène. L'utilisation de ces matériaux pour ces applications nécessite l'élimination du structurant afin de libérer la porosité. Pour ce faire, différentes méthodes ont été développées comme la calcination, l'extraction par solvant, par fluide supercritique etc. Ces processus sont généralement consommateurs en énergie, peu respectueux de l'environnement et ne permettent pas la récupération de l'agent porogène.

Dans cette étude, l'extraction du tensioactif de deux matériaux mésoporeux (TiO_2 et SiO_2 de type SBA-15) a été étudiée par lavage à l'eau; un procédé facile à mettre en œuvre et vert. Dans le cas de l'oxyde de titane mésoporeux, après 15 heures d'extraction à température ambiante, 80 ou 100 °C, la surface spécifique et le volume poreux atteignent 87 à 90 % de la valeur obtenue après extraction à l'éthanol. De plus ces traitements conduisent à une transformation partielle de la paroi TiO_2 amorphe en nanocristallites d'anatase. Cependant, la porosité ne peut pas être complètement libérée et environ 11 % d'agent porogène (P123) reste dans le réseau mésoporeux. Cela laisse à penser que les chaînes du P123 interagissent

fortement avec le précurseur inorganique, comme en témoigne l'étude RMN MAS du ^{13}C [2]. Il en est de même dans le cas de la silice mésoporeuse organisée de type SBA-15. Par contre pour ce matériau, 15 minutes de traitement à l'eau suffisent à éliminer la majorité du P123, 20% de l'agent structurant reste dans le réseau mésoporeux. Une étude est en cours pour déterminer l'influence du mode de séchage de la SBA-15 sur l'extraction du P123 à l'eau.

[1] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, 1992, 359, 710.

[2] K. Assaker, B Lebeau, C. Marichal, C. Carteret, L. Vidal, M.-J. Stébé and J.-L. Blin, *RSC Advances*, 2013, 3, 14970.

AF-11-679


Porosité des catalyseurs d'hydrotraitement caractérisée par RMN ^{129}Xe hyperpolarisé

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique



#AF-11-679

E. Weiland ¹, M.A. Springuel-Huet ¹, F. Guenneau ¹, A. Nossov ¹, A.A. Quoineaud ², A. Gédéon ¹.


¹Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 7574, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, F-75005, Paris, France - Paris (France), ²Institut Français du Pétrole Energies Nouvelles-Etablissement de Lyon, F-69360, Solaize, France - Paris (France).

Pour répondre aux réglementations actuelles, le développement des catalyseurs d'hydrotraitement est un enjeu crucial pour IFPEN. La connaissance des propriétés texturales de ces catalyseurs, constitués d'un support d'alumine-, est déterminante pour l'optimisation des propriétés de transport des réactifs et des produits.

Le xénon ayant un nuage électronique fortement polarisable très sensible à son environnement, la ^{129}Xe -RMN permet l'étude de la porosité de solides micro- et mésoporeux. Le domaine d'application de la technique a été étendu grâce à l'hyperpolarisation des spins nucléaires par pompage optique [1].

Le déplacement chimique du xénon adsorbé s'écrit comme la somme de termes correspondant aux différentes interactions du Xe avec le solide [2]. Pour les zéolithes et les silices, le terme Xe-surface est corrélé à la taille du pore. L'objectif est d'établir une relation entre le déplacement chimique et la mésoporosité des alumines-, obtenue par agglomération de plaquettes cristallisées.

Les valeurs des déplacements chimiques du xénon, mesurés pour une douzaine d'alumine, sont reportées en fonction du diamètre de pore dans la figure jointe avec ceux publiés pour différentes silices mésoporeuses. La relation hyperbolique obtenue présente une déviation qui peut être due à la géométrie cylindrique imposée par le modèle B.J.H. lors de la détermination du diamètre poreux, mal adaptée à la géométrie réelle des pores dans les alumines.

L'ajustement de la courbe permet de déterminer un paramètre géométrique propre à la porosité des -alumine.

Des expériences à basses températures et pressions apportent des informations sur la nature de la surface.

Les mesures de diffusion RMN-PFG et 2D-échange permettent de caractériser la connectivité de la porosité des matériaux.

- [1] Raftery, D., *Phys Rev Lett*, 66 (1991) 584
[2] Ito, T. & Fraissard, *Proc Int Conf Zeolites 5th*, 510–15 (1980)

AF-11-681

Electrofilage d'un réseau nanofibreux de PAN chargé par des particules poreuses

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-681

S. Al Muhamed ¹, N. Khenoussi ¹, M. Bonne ², L. Schacher ¹, B. Lebeau ³, D. Adolphe ¹, J. Brendlé ².

¹Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles EA 4365 Université de Haute Alsace (UHA) 11 rue Alfred Werner - Mulhouse (France), ²Université de Haute Alsace (UHA), CNRS, Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361 - Mulhouse (France), ³Université de Haute Alsace (UHA), CNRS, Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361ue et Mécanique Textiles EA 4365 Université de Haute Alsace (UHA) 11 rue Alfred Werner - Mulhouse (France).

Depuis sa découverte en 1934 par Formhals [1], le procédé d'électrofilage a attiré de plus en plus l'attention des scientifiques par sa simplicité et son potentiel d'applications. Ce procédé consiste à soumettre une solution de polymère à une haute tension, de sorte que les fibres soient ensuite formées par étirage avec des diamètre allant de quelques nanomètres à quelques micromètres. Cependant, la plupart des polymères sous forme de nanofibres n'ont pas de fonctions spécifiques permettant de répondre directement aux exigences de certaines applications. En effet, dans des domaines tels que la filtration ou le biomédical, ces nanofibres purement polymériques trouvent rapidement des limites d'efficacité, d'où la nécessité de les coupler à d'autres matériaux. Afin d'améliorer les propriétés des nanofibres, des charges inorganiques peuvent être introduites au sein de la matrice polymère, conférant ainsi de nouvelles propriétés notamment en termes de fonctionnalisation et renforcement.

Dans cette étude, des charges poreuses telles que la Montmorillonite ou la silice mésoporeuse organisée (SMO) de type SBA-15 ont été utilisées pour leurs propriétés remarquables, telles qu'une surface spécifique élevée, une chimie de surface contrôlable et, dans le cas de la SBA-15 une distribution étroite de la taille des pores. La solution polymère et le procédé de dispersion ont été optimisés d'une part et l'influence de certains paramètres du procédé d'électrofilage a été étudiée d'autre part. Un premier composite de nanofibres de PAN chargées à 18, 20 ou 30 % en masse de particules microniques de SMO de type SBA-15 présentant une morphologie bâtonnets a été préparé. Ce composite PAN/SBA-15 devrait permettre l'administration contrôlée de médicaments. Le deuxième composite est constitué de nanofibres de PAN chargées par 18, 20 ou 30% en masse de particules de montmorillonite pour des

applications potentielles en piégeage de polluants. L'accessibilité à la porosité des particules de SBA-15 (~50%) a pu être déterminée par adsorption/désorption d'azote [2]. Des échanges cationiques $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$ et Na^+/CTA^+ (ion hexadecyltriméthylammonium) ont permis de mettre en évidence l'accessibilité à l'espace interfoliaire des particules de montmorillonite.

[1] A. Formhals, US patent, 1934, 1975504

[2] S. Almuhammed, N. Khenoussi, M. Bonne, L. Schacher, B. Lebeau, D. Adolphe, J. Brendle, *European Polymer Journal*, **2014**, *54*, 71-78

KN-11-684

Etude DFT de l'adsorption de CO dans un matériaux poreux : la Na-FAU et la Cu-FAU

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#KN-11-684

Z. Nour, H. Petitjean, D. Berthomieu.

Institut Charles Gerhardt-Montpellier, Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé, UMR5253 CNRS-ENSCM-UM2-UM1, 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 - Montpellier (France).

L'utilisation de petites molécules pour caractériser les propriétés d'adsorption, l'acidité ou la structure de matériaux poreux de la famille des zéolithes est largement rependue. Nous nous intéressons depuis plusieurs années à la caractérisation de la position des ions alcalins et métaux de transition dans la FAU par l'utilisation de la molécule sonde CO car elle conduit à un signal intense associé au mode d'élongation de CO dans le domaine infrarouge.[1-3]

Nous montrerons comment les calculs quantiques DFT permettent de prédire le mode d'adsorption de CO dans le cas de la FAU échangées par des ions Na⁺ et Cu^I. Ce travail vise à améliorer l'attribution du spectre de CO adsorbé dans les faujasites échangées au sodium et au cuivre(I). Il évalue en particulier l'importance des adsorptions multiples (plusieurs molécules sur un même site ou une molécule pontant deux sites). Il s'appuie sur la modélisation DFT de 2 types de modèles, périodiques et clusters, avec des rapports Si/Al de 2,5 et 1. Lors de l'introduction de plusieurs molécules de CO, l'optimisation de géométrie par des méthodes classiques prédit la possibilité d'une adsorption multiple de 2 ou 3 molécules sur un même site sodium.[3] La modélisation de ces adsorption multiples par des méthodes quantiques est très sensible à la méthode de calcul utilisé, les forces de dispersion ayant un rôle crucial dans l'interaction sodium-CO.[4]

[1] Hadjiivanov, K. I.; Vayssilov, G. N. Adv. Catal. 2002, 47, 307.

[2] Z. Nour, H. Petitjean, D. Berthomieu, J. Phys. Chem. C 114 (2011) 17802.

[3] Z. Nour, D. Berthomieu, Q. Yang, G. Maurin, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 24512. et Z. Nour, D. Berthomieu, G. Maurin Journal of Physical Chemistry C (2013) vol. 117 issue 42 October 24, 2013. p. 22165-22168

[4] Z. Nour, D. Berthomieu, Molecular Simulation 40 (2014) 33.

CM-11-704

Préparation de membranes à base de silice par un nouveau procédé de dépôt sur des supports macroporeux en milieu CO₂ supercritique

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-704

M. Drobek ¹, V. Durand ², M. Duchateau ², A. Hertz ², J.C. Ruiz ², S. Sarrade ³, C. Guizard ¹, A. Julbe ¹.

¹Institut Européen des Membranes, ENSCM-UM2-CNRS UMR5635, Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ²Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) – Centre de Marcoule – DTCD/SPDE/LPSD - Bagnols Sur Cèze (France), ³CEA, DEN, Saclay - Gif-Sur-Yvette (France).

Cette étude concerne l'évaluation d'un procédé original de fabrication de couches minces supportées en milieu CO₂ supercritique (SC), pour la fabrication de membranes à base de silice et d'oxyde d'yttrium sur des supports tubulaires de microfiltration en céramique. Ce procédé à faible impact environnemental, utilise un flux de CO₂ SC contenant des espèces réactives de type sol-gel, pour former une membrane suivant un mécanisme de filtration. Le tube support est maintenu à une température fixe (40-150°C) au cours du procédé de filtration des précurseurs. Ainsi, les espèces réactives, ici à base d'alkoxyde de silicium et d'acétate d'yttrium, s'accumulent sur la surface interne du tube pour former dans un premier temps une membrane dynamique qui se consolide par réaction chimique entre ces espèces. Le profil de montée de la pression transmembranaire dans le tube constitue la signature de formation de chaque membrane [1]. Un post-traitement thermique des membranes est effectué entre 400 et 550°C avant de mesurer les propriétés de perméation de gaz de ces membranes jusqu'à 350°C. Les paramètres du procédé de dépôt sont discutés en relation avec les résultats de perméation gazeuse des membranes. Un mécanisme de transport thermiquement activé de l'hélium a été mis en évidence jusqu'à 350°C pour certaines de ces membranes, démontrant ainsi l'intérêt de ces tamis moléculaires pour des applications de purification de l'hélium ou de l'hydrogène [2].

Références:

1. V. Durand, M. Drobek, J.-C. Ruiz, A. Hertz, S. Sarrade, C. Guizard, A. Julbe, Evaluation of a new On-Stream Supercritical Fluid Deposition process for sol–gel preparation of silica-based membranes on tubular supports, *Journal of Supercritical Fluids*, 77 (2013) 17-24.
- 2.V. Durand, M. Drobek, M. Duchateau, A. Hertz, J-C. Ruiz, S. Sarrade, C. Guizard, A. Julbe, Potential of sub- and supercritical CO₂ reaction media for sol-gel deposition of silica-based molecular sieve membranes, *Separation and Purification Technology*, 121 (2014) 30-37.

AF-11-707

Synthèse d'oxydes mixtes de type pérovskite par confinement dans la silice mésoporeuse

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-707

S. Tezkraat ¹, D. Sellam ¹, K. Ikkour ¹, R.M. Navarro Yerga ².

¹DEPARTEMENT DE CHIMIE FACULTE DES SCIENCES UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI - Tizi-Ouzou (Algérie), ²Instituto de Catalisis et Petroleoquimica Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Cientificas - Madrid (Espagne).

Synthèse d'oxydes mixtes de type pérovskite par confinement dans la silice mésoporeuse

D. SELLAM^a, K. IKKOUR^a, S. TEZKRATT^a, R.M. NAVARRO YERGA^b.

a : Université Mouloud Mammeri LCGC Tizi-Ouzou 15000 (Algérie).

b : Instituto de Catalisis et Petroleoquimica Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Cientificas Spain.

Résumé

Les solides poreux sont depuis longtemps utilisés comme adsorbants ou comme supports catalytiques grâce à leur surface spécifique très élevée. En 1998 [1], un nouveau matériau mésoporeux silicique noté SBA-15 est proposé par l'équipe de Stucky. Ces matériaux présentent un arrangement des pores hexagonal ordonné et qui possèdent des murs inorganiques épais (entre 3 et 7 nm). La taille de pore est ajustable de 4 à 15 nm environ. Une telle épaisseur de mur favorise une grande stabilité thermique et hydrothermale. Dans ce présent travail, nous avons utilisé la silice SBA-15 pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde mixte LaNiO₃ de type pérovskite par confinement. Une série d'oxyde mixte X%LaNiO₃/SBA15 (X : pourcentage de LaNiO₃) a été préparée par la procédure d'auto-combustion de complexe glycine - nitrate dans le support de la silice SBA-15 de taille de pores de 8 nm [2, 3]. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par différentes techniques, leur réactivité a été étudiée dans la réaction de reformage à sec du méthane.

Les diffractogrammes de rayons X aux bas angles obtenus pour le support ont montré l'existence d'un pic intense et deux autres pics de faible intensité qui caractérisent la structure hexagonale du support. Les mêmes pics de diffraction ont été enregistrés pour les oxydes supportés (Figure 1).

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour nos matériaux sont de type IV, ce qui est caractéristique des solides mésoporeux (Figure 2). L'ajout de l'oxyde-mixte dans la porosité n'entraîne pas de modification de la forme de l'isotherme qui reste de type IV quelle que soit le pourcentage de l'oxyde mixte. Les analyses d'adsorption/désorption de N₂ sont donnés dans le tableau1.

Ces solides ont trouvé leur application dans la réaction de reformage à sec du méthane.

Tableau1: Analyses des isothermes d'adsorption/désorption de N₂.

Echantillons	Structure	SBET (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (nm)
SBA15(8)	Hexagonale	483	1.3	8
10LaNi-SBA8	Hexagonale	406	1	8
30LaNi-SBA8	Hexagonale	288	0.64	7.8

References

- [1]: D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B.F. Chmelka and G.D.Stucky, Science, 279, 548 (1998).
- [2]: D. Sellam, M. Bonne, S. Arrii-Clacens, G. Lafaye, N. Bion, S. Tezkraat, S. Royer, P Marécot and D. Duprez, Catal. Today, 157, 131 (2010).
- [3]: J.P. Dacquin, D. Sellam, C. Batiot-Dupeyrat, A. Tougeri, D. Duprez and S. Royer, ChemSusChem, 7, 631 (2014).

CM-11-712

Structuration de silice mésoporeuse par des copolymères à blocs PEO-*b*-PNIPAM permettant une libération aisée de la porosité et une incorporation efficace de principes actifs.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-712

M. Bathfield ¹, C. Gérardin ², P. Lacroix-Desmazes ³.

¹ICGM-IAM/MACS - Montpellier (France), ²ICGM-MACS - Montpellier (France), ³ICGM-IAM - Montpellier (France).

L'utilisation d'agrégats micellaires de copolymères à blocs de poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(*N*-isopropylacrylamide) (PEO-*b*-PNIPAM) en tant qu'agent structurant de la silice sera développée dans cette présentation orale.

Synthétisés à partir d'un macro-agent de transfert de chaîne à base de PEO (PEO-ATC) par un procédé de polymérisation contrôlée (de type RAFT), une structure dissymétrique, parfaitement bien définie, des copolymères à blocs PEO-*b*-PNIPAM a été visée. Cela implique l'obtention de chaînons de PNIPAM de faibles degrés de polymérisation DP (en comparaison avec le DP du bloc PEO), et conduit à une forte dépendance de la température critique de micellisation (TCM) des copolymères à blocs avec la longueur du bloc PNIPAM. L'existence de cette TCM rend le processus d'agrégation réversible et donc contrôlable.

Après un rapide bilan des conditions optimales permettant la synthèse de silice mésoporeuse bien structurée, deux principaux avantages liés à l'utilisation de copolymères à blocs à processus d'agrégation réversible seront développés :

- Libération aisée de la porosité à l'aide de simples lavages aqueux à température ambiante et récupération de l'agent structurant. Cela évite ainsi l'utilisation d'agent structurant sacrificiel qui est perdu durant l'usuelle étape énergivore de calcination. Il s'agit donc ainsi d'un nouvel exemple d'écoconception de silice mésoporeuse structurée.^{1, 2}
- Incorporation efficace de principes actifs et sa libération contrôlable en fonction de la température. Ce point sera illustré par le simple ajout d'ibuprofène dans la formulation initiale conduisant (après condensation du précurseur silicique) à la silice mésoporeuse. La stratégie

de synthèse, les rendements d'incorporation et les cinétiques de relargage seront en particulier comparés à des travaux similaires de la littérature.^{3, 4}

Enfin, suivant la même stratégie de synthèse, l'utilisation d'autres copolymères à blocs de natures chimiques différentes sera évoquée. Cela ouvre la voie à la synthèse aisée de silice mésoporeuse à pores fonctionnalisés et de taille contrôlée tout en étendant considérablement les potentiels domaines d'applications.

1. N.Baccile, J.Reboul, B.Blanc, B.Coq, P.Lacroix-Desmazes, M.In and C.Gérardin, *Angew.Chem.Int.Ed.*, **2008**, *47*, 8433.

2. C.Gérardin, J.Reboul, M.Bonne and B.Lebeau, *Chem.Soc.Rev*, **2013**, *42*, 4217.

3. B.-S.Tian and C.Yang, *J.Nanosci.Nanotechnol.*, **2011**, *11*, 1871.

4. Z.Zhou, S. Zhu and D.Zhang, *J.Mater.Chem.*, **2007**, *17*, 2428.

CM-11-716

Un champ de forces polarisable pour les argiles

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-716

S. Tesson, M. Salanne, S. Tazi, B. Rotenberg, V. Marry.

Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 8234, PHENIX, F-75005 - Paris (France).

Les argiles ont de nombreuses applications industrielles, notamment dans le domaine de l'énergie et de l'environnement (récupération du pétrole, assainissement du sol, barrière géologique pour les déchets radioactifs et le CO₂), pour lesquelles l'étude de l'interaction entre l'eau contenue dans les sols et les matériaux argileux est primordiale. Les argiles sont composées de feuillets d'aluminosilicate dont la charge négative est compensée par des contre-ions situés entre les feuillets. La valeur et la localisation de la charge, ainsi que la nature du cation compensateur qui va plus ou moins bien s'hydrater, jouent un rôle majeur sur les propriétés du fluide et en particulier sur ses propriétés de transport.

La valeur de la charge négative portée par les feuillets provoque des comportements différents en fonction de l'argile vis-à-vis de l'eau. Une argile neutre sera plutôt hydrophobe alors qu'une chargée sera plutôt hydrophile. Ce caractère hydrophile est dû en partie à l'hydratation des contre-ions situés entre les feuillets, qui provoque le gonflement des nanopores de l'argile.

A l'heure actuelle, les simulations moléculaires classiques tout atome permettent une description atomique de la structure, de la thermodynamique et de la dynamique du fluide à l'interface. Elles ont permis d'expliquer le caractère hydrophobe/hydrophile de différentes argiles comme : le Talc, la Pyrophyllite et la Montmorillonite^[1,2]. Malheureusement, les résultats numériques ne permettent pas toujours de reproduire quantitativement les résultats expérimentaux, provoquant un doute sur la véracité des résultats et la validité des interprétations déduites des simulations^[3]. Pour l'étude des argiles, aucun champ de forces classique ne tient compte de la polarisabilité des molécules, alors qu'elle joue un rôle non négligeable du fait de la présence d'un champ électrique à la surface^[4]. C'est pourquoi le laboratoire PHENIX développe un champ de forces polarisable issu de calculs DFT pour étudier les systèmes argile/eau. Des premiers résultats très prometteurs montrent que ce champ de forces développé pour les argiles neutres et chargées reproduit les données expérimentales de manière satisfaisante.

[1] Rotenberg, B. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 20521

- [2] Botan, A. *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **2013**, 117, 978-985
- [3] Marry, V. *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **2013**, 117, 15106-15115
- [4] Kamath, G. *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2013**, 25, 305003

AF-11-733

Puces à base d'organosilicés nanoporeux pour l'enrichissement sélectif de métabolites

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-733

C. Yeromonahos, A. Mombrun, C. Leclech, A. Bouamrani, V. Jousseume.

CEA, LETI - Grenoble (France).

La précision des analyses de fluides pathologiques humains pour le diagnostic précoce et la prédiction des réponses thérapeutiques est une priorité bio-clinique. Cependant la complexité intrinsèque des échantillons limite la détection des marqueurs de bas poids moléculaire présents à l'état de traces parmi une abondance de molécules non pertinentes de haut poids moléculaire. Le développement d'une stratégie adéquate de préparation des échantillons constitue donc un challenge technologique extraordinaire. Pour répondre aux verrous qui limitent l'usage de la spectrométrie de masse dans la découverte des biomarqueurs, nous avons développé un système rapide, efficace et fiable basé sur l'utilisation de films d'organosilicés nanoporeux qui améliorent la détection des métabolites spécifiques.

Les films nanoporeux de SiOCH ont été déposés sur des substrats de silicium par une méthode de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. La porosité a été introduite via la co-déposition d'une matrice organosilicée et de porogènes qui sont ensuite retirés par un traitement thermique assisté par UV. Le rayon moyen des pores est de 1.3 nm. Différents traitements plasma ont permis de faire varier le comportement hydrophile, la porosité et la composition chimique des films. Pour la détection de métabolites, 7.5 µl d'urine ou de sérum ont été déposés sur le film, incubés pendant 15 minutes, puis rincés à l'eau déionisée stérile. Les spectres de masse MALDI ont ensuite été acquis et analysés par Analyse des Composantes Principales.

Dans ce travail, nous montrons que cette méthode d'exclusion physico-chimique permet un enrichissement spécifique des métabolites issus de fluides biologiques complexes ainsi que leur protection contre la dégradation enzymatique. La corrélation entre la capacité d'enrichissement et les propriétés physico-chimiques des films a été étudiée. Ceci nous a permis de sélectionner la couche mince poreuse la plus adéquate pour cette application. Enfin, notre technique a été utilisée avec succès pour discriminer différents stades de pathologies cardiovasculaires à partir d'échantillons de sérum, et d'identifier les métabolites caractéristiques des différents stades.

En conclusion, ce système peu coûteux et industrialisable offre un protocole simple et rapide d'acquisition et de stockage des échantillons, et pourrait fournir une énorme amélioration pour la découverte des bio-marqueurs et le diagnostic.

AF-11-746

Synthèse de matériaux poreux par incorporation de liquide organique dans un géopolymère sodium-métakaolin

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-746

V. Cantarel ¹, D. Lambertin ¹, A. Poulesquen ¹, F. Frizon ¹, F. Leroux ², G. Renaudin ².

¹CEA (France), ²ICCF (France).

Dans le cadre du développement de matériaux poreux inorganiques pour des applications de filtration, de catalyse, d'isolant thermique et d'absorbants, les mousses de géopolymère sont largement étudiées. Le principe de préparation de mousse géopolymère est basé sur l'incorporation de fumée de silice ou d'aluminium métal dans le géopolymère frais provoquant un dégagement d'hydrogène gazeux et la formation d'un réseau poreux. De nombreuses études ont été réalisées afin d'améliorer le réseau poreux formé par la production d'hydrogène, en y incorporant des tensio-actifs sous agitation mécanique permettant l'incorporation d'air et la stabilisation des gaz dans le géopolymère frais. Il a été montré que l'augmentation de la quantité de tensio-actifs permettait d'augmenter la porosité du matériau.

Notre travail présente la réalisation de matériaux poreux bimodaux de géopolymère à partir d'une immobilisation de liquides organiques dans un matériau géopolymère et un traitement pour libérer la porosité. Le principe repose sur la stabilisation d'une émulsion de liquide organique dans une solution d'activation et ensuite par ajout du métakaolin, la formation d'un matériau composite liquide organique/géopolymère qui par traitement thermique permet de libérer la macroporosité (Figure 1). Des mesures de macroporosité ont donc été réalisées par Mercury Porosimetry Intrusion (MIP) sur différents géopolymères. Nous avons montré que la macroporosité du géopolymère pouvait être contrôlée par la nature des liquides organiques stabilisés dans la solution d'activation.

CM-11-777

Séparation isotopique d'un mélange gazeux dihydrogène/dideutérium par adsorption sur zéolithes

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-777

S. Lectez ¹, J.M. Simon ¹, J.M. Salazar-Cruz ¹, I. Bezverkhy ¹, G. Weber ¹, J.P. Bellat ¹, M. Macaud ².

¹Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS Université de Bourgogne, 9 A. Savary BP47870 21078 - Dijon (France), ²CEA, DAM, VALDUC, F-21120 - Is-Sur-Tille (France).

Les zéolithes de types FAU et LTA sont des matériaux poreux utilisés dans de nombreux procédés de séparation¹. Ces tamis moléculaires permettent d'extraire le dioxygène de l'air et sont également utilisés pour la séparation d'autres gaz permanents comme par exemple les mélanges propylène/propane², CO₂/N₂³ ou encore CO₂/CH₄³. L'aptitude d'un adsorbant à séparer les constituants d'un mélange dépend soit de ses propriétés d'exclusion (la taille de certains constituants les empêche d'entrer dans les pores), soit des propriétés de sélectivité énergétique (les constituants sont adsorbés plus ou moins fortement), soit des propriétés de sélectivité cinétique (les constituants ne diffusent pas à la même vitesse). Dans le cas de constituants de tailles petites et similaires, seules les propriétés de sélectivité énergétique et cinétique peuvent intervenir dans la séparation des constituants.

Notre travail a consisté à étudier sur différents systèmes (cristal infini, membrane et/ou cluster) et par différentes méthodes de simulation moléculaire (dynamique moléculaire classique et Monte-Carlo) prenant en compte les effets quantiques, l'adsorption à l'équilibre et hors équilibre de l'hydrogène, du deutérium et de leurs mélanges à basse température (40 K et 77 K) dans différents matériaux poreux : zéolithes FAU et LTA échangées avec divers cations compensateurs.

Pour chaque zéolithe, les isothermes d'adsorption et de coadsorption ont été simulées et comparées à celles mesurées expérimentalement à 77 K. La structure des phases adsorbées dans les cavités a été caractérisée dans les cas les plus révélateurs. Enfin les propriétés de transport des molécules de H₂ et de D₂ dans les cavités ont été déterminées à divers taux de remplissages. Les résultats obtenus permettent de dégager des éléments de réponse quand à l'origine de la sélectivité d'adsorption du deutérium par rapport à l'hydrogène.

Références :

- 1 T. Frising, P. Leflaive, *Micro. Meso. Mater.*, 114, 27-63 (2008)
- 2 I. G. Giannakopoulos and V. Nikolakis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 226-230 (2005)
- 3 K. Weh, M. Noack, I. Sieber, J. Caro, *Micro. Meso. Mater.*, 54,27-36 (2002)

CM-11-795

Performances des MOFs ioniques pour la capture de radionucléides

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-795

S. Rives ¹, A. Geneste ¹, F. Nouar ², B. Prélot ¹, J. Zajac ¹, P. Yot ¹, P. Horcajada ², T. Devic ², F. Salles ¹.

¹Institut C. Gerhardt Montpellier, UMR CNRS 5253, UM2-ENSCM-UM1 - Montpellier (France), ²Institut Lavoisier, UMR CNRS 8180, Université de Versailles St-Quentin-en-Yvelines - Versailles (France).

La capture des ions radioactifs est particulièrement importante pour le traitement de l'eau lors d'accidents nucléaires ou pour assurer l'intégrité du stockage profond des déchets radioactifs à haute activité. L'étude proposée vise à explorer l'utilisation potentielle de MOFs ioniques très récemment synthétisés (MOFs à réseaux chargés nécessitant la présence d'ions extra-réseau) contenant des cations alcalins ou des anions halogénures dans leurs pores. Comparés aux autres solides poreux, les MOFs ioniques sont très prometteurs car ils peuvent conduire à des améliorations significatives sur plusieurs points dont : (i) un échange des ions et une maîtrise du design des structures cristallographiques, (ii) une accessibilité potentiellement accrue aux ions amplifiant la capacité d'échange et surtout la diffusion d'ions et (iii) une versatilité chimique permettant de moduler les propriétés électroniques et les polarités des cations/anions et du réseau. Toutefois le nombre d'études sur l'utilisation des MOFs dans les applications nucléaires reste très limité.

En couplant les simulations moléculaires et les méthodes expérimentales complémentaires, nous avons évalué la capacité de sorption de tels matériaux pour les ions radioactifs ($\text{Cs}^+/\text{Sr}^{2+}$ et I^-), connus pour être les principaux responsables de la pollution radioactive du fait de leurs grandes propriétés de diffusion. Pour ces applications, la stabilité aqueuse de ces matériaux a tout d'abord été évaluée. Les mécanismes d'adsorption et de diffusion des ions, la capacité et l'énergie associés à ces processus de sorption d'ions ont ensuite été déterminés pour valider l'utilisation de ces MOFs à la place des argiles, résines ou zéolithes. Les coefficients de diffusion déterminés par Dynamique Moléculaire confirment que (i) les ions alcalins diffusent plus vite que les ions $\text{Cs}^+/\text{Sr}^{2+}$ dans le Zn-BTeC et (ii) les ions Cl^- diffusent plus vite que les ions I^- dans le MIL-127(Fe). Ces résultats illustrent la possibilité que l'échange d'ions se fasse en faveur des radionucléides. Les simulations Monte Carlo montrent une forte affinité de ces derniers pour les sites d'adsorption (fortes enthalpies d'adsorption), confirmée par la comparaison des énergies d'activation de diffusion obtenues en Dynamique Moléculaire. La simulation montre donc que ces matériaux sont intéressants pour la capture de radionucléides.

Les résultats expérimentaux confirment cette observation.

AF-11-810

Argiles gonflantes: Diffusion des cations alcalins et alcalino-terreux et Moteurs de l'Hydratation

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-810

F. Salles ¹, B. Prélot ¹, J. Zajac ¹, O. Bildstein ², H. Van Damme ³.

¹Institut C. Gerhardt Montpellier, UMR CNRS 5253, UM2-ENSCM-UM1 - Montpellier (France), ²CEA, DEN, DTN/SMTA/LMTE, Cadarache, 13108 Saint Paul-lez-Durance - Saint Paul Les Durance (France), ³PPMD / ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 5 - Paris (France).

Dans le cadre du stockage des déchets radioactifs, l'évaluation de la mobilité des cations compensateurs de charge dans l'espace interfoliaire est nécessaire pour élucider les mécanismes de diffusion se produisant au cours de l'hydratation et donc déterminer précisément l'impact des molécules d'eau sur l'accessibilité des cations compensateurs. En utilisant d'une part les données obtenues par isothermes d'adsorption permettant d'accéder aux surfaces spécifiques et donc à la quantité de cations réellement hydratés et d'autre part les mesures de conductivité électrique, il est possible de remonter aux coefficients de diffusion des cations. Cette étude a été menée sur une montmorillonite saturée par des cations alcalins et alcalino-terreux.

Les résultats montrent que la mobilité des cations compensateurs augmente au fur et à mesure de l'hydratation pour les cations Li^+ et Na^+ présents dans l'espace interfoliaire. En effet, ces cations se détachent de la surface des feuillets lorsqu'un nombre suffisant de molécules d'eau les entourent. On observe que les cations compensateurs peuvent atteindre des coefficients de diffusion proches de celui de l'autodiffusion de l'eau ($2.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) aux fortes humidités relatives. Au contraire, les ions Cs^+ restent fortement attachés au feuillet puisque leur état d'hydratation est très limité. Il s'ensuit que la diffusion du Cs^+ n'évolue quasiment pas avec l'état d'hydratation. Le cation K^+ possède un comportement intermédiaire. La comparaison de ces résultats expérimentaux avec les résultats obtenus par des calculs électrostatiques combinés avec des mesures de calorimétrie d'immersion permet de déterminer les mécanismes d'hydratation des argiles gonflantes en fonction de la nature du cation compensateur. Il apparaît alors clairement que l'hydratation des cations les plus petits (Li^+ et Na^+) est le moteur de l'hydratation dans les montmorillonites, au contraire des cations plus gros pour lesquels l'hydratation des surfaces est prédominante [1].

[1] (a) Salles F., Douillard J.M., Bildstein O., Gaudin C., Prélôt B., Zajac J., Van Damme H., J. Colloid Interface Sci. 2013, 395, 269-276, (b) Salles F., Bildstein O., Douillard J.M., Jullien M., Van Damme H., J. Phys. Chem. C 2007, 111(35), 13170-13176

CM-11-860

Complex Multiporous Monoliths by the Freezing-Induced Self-Assembly process

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-860

J. Dhainaut ¹, G. Piana ¹, S. Deville ¹, C. Guizard ², M. Klotz ¹.

¹Laboratoire de Synthèse et Fonctionnalisation des Céramiques, UMR3080 CNRS/Saint-Gobain, 550 Av. Alphonse Jauffret - F-84306 Cavailon (France), ²Institut Européen des Membranes, ENSCM-UM2-CNRS UMR5635, Université Montpellier 2, Place Eugène Bataillon - F-34095 Montpellier Cedex 5 (France).

Transition aluminas are present in several industrial processes due to their inherent properties, easy preparation and availability. Particularly, gamma-Al₂O₃ is used as support when high textural properties are required, such as in heterogeneous catalysis. Up to now, most of gamma-Al₂O₃ research efforts have been devoted to generating and tuning micro- or mesoporosity, largely underestimating the benefits of adding macropores to act as rapid transport conduits to the active sites. Multiporous microreactors including oriented macropores would thus be particularly attractive for application in liquid continuous flow reactors wherein rapid pore diffusion is required.

Such macropores can be generated using ice-templation. This process consists in the progressive removal of water molecules from an initial solution by the controlled growth of ice crystals. The ice crystals arrange in a characteristic lamellar macrostructure. They are further removed by freeze drying. Ceramic monoliths with aligned tubular macropores of a few tens of microns in size pores are obtained after thermal treatment.

Herein, we will show that by associating surfactant self-assembly to ice-templation, monoliths with hierarchical organized porosity can be achieved in a one step process: freezing induced self-assembly.

In a first part, silica based monoliths will be described in order to demonstrating that ordered mesopores can be obtained by freezing, despite the unfavourable conditions. The silica monoliths present an ice-templated foam-like macroporosity, combined with a 2D hexagonal mesostructure, templated by the addition of a non-ionic surfactant (Pluronic 123). The two levels of porosity are interconnected by straight porous channels perpendicular to the macropore surface. A tentative formation mechanism is proposed, based on surfactant self-assembly triggered by its progressive concentration induced by the growing ice crystals.

The same principle is then applied to alumina for their interest as catalyst support. The properties of the monoliths are extensively characterized and compared to purely macroporous samples.

CM-11-884

Synthèse de Carbure de Silicium Mésoporeux par Imprégnation de Silices Mésoporeuses avec des Polymères Précurseurs de Céramiques

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire
spécifique

#CM-11-884

T. Nardin, B. Gouze, J. Cambedouzou, C. Rey, O. Diat.

ICSM, Institut de Chimie Séparative de Marcoule, UMR 5257,
CEA/CNRS/ENSCM/Université Montpellier 2 - Bagnols-Sur-Cèze (France).

Grâce à ses excellentes propriétés de résistance et de conductivité thermique ainsi qu'à sa stabilité mécanique et chimique à température ambiante et à haute température, le carbure de silicium (SiC) est un matériau de choix pour le gainage du combustible nucléaire ou les supports de catalyseurs. Cependant, une grande surface spécifique est requise pour ce type d'applications.

Dans cette étude, nous présentons la synthèse de SiC mésoporeux par une approche dite de « Hard Templating » [1]. Des SiCs ont été synthétisés par infiltration de silices mésoporeuses telles que la SBA-15 [2] par des polymères précéramiques. Un allylhydropolycarbosilane commercial et le poly-1,3,5-trisilacyclohexane ont été utilisés en tant que polymères précéramiques. Après pyrolyse et dissolution du template solide dans une solution d'acide fluorhydrique, des répliques en SiCs ont été obtenues.

La figure 1 présente des images de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une réplique en SiC de SBA-15. La structure de ce SiC présente une porosité multi-échelle avec des macropores partiellement remplis de structure tubulaires. Ces structures sont le résultat de l'imprégnation des mésopores de la SBA-15 par le polymère précéramique.

Les produits synthétisés ont été caractérisés par diffraction des rayons X, diffusion des rayons X aux petits angles, microscopie électronique et adsorption d'azote. D'après nos observations, notre procédure permet de préserver la structure à l'échelle nanométrique du template de silice et conduit à des SiCs poreux à haute surface spécifique (jusqu'à $450\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) avec des morphologies ajustables.

[1] Borchardt, L.; Hoffmann, C.; Oschatz, M.; Mammitzsch, L.; Petasch, U.; Herrmann, M.; Kaskel, S. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 5053–5067.

[2] Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* 1998, 279, 548–552.

CM-11-886

Identification de la conductivité thermique du squelette solide d'une mousse géopolymère par une approche multi échelle analytique et numérique

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-886

J. Henon ¹, F. Pennec ², A. Alzina ², J. Absi ³, D. Smith ³, S. Rossignol ³.

¹Docteur - Limoges (France), ²Maitre de conférences - Limoges (France), ³Professeur - Limoges (France).

Les géopolymères sont des liants aluminosilicatés. L'ajout de porosité importante au sein de ces derniers, leur confère de bonnes propriétés mécaniques et chimiques leur permettant de présenter un caractère d'isolant thermique. Dans ces travaux, des mousses géopolymères potassium ont été élaborées à l'ambiante (<70°C) par un procédé de dégagement gazeux in situ. Le contrôle de la porosité montre une homogénéité relative à caractère fortement multi-échelle. Toutefois, les mesures de conductivité thermiques de ces mousses ont donné des valeurs variant de 0.35 à 0.12 W.m-1.K-1 pour des taux de porosité entre 65 et 85 %. Dans un objectif de prédire les propriétés thermiques de ces mousses et mettre l'accent sur la relation « microstructure-conductivité thermique », la connaissance de la conductivité thermique de leur squelette solide (λ_s) est primordiale. Toutefois, il n'existe que peu de travaux relatifs à la détermination de cette valeur dépendant de la composition de départ. De par la formulation utilisée, l'agent porogène participe au réseau final, et il n'est pas possible d'obtenir un matériau dense afin d'effectuer une mesure directe de λ_s . L'objectif de ces travaux est donc d'utiliser les méthodes analytiques et numériques par raisonnement inverse afin d'identifier la valeur de λ_s . Une analyse multi-échelle quantitative de la porosité a été faite par analyse d'images, apportant des informations nécessaires aux calculs ainsi que des mesures de conductivité thermique (fil chaud et flumètre). Analytiquement, divers modèles de la littérature permettent d'encadrer λ_s entre 0.95 and 1.35 W.m-1.K-1. Pour traiter les aspects de la microstructure, des Volumes Élémentaires Représentatifs (VER) de la mousse ont été construits servant de base de calculs numériques par éléments finis couplés à une approche d'homogénéisation. Ils supposent l'homogénéité de la matrice à l'échelle concernée. Au final, la prédiction numérique restreint la valeur de λ_s entre 1.09 et 1.12 W.m-1.K-1 ce qui est en accord avec la valeur d'un composé de type géopolymère.

CM-11-895

Supramolecular Ordering of Glassforming Binary Liquids Induced by Nanoscale Confinement

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-895

R. Mhanna ¹, A.R. Abdel Hamid ¹, R. Lefort ¹, D. Morineau ¹, B. Frick ².

¹Institut de Physique de Rennes, CNRS-Université Rennes 1 - Rennes (France), ²Institut Laue-Langevin - Grenoble (France).

Different mesoscopic structures have been observed in binary mixtures of alcohol, often related to their incomplete mixing at the molecular level in apolar solvent or in aqueous solution. The confinement of fully miscible Tert-butanol /toluene binary mixtures in the straight and mono-dispersed rigid channels of mesoporous MCM-41 and SBA-15 silica molecular sieves leads to the formation of supramolecular assemblies investigated by neutron diffraction experiments.

Systematic H/D contrast matching neutron diffraction studies suggest the nano-segregation of the two components (core-shell structure) induced by the preferential interaction of Tert-butanol with the silica surface of MCM-41 (D=3.5nm) (Fig.1).

Recent diffraction experiments on SBA-15 (D=7.5nm) proved that the segregation phenomenon could be maintained in much larger channels. Indeed, full extinction of the Bragg peaks was observed for pure contrast-matched Toluene; however, no extinction of the Bragg peaks was obtained for contrast-matched TBA/Tol mixture but rather a different modulation in their intensity (Fig.2). This observation is in agreement with the computed form factor of a cylindrical pore comprising a non-uniform radial distribution of the concentration of the two liquid constituents.

CM-11-907

Synthèse de monolithes zéolithiques à porosité hiérarchique pour le traitement des eaux radioactives

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-907

B. Saïd ¹, A. Grandjean ², A. Galarneau ¹.

¹ICGM-MACS - Montpellier (France), ²CEA - Marcoule (France).

En Mars 2011, la catastrophe de Fukushima a augmenté l'intérêt de la recherche sur la synthèse de nouveaux matériaux inorganiques poreux et stables pour la dépollution des eaux issues du nucléaire dans des milieux complexes comme l'eau de mer. Les cations radioactifs (Strontium et Césium) se retrouvent alors en compétition avec de nombreux autres cations naturellement présents (Calcium, Sodium ...), ce qui oblige à trouver des matériaux plus sélectifs et des procédés adaptés vis-à-vis de la capture de ces ions. Les zéolithes, de par leur capacité d'échange ionique, sont connues pour être d'excellents candidats pour la dépollution des eaux radioactives. La zéolithe LTA notamment présente de très bons résultats pour la capture du Strontium ^[1]. Cependant, une étape de mise en forme de la zéolithe est nécessaire, afin de pouvoir l'utiliser dans un procédé adapté aux conditions de radioactivité et également pour permettre une meilleure dépollution.

La zéolithe LTA a été synthétisée sous forme de monolithes macroporeux par synthèse pseudomorphique permettant la dépollution des eaux en flux, d'accéder à une automatisation du procédé et de s'affranchir du traitement de poudres radioactives. Ce monolithe micro/macroporeux de LTA a été testé avec une eau saline de type Fukushima et présente de très bons résultats vis-à-vis du piégeage du Strontium ^[1]. Une étude dynamique de l'échange en flux montre que le procédé n'est pas limité par la diffusion mais par la vitesse d'échange ionique. Cette dernière peut être améliorée en facilitant l'accessibilité des cations aux sites actifs, soit en diminuant la taille des nanocristaux de LTA en contrôlant leur nucléation/croissance, soit par ajout d'une mésoporosité ou soit par synthèse de zéolithes à plus grands pores.

[1] A. Sachse, A. Merceille, Y. Barré, A. Grandjean, F. Fajula, A. Galarneau, *Microporous and Mesoporous Materials*, 164, 251-258 (2012).

AF-11-1006

Elimination du cuivre en solution aqueuse par des argiles Algériennes (Supports solides Naturelles)

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1006

K. Tizaoui ¹, B. Benguella ².

¹Edudiante - Tlemcen (Algérie), ²Enseignant - Tlemcen (Algérie).

Résume :

Parmi les principaux polluants générés par les activités industrielles, les métaux lourds, tels que le Cu, le Pb, le Zn... posent des problèmes particulièrement préoccupants. En effet, ces éléments, par nature non biodégradables, présentent une forte écotoxicité et pourraient être impliqués dans de nombreuses pathologies. Ainsi, pour reprendre les termes d'un récent rapport de l'Office Parlementaire des Choix Scientifiques et Technologiques : « si les métaux lourds ont fait la civilisation, ils peuvent aussi la défaire ». Il est donc aujourd'hui indispensable non seulement de mieux connaître les effets de ces polluants sur les organismes vivants, mais aussi de mettre en oeuvre des solutions durables, visant à limiter leurs risques.

Dans ce contexte, notre étude est orientée vers l'utilisation des supports solides naturelle de type d'argile (argile marneuse et argile de Djabel Debbagh) dans le domaine de traitement des eaux métallifères est examiner les pouvoirs de rétention des argiles (marne et Djabel Dabbegh) des métaux lourds (Cuivre) par des procédés de dépollution (adsorption) et leurs éliminations. Parmi ces techniques utilisées l'adsorption a montré un intérêt pratique pour l'élimination du cuivre par l'argile marneuse et argile Djabel Dabbegh.

Les études menées en « batch méthodes » ont permis d'avoir un taux de fixation de 85 à 90 %. Cependant ses performances dépendent de certains facteurs (température, pH et la vitesse d'agitation). L'influence de ces paramètres constate une amélioration sensible de la capacité et de la vitesse d'adsorption du cuivre sur ces supports.

Les résultats ont montré que la rétention du cuivre est très rapide où l'équilibre est atteint au boue de 15 à 20 minute, la cinétique est de pseudo second ordre pour le Cu (II). L'étude thermodynamique pour le Cu (II) a montré que le processus d'adsorption est spontané (l'énergie libre négative). Ces résultats obtenus montre l'intérêt pratique et économique de

l'utilisation des argiles dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants métallifères.

Mots clés : Adsorption, argile, cuivre, support solide, argile marneuse, argile Djabel Dabbegh.

AF-11-1008

Synthèse de matériaux mésoporeux fonctionnalisés par des ligands acides

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1008

H. Miloudi.

université d'oran - Oran (Algérie).

Synthèse de matériaux mésoporeux fonctionnalisés par des ligands acides

H.Mohammedi ;H.Miloudi ;A.Tayeb ;A.Bengueddach.

Laboratoire de Chimie des Matériaux _Oran_ Algérie.

mohammedihabib@yahoo.fr

Abstract

Le but de notre travail d'utiliser des matériaux poreux ont de grandes surface spécifique afin de minimiser les polluants organiques et inorganiques dans les espaces écosystèmes.

Nos matériaux appartiennent aux matériaux a la famille MCM-41S d'une forme hexagonale, après on les ont fonctionnalisés par des ligands acides qui appartienne à la famille β dicétone pour but d'enrichir la surface par des sites actifs.

Nous avons remarqué que la structure hexagonal est toujours maintenue après la fonctionnalisation par les ligands acides (Bis-pyrazolone et HPSI).

Quoique l'étude de rétention des pesticides et des ions métalliques soit en cours de finalisation, mais nous avons pu obtenir quelques résultats méritant d'être discutés.

Résultats

RX de MCM-avant et après fonctionnalisation par des ligands acides (HPSI et BIS-PYRAZOLONE) :

silices	DpBJH	SBET(m ² /g)	Vp (cm ³ /g :TPN)
MCM-C	48,64 33,96	1320.1072	0.95
MCM-CI-HPSI	37	1230,4	0.85

Mots clés :

MCM-C, fonctionnalisation ,ligands acides (HPSI et BIS-PYRAZOLONE), rétention de pesticides et ions métalliques.

CM-11-1022

Modélisation multi-échelle pour les procédés de fabrication de pièces composites par injection

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1022

R. Agogué, P. Beauchêne.

Onera - Chatillon (France).

Le procédé Resin Transfer Moulding (RTM) est l'un des procédés de fabrication de pièces composites les plus utilisés dans l'industrie aéronautique. Il consiste à injecter une résine liquide à travers les fibres de carbone sèches puis à faire polymériser la résine pour obtenir la pièce composite.

Ce travail s'intéresse à la phase d'injection de ce procédé, couramment modélisée par un écoulement en milieu poreux. Une chaîne de modélisation multi-échelle est présentée. Cette chaîne permet de prévoir, par homogénéisation, la perméabilité du matériau à l'échelle du centimètre, en résolvant les équations de Stokes-Brinkman par différences finies sur un Volume Equivalent Représentatif (VER). Ce VER peut être obtenu grâce à des modèles CAO et/ou être issu d'une image de tomographie par rayons X. A l'échelle microscopique, l'orientation du tenseur de perméabilité peut être obtenue par traitement des informations issues de la micro tomographie puis utilisée pour le calcul de l'homogénéisation à l'échelle du VER.

Cette perméabilité homogénéisée est ensuite introduite dans des codes éléments finis résolvant les équations de Darcy diphasique à l'échelle macroscopique.

CM-11-1038

Eco-conception des matériaux carbonés à porosité contrôlée

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1038

M.G. Camelia, V. Loic, D. Luc, L.M. Jean Marc, V.G. Cathie.

Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, CNRS UMR 7361, Mulhouse - Mulhouse (France).

Grâce à leurs caractéristiques remarquables (taille de pores ajustable, large choix de la topologie du réseau poreux, connectivité des pores, surface spécifique élevée et bonne conductivité électrique), les matériaux carbonés à porosité contrôlée ont montré leurs intérêts dans de nombreuses applications telles que le stockage d'énergie (supercondensateurs, stockage d'hydrogène pour pile à combustible), la catalyse, dépollution, etc.

La conception de ces matériaux intéressants a été pour la première fois aboutie par la voie de synthèse appelée «exo-template» ou nano-duplication et plus récemment par l'approche «endo-template» qui sont les seules voies de synthèse des matériaux carbonés à porosité contrôlée. Cette dernière, est plus récente et particulièrement attractive à cause du nombre réduit d'étapes de synthèse et de son faible coût. Ce processus implique l'auto-assemblage de tensio-actifs en présence des précurseurs carbonés suivi par un traitement thermique. Cependant, le principal inconvénient de cette méthode est lié à la nature cancérigène des précurseurs carbonés habituellement utilisés (phénol et formaldéhyde).

L'acide glyoxylique un produit extrait des plants a été utilisé pour la première fois dans ce travail comme substituent au formaldéhyde [1]. Grâce à son double fonctionnalité, aldéhyde et acide carboxylique, l'acide glyoxylique joue non seulement le rôle d'agent de réticulation pour la formation de la résine phénolique avec le phloroglucinol, mais également un rôle de catalyseur par création de liaisons hydrogène entre les précurseurs. Ainsi, aucun catalyseur comme un acide ou une base forte habituellement utilisé n'est plus nécessaire.

Des films et poudres de carbone ayant des surfaces spécifiques et volumes poreux élevés, tailles des pores et géométries diverses ont été synthétisés en faisant varier les conditions de synthèse. Un mécanisme de synthèse est proposé en s'appuyant sur plusieurs techniques d'analyse : TPD-MS (désorption programmé en température couplé à la spectrométrie de masse), IR and C13 RMN [1].

En résumé, la voie de synthèse proposée ici représente une étape importante pour l'éco-conception des matériaux carbonés à porosité organisée en utilisant des précurseurs respectueux de l'environnement, pas de catalyseur, et par ailleurs, une approche simple, rapide et transposable à l'échelle industrielle.

1. C Matei Ghimbeu, L Vidal, L Delmotte, J-M LeMeins, C Vix-Guterl, Green Chem 2014, DOI:10.1039/C4GC00269E

AF-11-1075

Caractérisation des chars de pyrolyse issue de déchets en vue d'une réutilisation en épuration des gaz

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1075

A. Missaoui, A. Villot, C. Gérente, L. Le Coq.

GEPEA UMR CNRS 6144, Ecole des Mines de Nantes - Nantes (France).

~Dans l'objectif d'améliorer les performances économiques et environnementales des filières de production de conversion thermo-chimique de la biomasse, il est indispensable aujourd'hui d'envisager des synergies de valorisation énergie/matière au sein même des procédés. L'optimisation du procédé de pyrolyse, qui permet la dégradation de la biomasse en trois phases (huile pyrolytique, syngas et char), s'intègre dans cette démarche. En effet, le procédé de pyrolyse présente la particularité de concentrer les métaux ainsi que les éléments inorganiques dans le résidu solide (le char). Ce dernier, qui représente entre 15 et 30% en masse du déchet initial et 25% de l'énergie exploitable, ne peut être exploité en tant que combustible uniquement si son potentiel polluant (teneur en éléments inorganiques, métaux, etc.) est faible et si sa fraction en cendres est limitée. Dans le cas contraire, il est alors nécessaire de le valoriser via d'autres filières.

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés physico-chimiques des chars de pyrolyse obtenus pour différentes biomasses (bois de palettes usagées, boues de floculations, déchets alimentaires et balles de sarrasin) sous des conditions expérimentales données afin d'en déterminer les spécificités. La pyrolyse est réalisée dans un four rotatif en quartz (rampe 15°C/min avec un plateau à 500°C pendant 30 min). Cette première approche permettra de relier les propriétés physico-chimiques d'une biomasse donnée à la réactivité des chars obtenus. Bien que le char soit le matériau d'intérêt dans cette étude, les phases gazeuse et liquide seront également étudiées afin de réaliser le bilan énergétique du procédé.

Suivant les caractéristiques physico-chimiques des chars obtenus, deux voies de valorisation ont été identifiées dans le cadre de ce travail. La première concerne l'épuration des gaz de synthèse issus de pyrolyse, la seconde porte sur le traitement de biogaz. La mise en œuvre de procédé de filtration se fera au travers le développement et l'étude de lits fixes constitués de chars (fonctionnalisés ou non). Les polluants visés sont respectivement pour le gaz de pyrolyse les goudrons et les produits azotés considérées comme étant des précurseurs à la formation des NOx (HCN et NH3) et pour le biogaz les composés soufrés et aromatiques.

CM-11-1078

Nouveaux développements analytiques pour la caractérisation des poudres

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1078

E. Brackx ¹, S. Pages ¹, O. Dugne ¹, N. Tissot ¹, R. Elodie ², P. Renaud ³, L. Michel ⁴, C. Martiane ⁵.

¹CEA, DEN, DTEC, SGCS, LMAC, 30207 Bagnols sur Cèze, France - Bagnols Sur Ceze (France), ²CEA, DEN, DRCP, SECA, LCAR, 30207 Bagnols sur Cèze, - Bagnols Sur Ceze (France), ³ICSM UMR 5257 – CEA / CNRS / UM2 / ENSCM, 30207 Bagnols sur Cèze, France - Bagnols Sur Ceze (France), ⁴CeCaMa, Université de Bordeaux 1, 33608 Pessac CEDEX, France - Pessac (France), ⁵CP2M Université d'Aix Marseille III, Faculté des Sciences de Saint Jérôme, 13397 Marseille, France - Marseille (France).

Les poudres et matériaux solides divisés sont fortement représentés dans l'industrie en tant que produits finis ou intermédiaires dans les domaines alimentaire, cosmétique, de la construction, pharmaceutique, du transport, électronique et bien sûr énergétique. Leur utilisation optimale exige de maîtriser les procédés de transformation sur la base de la compréhension des différents phénomènes en jeu (frittage, réactivité chimique, pureté, etc...). Leur modélisation et compréhension requièrent un ensemble de données et de caractéristiques qu'il est plus ou moins complexe à obtenir.

L'objet de cette présentation est d'illustrer à travers des exemples, de l'utilisation de différentes techniques de caractérisation physicochimiques adaptées aux poudres analysées à l'état brut ou après préparation spécifique (polissage ionique).

Un première partie présente la caractérisation dimensionnelle (granulométrie, morphologie, porosité) à l'aide des techniques d'analyse d'images et de préparation associées: MEB, MET, FIB, tomographie électronique et X avec les possibilités en analyse d'image 2D et 3D.

Parmi les techniques d'imagerie seules les techniques par analyse d'image au MEB, tomographie FIB, IRM sont considérées comme des techniques de porosimétrie permettant d'accéder à une large gamme de taille de pores. La tomographie FIB permet également d'obtenir des informations sur la surface spécifique des poudres.

Une deuxième partie de ce travail présente la caractérisation chimique élémentaire. La cartographie EDS à faible tension sur des sections de poudre polie est utilisée pour

reconstruire la distribution des phases et détecter les impuretés présentes dans le grain solide et les agglomérats. La contribution de ce type de caractérisation pour comprendre les mécanismes de réaction dans la transformation de phase (spécialement les réactions solide-gaz) est illustrée par l'hydrofluorination du dioxyde d'uranium. En complément des analyses de surface par spectrométrie Auger permettent de caractériser l'oxydation de surface.

Une troisième partie présente la caractérisation de la réactivité chimique des poudres. Ces études sont réalisés par des traitements à haute température réalisés in-situ dans un MEB environnemental. Elles permettent l'observation de la transformation morphologique des poudres.

Les exemples présentés sont issus de matériaux de procédés de fabrication du cycle du combustible nucléaire.

CM-11-1079

Nouveau matériau catalytique fibreux créé par auto-enroulement et traitement thermique d'un film mince de polymère, fonctionnalisé par des nanoparticules de Fe₂O₃.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1079

C. Ghimbeu ¹, A. Egunov ¹, A. Ryzhikov ¹, Y. Saito ², L. Tzanis ¹, V. Luchnikov ¹.

¹Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, UMR 7361 CNRS-UHA - Mulhouse (France), ²The University of Tokyo, Graduate School of Agricultural and Life Sciences - Tokyo (Japan).

Un nouveau type de matériau fibreux est produit par auto-enroulement contrôlé de films minces de poly(4-vinyl-pyridine) (P4VP) dans de l'eau acidifiée. Les fibres qui sont produites de cette manière ont une morphologie interne complexe et une grande surface interstitielle. Cet approche ouvre une nouvelle voie pour la fabrication de nouveaux matériaux fibreux dit « intelligents », car elle permet de fonctionnaliser la structure interne des fibres avant l'enroulement. Le chargement des fibres auto-enroulées par des micro- ou des nanoparticules inorganiques est notamment intéressant car il permet d'atteindre un taux de chargement de nanoparticules très élevé. Les fibres auto-enroulées peuvent alors servir de template pour la fabrication d'un matériau fibreux inorganique hautement poreux. Nous avons préparé des fibres de P4VP chargés par des nanoparticules d'oxyde ferrique (Fe₂O₃). Ces fibres composites ont été traités thermiquement sous l'atmosphère inerte à 700C ou 900C. Le matériau fibreux obtenu (fig.1) est formé essentiellement par des nano- et microparticules qui constituent plus de 98% de la masse des fibres, et qui sont tenues ensemble par une mousse de carbone à grande surface spécifique. Ce matériau possède à la fois une forte perméabilité pour des gaz et fluides, grâce à sa structure fortement poreuse ainsi qu'une activité catalytique qui est due aux particules à base de fer. Cela permet d'envisager son utilisation dans le design des filtres catalytiques. Les autres propriétés intéressantes de nouveau matériau sont sa bonne conductivité électrique et susceptibilité magnétique.

[1] V. A. Luchnikov , Y. Saito , L. Tzanis, Macromol. Rapid Commun. 33 (2012) 1404–1408.

[2] C.M. Ghimbeu, A.I. Egunov, A.S. Ryzhikov, V. A. Luchnikov, article soumis

AF-11-1097

ELABORATION DE MATERIAUX MESOPOREUX FONCTIONNALISES DE TYPE SBA ET APPLICATION EN ADSORPTION DU CUIVRE

**11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire
spécifique**

#AF-11-1097

R. Ouargli ¹, R. Hamacha ¹, A. Bengueddach ¹, N. Benharrats ².

¹Laboratoire de Chimie des matériaux, Université d'Oran - Oran (Algérie), ²Faculté de Chimie, USTO M. Boudiaf, - Oran (Algérie).

~~L'objectif de ce travail est l'identification des paramètres clés mis en jeu lors de l'élimination des métaux lourds tels que le cuivre existants dans les eaux usées, par ces deux matériaux SBA-15 et SBA-16 fonctionnalisés par un ligand organique. En premier lieu, on a procédé à la synthèse de SBA-15 et SBA-16 en utilisant respectivement un copolymère triblock PEO20PP070PE20 (Pluronic P123) et un mélange de Pluronic P123 et Pluronic F127 (EO106-PO70-EO106), dans des conditions fortement acides et en présence d'un précurseur inorganique tétra-éthylortho-silicate (TEOS). Après le terme de cristallisation on calcine les matériaux à une température de 550°C pour libérer les pores de l'agent structurant. Enfin, on procède à l'imprégnation des matériaux calcinés par un ligand de caractère acide 1-phenyl-3-methyl-4-steoroyl-5-one (HPMSP).

Le ligand et les matériaux calcinés SBA-15 et SBA-16 sont dissous dans un volume satisfaisant de chloroforme sous agitation magnétique pendant 6 heures, ensuite on évapore le solvant par un rotateur à vapeur et enfin, les produits obtenus sont séchés à 40°C pendant 2 heures.

Les matériaux synthétisés de type SBA-15, SBA-16 et fonctionnalisés SBA-15/HPMSP et SBA-16/HPMSP font l'objet de plusieurs techniques d'analyses tels que la diffraction des rayons X, l'adsorption d'azote à 77°K, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et analyses thermiques (ATG/ATD).

Les résultats obtenus montrent qu'on obtient des structures mésoporeuses hexagonale et cubique très bien ordonnées avec des diamètres de pores de 63 Å pour SBA-16 et 97 Å pour SBA-15. Les matériaux imprégnés conservent la structure du matériau mésoporeux et ce qui nous confirme que la régularité des canaux unidimensionnels (SBA-15) et tridimensionnels (SBA-16) n'a pas été modifiée par l'imprégnation du ligand.

Enfin, ces matériaux fonctionnalisés ont fait l'objet d'une extraction liquide solide du cuivre. Les résultats ont montrés que la cinétique d'extraction du cuivre est très rapide par l'utilisation de ces deux matériaux imprégnés SBA-15/HPMSP et SBA-16/HPMSP avec des taux d'extraction

très élevés qui peut atteindre les 100% à un pH de 3,2 dans un milieu aqueux de sulfate. Pour ne bonne extraction à des pH < 3, le milieu nitrate est favorable pour l'extraction du cuivre par ces matériaux avec une capacité d'extraction de 25 mg/g et 22 mg/g en utilisant respectivement SBA-16/HPMSP et SBA-15/HPMSP.

CM-11-1106

Aérogels de polyuréthane mésoporeux pour l'isolation thermique : propriétés texturales, thermiques et mécaniques

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1106

N. Diascorn ¹, H. Sallée ², A. Rigacci ¹, P. Achard ¹.

¹MINES ParisTech, PERSEE (Centre procédés, énergies renouvelables, et systèmes énergétiques) - Sophia-Antipolis (France), ²CSTB (Centre Scientifique et Thermique du Batiment) - Saint Martin D' Hères (France).

La réduction des pertes thermiques dans le secteur du bâtiment représente à l'heure actuelle un enjeu majeur au vu de la transition énergétique « en marche ». Dans ce contexte, les matériaux superisolants à pression atmosphérique de type aérogel apparaissent comme une solution très prometteuse [1]. Certains aérogels organiques présentent des niveaux de conductivités thermiques très faibles et leurs propriétés mécaniques sont significativement supérieures à celles des aérogels de silice. Parmi ces matériaux, les aérogels à base de polyuréthane s'avèrent les plus prometteurs [2].

L'objectif est ici d'étudier les propriétés principales d'aérogels organiques de type polyuréthane. Ces matériaux sont élaborés via une synthèse sol-gel et un séchage au CO₂ supercritique. Dans un premier temps, l'influence de la concentration en catalyseur a été étudiée afin de réduire la cinétique sol-gel. Ce paramètre a une influence significative sur la masse volumique apparente des matériaux secs. Les échantillons ont ensuite été analysés d'un point de vue textural, thermique et mécanique afin de déterminer les principales corrélations entre ces propriétés.

Les mesures de conductivité thermique ont été réalisées en régime permanent. On observe une plage de masse volumique apparente optimale ($\rho = 0,18 \text{ g.cm}^{-3} \pm 0,02$), qui permet d'atteindre une conductivité thermique d'environ $0,018 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dans les conditions ambiantes. La caractérisation mécanique a été réalisée conjointement par compression uniaxiale et analyse par corrélation d'images. Les propriétés mécaniques obtenues grâce à ces essais (module d'Young, coefficient de Poisson, ...) sont fortement dépendantes de la masse volumique des échantillons. L'évolution des propriétés thermiques et mécaniques des aérogels de polyuréthane peut être directement corrélée à l'évolution de leurs caractéristiques texturales. Ces caractérisations reposent notamment sur des observations MEB, des isothermes d'adsorption-désorption d'azote et de la porosimétrie mercure non-intrusive.

L'élaboration d'aérogels de polyuréthane avec une concentration réduite en catalyseur permet de contrôler leur masse volumique, ce qui aboutit à un matériau présentant un compromis thermo-mécanique prometteur.

[1] Koebel M, Rigacci A, Achard P. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2012;63:315.

[2] Rigacci A., Marechal JC, Repoux M, Moreno M, Achard P. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2004;350:372.

CM-11-1124

Optimisation des conditions d'élaboration d'un mésoporeux à partir des schistes bitumineux par la méthode des plans d'expériences: application à l'adsorption des composés BTEX

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1124

M. Rakhaoui ¹, M. Oumam ², S. Fourmentin ³, H. Hannache ².

¹Equipe des Matériaux Thermo structuraux et Polymères. LIMAT-FSB, UH2MC. BP. 7955 Univ Lille Nord De France, F-59000 Lille, France Unité de Chimie Environnementale et Interaction sur le Vivant (UCEIV), 145, 1v. M. Schumann, 59140 ULCO-Dunkerque, France - Casablanca,dunkerque, Lille (Maroc), ²Equipe des Matériaux Thermo structuraux et Polymères. LIMAT-FSB, UH2MC. BP. 7955 - Casablanca (Maroc), ³Univ Lille Nord De France, F-59000 Lille, France Unité de Chimie Environnementale et Interaction sur le Vivant (UCEIV), 145, 1v. M. Schumann, 59140 ULCO-Dunkerque, France - Lille ,dunkerque (France).

Les schistes bitumineux constituent une richesse nationale, dont les atouts encouragent les décideurs marocains à se préoccuper d'avantage de sa valorisation industrielle. En effet, la présence de matière organique intimement liée à une matrice minérale, confère à la roche brute des potentialités importantes qui lui permettent d'être utilisée comme matériau adsorbant dans le domaine de la dépollution des effluents liquides et gazeux. D'une part, la matrice minérale, constituée principalement d'argiles et de silice, permet d'obtenir un matériau adsorbant à caractère sélectif et d'autre part, des traitements acides appropriés de la roche brute, permettent de transformer la matière organique en charbon activé et de développer la porosité au sein de la roche.

Les conséquences sanitaires et environnementales de la pollution atmosphérique sont devenues au cours des dernières décennies un des problèmes majeurs de notre société. Les scientifiques sont maintenant extrêmement préoccupée par les effets néfastes pour la santé due à l'exposition aux polluants atmosphériques, y compris composés organiques volatils (COV).

Les hydrocarbures aromatiques monocycliques sont des composés organiques volatils. Parmi ceux-ci, benzène, toluène, éthylbenzène, ortho-, métha-, et para-xylènes (BTEX) sont intégrés dans le dispositif de surveillance de la qualité de l'air.

D'où la nécessité de traitement des rejets gazeux. De nos jours, L'adsorption est l'une des méthodes les plus pratiques de séparation et de récupération des COV provenant des gaz de combustion industriels ou encore dissous dans les eaux de rejet industrielles.

L'objectif de ce travail est d'optimiser le processus de transformation du schiste bitumineux en matériau adsorbant par la méthodologie des plans d'expériences et son application à l'adsorption des composés BTEXs .

L'effet des différents facteurs intervenants dans la transformation de la roche brute en matériau adsorbant (La température d'activation ,le temps d'activation ,et le concentration d'acide phosphorique) a été étudié dans le but de déterminer les conditions optimales de ce processus. A cet effet, nous avons adopté la méthodologie des plans d'expériences (en utilisant le logiciel JMP) tout en exploitant les résultats des études OFAT que nous avons menées sur les schistes bitumineux.

Les performances des matériaux adsorbants préparés ont été mises en exergue par différents tests d'adsorption de polluants organiques(composés BTEX), contenus dans les effluents gazeux . Les résultats des tests d'adsorption ont montré une bonne affinité des adsorbants vis-à-vis des éléments étudiés.

La caractérisation des matériaux élaborés (Infrarouge ,microscope électronique à balayage,...) effectuée par différentes techniques d'analyse, a mis en évidence les potentialités des adsorbants obtenus ; ces derniers sont dotés de bonnes propriétés texturales et structurales, ce qui révèle une bonne concordance avec les résultats des tests d'adsorption.

Remerciements : Les auteurs remercient le PHC Maghreb 27959PD pour le soutien financier.

CI-11-1178

Superisolants thermiques à pression atmosphérique

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CI-11-1178

A. Rigacci ¹, R. Courson ², S. Calas ³, H. Sallée ⁴, B. Yrieix ⁵, C. Beauger ¹, P. Achard ¹.

¹MINES ParisTech - PERSEE - Sophia Antipolis (France), ²LAAS - Toulouse (France), ³L2C - Montpellier (France), ⁴CSTB - Grenoble (France), ⁵EDF R&D - Moret-Sur-Loing (France).

De nombreux domaines applicatifs requièrent des isolants thermiques de plus en plus performants. Dans le cadre de la transition énergétique en marche, c'est tout particulièrement le cas du bâtiment. Réduire les déperditions au travers des enveloppes sans pour autant augmenter « démesurément » l'épaisseur de l'isolant est l'un des objectifs affichés du secteur. Le recours aux matériaux mésoporeux, nanostructurés et légers, s'avère une voie tout à fait pertinente. Une solution mûre est d'ores et déjà en train d'émerger en France et en Europe. Il s'agit des panneaux isolants sous vide (PIV). Néanmoins, le recours aux technologies du vide n'est pas adapté à toutes les configurations, ce qui laisse une place de choix aux superisolants thermiques à pression atmosphérique (SIPA).

Les SIPA sont élaborés à base de matériaux de type aérogel. Les plus étudiés d'entre eux pour cette application sont les aérogels de silice. Ils présentent une conductivité thermique dans les conditions ambiantes (respectivement de 0.012 et 0.015 W/(m.K) pour l'aérogel et les SIPA) significativement inférieure à celle de l'air libre (0.025 W/(m.K)) mais ils demeurent mécaniquement fragiles.

Après un rappel générique de l'état de l'art, cette présentation s'attachera à présenter les principales pistes actuellement étudiées pour pallier cette faiblesse (sol-gel organique, science des composites, hybridation organique-inorganique). Seront également abordés les récents développements visant à accroître le caractère biosourcé des aérogels superisolants. Enfin, en guise d'illustration, un zoom sur le projet ANR NANOCEL conclura cette présentation.

Les travaux présentés ont été en partie financés par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) au travers du programme Habitat intelligent et solaire photovoltaïque (projet NANOCEL n°ANR-09-HABISOL-010), par l'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME) au

travers du projet SIPA-BAT et par la Commission Européenne (projets AEROCOINS et AerSUS).

CM-11-1238

La surface de photocatalyseur en cours d'action : des changements brutaux de l'équilibre entre les formes moléculaires et ioniques de l'eau adsorbée

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1238

A. Evstratov ¹, R. Garban ².

¹MINES Alès - Alès (France), ²Innov'Up - Alès (France).

Dans l'état d'équilibre thermodynamique, l'eau liquide 3D (phase volumique) contient 10^{-7} g-ions/L d'anions d'hydroxyles HO^- et 10^{-7} g-ions/L de cations d'hydronium H^+ (conditions standards, $\text{pH} = 7$). Par définition, la constante de dissociation de l'eau dans ces conditions ne s'élève qu'à $K_{\text{d-3D}} = 10^{-14}$. Les anions d'hydroxyles HO^- ne sont jamais considérés comme agents réducteurs car la procédure $\text{HO}^-_{\text{3D}} - 1\text{e}^- \rightarrow \text{HO}^{\circ}_{\text{3D}}$ demande de très grande énergie équivalente à 9,2 eV [1].

La situation peut être changée si l'eau est mise dans des conditions particulières qui font appel à ses capacités réductrices latentes. Par exemple, l'eau adsorbée en 2D sur une surface d'un semi-conducteur dans un procédé d'oxydation photocatalytique se comporte d'une façon complètement différente, par rapport à l'eau demeurant dans l'état phasique 3D et dans les conditions d'équilibre thermodynamique.

Selon les résultats expérimentaux obtenus par les auteurs [2], les valeurs de la constante de dissociation de l'eau sur la surface du photocatalyseur industriel Degussa P-25 appliqué dans le procédé d'oxydation photocatalytique de la vapeur de toluène, dont la teneur dans le gaz à traiter est égale à 40 mg/m^3 , s'approchent de $K_{\text{d-2D}} \sim 10^{-1}$. Ces valeurs signifient que l'eau adsorbée sur la surface d'un photocatalyseur in situ du procédé d'oxydation est profondément dissociée. Compte tenu du fait que les anions d'hydroxyles adsorbés HO^-_{2D} sont massivement consommés ($\text{HO}^-_{\text{2D}} + 1\text{h}^+ \rightarrow \text{HO}^{\circ}_{\text{2D}}$), la surface d'un photocatalyseur en cours d'action s'enrichit en cations d'hydronium et devient donc extrêmement acide.

[1]. Winter B., Faubel M., Hertel I.V., Pettenkofer C., Bradforth S.E., Jagoda-Cwiklik B., Cwiklik L., Jungwirth P., Electron Binding Energies of Hydrated H_3O^+ and OH^- : Photoelectron Spectroscopy of Aqueous Acid and Base solutions Combined with Electronic Structure Calculations, J. Am. Chem. Soc. 128 (12), p. 3864-3865 (2006).

[2]. R. Garban, Nanocomposites interactifs supportés en tant que photocatalyseurs contemporains et matériaux germicides : concepts et applications, Thèse de doctorat de l'École des mines de Saint-Etienne, Directeur de thèse – A. Evstratov, 188 p. (2011).

CM-11-1246

Structuration des Phases d'Hydroxydes Doubles Lamellaires macroporeuses pour une meilleure accessibilité aux sites actifs

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1246

M.M. Bouhent ¹, R. Denoyel ¹, C. Forano ², F. Leroux ², P. Vanessa ².

¹MADIREL - Marseille (France), ²Institut de Chimie de Clermont-Ferrand - Marseille (France).

Structuration des Phases d'Hydroxydes Doubles Lamellaires macroporeuses pour une meilleure accessibilité aux sites actifs

M.M Bouhent^{a,b}, R.Denoyel^b, C. Forano^c, V.Prévo^c, F.Leroux^c

^aLaboratoire de Physico-Chimie des Matériaux ;Catalyse et Environnement , Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Bp 1505 Oran El M'naouer , Algérie

^b Aix-Marseille Université, CNRS, MADIREL UMR 7246, Campus de Saint Jérôme, 13397 Marseille Cedex 20, France

^c Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, CNRS UMR6296, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France

mohamed .bouhent@univ-amu.fr

Résumé

Les phases de type Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) sont utilisées majoritairement pour leurs propriétés d'échange anionique et leur caractère basique. Ces matériaux ont une structure lamellaire pouvant être décrite par un empilement de feuillets de type brucitique. La charge positive générée par la substitution d'une partie des cations divalents par des cations trivalents, est contrebalancée par la présence d'anions dans le domaine interfoliaire. Les champs d'application de ces phases (catalyse, piégeage, immobilisation...) font souvent appel à des processus intervenant aux interfaces entre le matériau et le milieu environnant, liquide ou gazeux. Il est donc possible d'améliorer les performances de ces matrices en agissant sur les surfaces de contacts et les propriétés de diffusion.

Aussi, afin d'améliorer les propriétés de diffusion et l'accessibilité aux sites actifs présents au sein du matériau, la méthode dite des « opales inverses » a été adaptée à la préparation de structures macroporeuses d'HDL.

Un empilement compact de billes de latex monodisperses, également appelé cristal 3D ou « opale », est utilisé comme empreinte sacrificielle. Des infiltrations successives de sels métalliques et d'agent précipitant (NaOH) sont réalisées au sein du cristal, permettant la coprécipitation de la phase HDL dans les interstices présents entre les billes. L'élimination de ces dernières par calcination ou dissolution permet de libérer de la porosité et d'obtenir un matériau HDL « réplique » macroporeux. En jouant sur le diamètre des billes de polystyrène (\varnothing de 150nm à 900nm), il est possible de contrôler la taille des macropores.

Ainsi, des matrices HDL macroporeuses possédant différentes compositions en cations métalliques, (MgAl, NiAl, CoAl,...) ont été obtenues. Les clichés de microscopie électronique ont mis en évidence l'obtention de macropores interconnectés et l'utilisation de sondes locales (RMN, XAFS) a permis de caractériser une structure de feuillets identique à celle obtenue lors de coprécipitations classiques. Ces phases conservent également leurs propriétés chimiques d'adsorption et d'échange et des anions aussi volumineux que les dodécylsulfate ont pu être intercalés.

Enfin l'amélioration des performances des phases HDL ainsi structurés a pu être mise en évidence lors de l'étude de l'adsorption d'un polluant, un colorant textile largement utilisé dans l'industrie qui est l'acide Orange 7 . L'intercalation du colorant dans des phases HDL macroporeuses permet une meilleure accessibilité aux sites et donc un taux d'adsorption accru.

CM-11-1249

Synthèse biosourcée de métallophosphates poreux à partir de caséine

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1249

J. Hinostroza-Ramos ¹, E. Ambroise ¹, K. Anselme ², L. Ploux ², A. Simon-Masseron ¹.

¹Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée, Université de Haute Alsace, CNRS UMR 7361, 3b rue Alfred Werner - Mulhouse (France), ²Equipe Biointerfaces et Biomatériaux, Université de Haute Alsace, CNRS UMR 7361, 15 rue Jean Starcky - Mulhouse (France).

La synthèse des métallophosphates poreux implique généralement l'utilisation de réactifs inorganiques comme source de phosphore (H_3PO_4 85% principalement) ainsi que d'un agent directeur de structure souvent organique (amine) autour duquel se forme les parois délimitant les pores. Ces réactifs peuvent être corrosifs (acides) et parfois chers.

Notre étude se place dans le cadre d'une démarche de développement de nouvelles voies de synthèses « propres » de ces matériaux. Le travail présenté est relatif plus particulièrement aux zincophosphates obtenus à partir de la caséine. Cette phosphoprotéine est récupérée de la précipitation acide du lait et forme des micelles et sous-micelles contenant du phosphore [1]. Elle est utilisée dans de nombreux domaines tels que l'alimentation, la cosmétique, et le biomédical [2].

L'étude montre que la caséine joue à la fois les rôles d'agent directeur de structure et de source de phosphore permettant ainsi la cristallisation de zincophosphates macroporeux (Figure 1) par une voie de synthèse originale.

Différents paramètres de synthèse ont été étudiés (pH, température de synthèse, concentration des réactifs, influence des conditions de calcination). Les matériaux ont été caractérisés par Microscopie Electronique à Balayage, diffraction de rayons X à haute température, analyses thermiques, analyses chimiques, adsorption de gaz et spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire.

Figure 1 : cliché de Microscopie Electronique à Balayage d'un zincophosphate macroporeux obtenu à partir de la caséine

[1] T. Croguennec, R. Jeantet, G. Brulé, Fondements physicochimiques de la technologie laitière, Editions TEC & Doc, Lavoisier, 2008, 84

[2] Y.D. Livney, Curr. Opin. Colloid. In. 15 (2010) 79-83

AF-11-1250

UTILISATION DE ZEOLITHES POUR L'ADSORPTION DE COMPOSES PHENOLIQUES ISSUS DE LA BIOMASSE

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1250

A. Kandji ¹, A. Thuret ², S. Bassil ², L. Candy ², C. Raynaud ², V. Simon ², A. Simon-Masseron ¹.

¹Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée, Université de Haute Alsace, CNRS UMR 7361, 3b rue Alfred Werner - Mulhouse (France), ²Université de Toulouse, INPT, LCA, ENSIACET, 4 allée Emile Monso - Toulouse (France).

La mise en application en 2008 de la directive européenne REACH relative à la réglementation sur l'utilisation des produits chimiques a une incidence non négligeable sur l'ensemble des secteurs industriels. L'utilisation d'extraits naturels obtenus à base de matière végétale est devenue alors une priorité qui touche de nombreux secteurs industriels. Il est donc primordial d'ouvrir en permanence les possibilités de valorisation des biomasses et de diversifier leurs utilisations [1]. De surcroît, beaucoup de composés chimiques utilisés par l'industrie chimique peuvent être dérivés de la biomasse en réduisant potentiellement la dépendance de l'industrie vis-à-vis des hydrocarbures fossiles.

Notre étude se situe à l'étape de purification de molécules d'intérêt présentes dans des extraits de matières végétales. Elle consiste à caractériser l'adsorption et la désorption de composés phénoliques sur des zéolithes (solides microporeux) de caractéristiques différentes en comparaison avec des résines (XAD-16).

Les molécules ciblées sont les acides férulique, p-coumarique, cinnamique ainsi que la vanilline et le gaïacol. Des solutions aqueuses modèles (concentration variant de 10 à 500 mg/L) ont été mises en contact avec des zéolithes de types structuraux FAU (USY-30 et -50), *BEA (NB : appelée BETA dans la figure) et MFI puis avec des extraits végétaux. Les adsorptions ont été suivies par différentes techniques (spectroscopie infrarouge, RMN, HPLC, ATG).

La figure 1 représente, à titre d'exemple, des taux d'adsorption pour les acides phénoliques et l'acide cinnamique.

Fig. 1. Pourcentage d'adsorption à l'équilibre pour 4 adsorbants à partir d'une solution modèle (200 mg/L)

[1] J.H. Clark, F. Deswarte, « Introduction to Chemicals from Biomass », Ed. John Wiley & Sons, 2011

CM-11-1255

ELIMINATION DE POLLUANTS ORGANIQUES ET METALLIQUES PAR DES SCHISTES BITUMINEUX MAROCAINS

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1255

S. Mansouri.

université hassan 2 mohamadia - Casablanca (Maroc).

Le Maroc dispose de réserves importantes en schistes bitumineux, estimées à 50 millions de barils, lui permettant d'être classé au 6ème rang après les Etats-Unis, la Russie, le Brésil, la République Démocratique du Congo et l'Italie. La valorisation industrielle de cette richesse nationale s'impose alors et constitue aujourd'hui une préoccupation majeure des décideurs politiques. Cette ressource naturelle se présente comme source de pétrole non conventionnel, riche en matière organique intimement liée à une matrice minérale ; ce qui confère à la roche brute des potentialités importantes qui lui permettent d'être utilisée comme source d'énergie, dont le résidu constitue un matériau adsorbant destiné à la dépollution des effluents liquides et gazeux.

Par ailleurs, la roche décarbonatée est constituée principalement d'argiles et de silice, très connues par leur pouvoir adsorbant à caractère sélectif; et du kérogène susceptible à se transformer en carbone activé par des traitements d'activation appropriés.

Dans le cadre de cette étude orientée vers la valorisation de cette richesse nationale, nous avons étudié des schistes bitumineux issus du gisement de Tarfaya (couche R1). La roche brute est composée essentiellement de carbonates (calcite et dolomite) dont le taux s'élève à plus de 70%. La transformation du schiste bitumineux en matériau adsorbant a été réalisée suite à des attaques acides de la roche brute, en utilisant les acides HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄. Ces attaques acides ont permis, d'une part, d'éliminer les carbonates pour récupérer le calcium dissout sous forme de sels ; et d'autre part, l'obtention du schiste décarbonaté RH qui constitue un matériau adsorbant.

Les résultats obtenus, suite aux tests d'adsorption de différents polluants organiques ou métalliques, sur les schistes décarbonatés obtenus ont confirmé les bonnes affinités vis-à-vis de certains polluants organiques (COV, colorants textiles) et ions métalliques (Cu²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺ et Cr⁶⁺).

La caractérisation des matériaux élaborés, effectuée par différentes techniques d'analyse (microscopie électronique à balayage, surface spécifique, détermination des fonctions de surface, spectroscopie IRTF, diffraction des rayons X,) a mis en évidence les potentialités des adsorbants obtenus ; ces derniers sont dotés de bonnes propriétés texturales et structurales, ce qui révèle une bonne concordance avec les résultats des tests d'adsorption.

KN-11-1269

Conception de matériaux polymères fonctionnalisés à double porosité

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#KN-11-1269

D. Grande ¹, B. Le Droumaguet ¹, H.B. Ly ¹, B. Carbonnier ¹, V. Monchiet ², T. Lemaire ³, S. Naili ³.

¹ICMPE - Thiais (France), ²MSME - Marne-La-Vallée (France), ³MSME - Créteil (France).

Ces dernières années la préparation de matériaux à double porosité a suscité un vif intérêt parmi la communauté des chercheurs qui visent à concevoir des charpentes polymères biocompatibles pour le génie biomédical. Une porosité hiérarchisée peut apporter un réel bénéfice dans le domaine de l'ingénierie tissulaire : une macroporosité avec des tailles de pores supérieures à 100 μm peut permettre l'ensemencement et le développement de cellules, alors qu'une nanoporosité avec des diamètres de pores inférieurs à 100 nm devrait permettre d'améliorer le transport de certaines espèces chimiques essentielles (nutriments, déchets, ...), une fois les macropores bouchés en fin de culture cellulaire notamment.

Différentes méthodologies ont été développées jusqu'à présent pour la synthèse de tels matériaux polymères à double porosité : la séparation de phases induite thermiquement en combinaison avec l'élimination de particules, la technique du moussage combinée à l'extraction de particules, l'utilisation de deux types distincts de porogènes, ou encore la technique des émulsions inverses hautement concentrées (HIPEs).

Dans le but de développer des voies plus simples et polyvalentes d'accès à des matériaux biocompatibles à double porosité, nous proposons de nouvelles approches fondées sur l'utilisation d'un macroporogène bien défini (microparticules de CaCO_3 ou billes de PMMA) en combinaison avec un nanoporogène (nanoparticules d'hydroxyapatite ou solvant) [1]. L'élimination sélective des deux porogènes a conduit à deux échelles de porosité, à savoir des macropores de taille de l'ordre de 100-150 μm et des nanopores de diamètre de l'ordre de 50-100 nm, tels que caractérisés par microscopie électronique à balayage et porosimétrie d'intrusion au mercure. La possibilité de fonctionnaliser ces matériaux monolithiques à base de poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) a été explorée à travers une stratégie synthétique en deux étapes impliquant une phase d'activation, suivie du couplage de molécules aminées modèles. Le succès de cette post-fonctionnalisation a été démontré par spectroscopie Raman.

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre d'un projet interdisciplinaire mettant en synergie des experts en ingénierie des matériaux polymères, des modélisateurs des phénomènes de transfert dans les matériaux hiérarchisés et des biologistes cellulaires.

REFERENCES

[1] Le Droumaguet, B.; Lacombe, R.; Ly, H.-B.; Guerrouache, M.; Carbonnier, B.; Grande, D. *Polymer* 2014, 55, 373.

KN-11-1279

The Coadsorption of n-Hexane and Benzene Vapors onto the Chromium Terephthalate-based Porous Material MIL-101(Cr)

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#KN-11-1279

P. Trens ¹, H. Belarbi ¹, P. Gonzalez ¹, N. Ramsahye ¹, J.S. Chang ².

¹ENSCM - Montpellier (France), ²KRICT - Seoul (Corée, république de).

The adsorption of n-hexane-benzene mixture onto a chromium terephthalate-based porous material (MIL-101(Cr)) has been studied experimentally and theoretically. The adsorption isotherms of the single components show that MIL-101(Cr) has a better affinity for benzene than for n-hexane. This is in good agreement with the enthalpies of adsorption determined at low coverage. Values of -68 kJ.mol^{-1} and -61 kJ.mol^{-1} were found for benzene and n-hexane, respectively. These are consistent with the simulated enthalpies of adsorption. These are also consistent with the benzene/n-hexane selectivities which range between 2 and 3 depending on the equilibrium pressure. The saturation plateau obtained with n-hexane is 30% lower than that obtained with the adsorption of benzene onto MIL-101(Cr). In the case of the mixture of n-hexane-benzene, the saturation plateau is located between those obtained after adsorption of the single components (Figure 1). This is an indication that the coadsorption of n-hexane and benzene does not occur at the expense of one component of the mixture. However, the kinetics of adsorption of the mixture shows that benzene is adsorbed preferentially at low coverage (Fig. 2). This is consistent with the chromatographic separation of n-hexane-benzene mixture by MIL-101(Cr).

KN-11-1285

Membranes auto-réparantes à base de micelles de copolymères à blocs : filtration dynamique et stimulée

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#KN-11-1285

D. Quémener, S. Nehache, P. Tyagi, M. Semsarilar, A. Deratani.

Institut Européen des Membrane - Montpellier (France).

The chemistry of life is maintained and regulated in vivo via targeted transfer of biocomponents (proteins, DNA, ions) across biological membranes. In medicine, the control of particle trafficking has become crucial in the development of major biotechnologies such as drug carriers, sub cellular sensors, imagers, nanoinjectors, and gene carriers. The biological translocation through the lipid bilayer has a very high specificity enabling a perfect gating process, which has inspired researchers working on synthetic filtration membranes. Despite this exceptional property, biomembranes have a limited application field ex vivo, in particular because of their poor mechanical properties. Herein, we demonstrate the preparation of synthetic translocation membranes, mimicking the lipid bilayer malleability and showing adequate mechanical strength for an industrial application. In this system, a polymer membrane is able to reorganize itself by lateral diffusion of its components to create temporary pores. The autonomous structural adaptation relies on a dynamic assembly of block copolymer micelles enabling to balance the global mechanical properties of the membrane and the dynamism of the translocation stage.

In a previous work,[1] membranes consisting of triblock copolymer micelles (poly(styrene-co-acrylonitrile)-b-poly(ethylene oxide)-b-poly(styrene-co-acrylonitrile) (PSAN-PEO-PSAN)) arranged in 3D and interconnected by dynamic copolymer bridges were prepared. While the interstitial space between the spherical micelles enabled the membrane for separating objects, their compressible nature and dynamic bridges interconnecting them demonstrated a pore-size tuning and a self-healing ability. In this work, the micelle network dynamic is used to promote the formation of temporary pores so that an object translocating across this membrane creates a dynamic cavity along its passage, which closes immediately as the object diffuses further across the membrane.

Reference

1. P. Tyagi, A. Deratani, D. Bouyer, D. Cot, V. Gence, M. Barboiu, T. N. T. Phan, D. Bertin, D. Gigmes, D. Quemener, *Angewandte Chemie-International*, 51, 7166 (2012).

CM-11-1297

Matériaux hybrides nanoporeux pour la détection de COV bactériens par transduction optique

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1297

P. Marcoux, M. Vrignaud, Z. Buniazet, J. Hue, I. Texier-Nogues.

CEA - LETI - Grenoble (France).

La détection des composés organiques volatils (COV) microbiens génère un intérêt croissant dans le diagnostic microbiologique car ces gaz peuvent être utilisés aussi bien pour la détection de pathogènes que pour leur identification, le tout d'une manière non invasive. En effet, chaque espèce génère, dans des conditions définies, un ensemble de métabolites volatils qui constituent une sorte d'empreinte olfactive.¹ Classiquement, la détection de tels composés est réalisée avec des équipements tels que des chromatographes (couplage GC-MS)² ou des nez électroniques.³ Notre objectif est d'étudier une alternative bas coût et portable, basée sur la capture dans une matrice nanoporeuse des analytes gazeux, pour ensuite les détecter optiquement au sein même de la matrice où ils sont capturés et accumulés. Les solides poreux que nous développons sont des hybrides organique-inorganique préparés par voie sol-gel. Ils résultent de la polycondensation d'un ou plusieurs précurseurs d'oxydes, mêlés à un faible pourcentage d'alkoxysilanes fonctionnalisés servant de porogènes. Ces derniers permettent aussi de conférer à la surface des pores les propriétés hydrophobes et acidobasiques optimales. Les xérogels obtenus se présentent sous la forme de monolithes, la présence du métabolite volatil recherché peut alors être révélée par une simple lecture visuelle ou une mesure spectrophotométrique en transmission. Nous travaillons simultanément sur deux types de xérogels, avec ou sans sonde, suivant les propriétés optiques du COV cible. Un dopage de la matrice poreuse avec une molécule sonde est en effet requis lorsque le métabolite cible n'a pas de propriétés optiques intrinsèques, tel que l'indole ou les sulfures.⁴ Au contraire, lorsque l'analyte gazeux est intrinsèquement absorbant ou fluorescent, comme les nitrophénols et la naphthylamine, aucune molécule sonde n'est nécessaire dans le xérogel.⁵ Dans ce dernier cas alors, un substrat enzymatique permet d'induire la production, chez le pathogène recherché, du métabolite volatil. Les applications étudiées visent aussi bien la microbiologie industrielle que le diagnostic clinique.

[1] L.D.J. Bos *et al.*, *PLOS Pathog*, **2013**, 9, e1003311

[2] M. Lechner *et al.*, *Curr Microbiol*, **2005**, 51, 267-269

[3] G.C. Green *et al.*, *Sensor Actuat B-Chem*, **2014**, 190, 16-24

[4] S. Crunaire *et al.*, *Procedia Chem*, **2012**, 6, 125-131

[5] L.H. Guillemot *et al.*, *Phys Chem Chem Phys*, **2013**, 15, 15840-15844

AF-11-1311

REMOVAL OF DYES FROM COLORED TEXTILE WASTEWATER BY Poly (TtEGDMA-cross-2-HPMA) HYDROGELS ADSORBENT: EQUILIBRIUM AND KINETIC STUDIES

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1311

A. Fasla ¹, Z. Seghier ¹, A. Iddou ².

¹Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire ,Faculté des sciences, Université d'Oran, BP1524, El Mnaouer 31000, Oran, Algérie - Oran (Algérie), ²Laboratoire de Valorisation des Matériaux et Traitement des Nuisances à l'Université de Mostaganem - Mostaganem (Algérie).

Poly tetra (ethyleneglycol) dimethacrylate crosslinked with 2-hydroxypropyl methacrylate (Poly (TtEGDMA-cross-2-HPMA)) hydrogels^{1,2} (Figure 1) were used as sorbent to remove benacid red (ET2) from aqueous solution under various operating conditions. The effects of the experimental parameters such as dye concentration and crosslinked agent concentration. The sorption kinetic uptake for ET2 by Poly (TtEGDMA-cross-2-HPMA) at various initial dye concentrations was analysed by pseudo-first and pseudo-second models. Two sorption isotherms namely the Langmuir and Freundlich isotherms were applied to the sorption equilibrium data. The sorption kinetics of ET2 onto the hydrogels followed pseudo second-order kinetics and the adsorption equilibrium data obeyed Langmuir isotherm.

CM-11-1328

Désordre de composition et effets sur la structure locale des phyllosilicates et des zéolites

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1328

S. Cadars, K. Okhotnikov, M.N. Garaga, Z. Nour.

CEMHTI UPR3079-CNRS, Université d'Orléans - Orléans (France).

Les substitutions atomiques au sein de sites cristallographiques régissent les propriétés de nombreux matériaux: semi-conducteurs, céramiques,¹ argiles,^{2,3} zéolites, etc. Les répercussions de ce désordre de composition sur la structure sont extrêmement difficiles à caractériser car la diffraction en donne une vision moyennée à longue distance, incomplète à l'échelle locale. La combinaison de spectroscopies locales et de la modélisation peut alors être déterminante.⁴

Dans un premier exemple, une faible proportion des sites cristallographiques Si au sein de feuillets de silicates est substituée par des hétéroatomes d'Al ou B. La RMN fournit des informations cruciales pour construire des modèles à même de décrire les différents scénarii résultant de la présence de ces défauts, qui sont considérés isolément. Ces modèles sont évalués par comparaisons des données expérimentales et calculées par la DFT. Suivant le type d'hétéroatome ou la structure de départ, ils révèlent soit une incorporation sélective au sein de sites ordonnés soit des réorganisations profondes de la structure locale.

Lorsque les substitutions affectent une fraction importante des atomes du réseau, de multiples possibilités de répartitions doivent être considérés. Ceci est rendu possible par le programme Supercell, qui permet une analyse statistique basée sur des critères énergétiques et de connectivité, point de départ de la modélisation. Cette approche a été appliquée à la zéolite gallosilicate PST-1 (Si/Ga = 1.3)⁵ pour y examiner, à l'aide de la RMN du ¹⁷O, la possibilité de former des ponts Ga-O-Ga.

Références:

- (1) Allix, M., et al. Adv. Mater. 2012, 24, 5570.
- (2) Sideris, P. J., et al. Science 2008, 321, 113.
- (3) Cadars, S., et al. Chem. Mater. 2012, 24, 4376.
- (4) Massiot, D., et al. Acc. Chem. Res. 2013, 46, 1975.
- (5) Shin, J., et al. Dalton Transactions 2010, 39, 2246.

CM-11-1333

Diffusion ionique et interfaces dans le réseau poreux géopolymère en fonction de l'alcalin pour les jeunes âges de murissement

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1333

F. Leroux ¹, D. Gautier ¹, G. Renaudin ¹, D. Lambertin ², A. Poulesquen ², F. Frizon ².

¹ICCF UMR6296 - Aubiere (France), ²CEA Marcoule - Bagnols (France).

Quelle que soit l'application visée, la notion de durabilité du géopolymère est importante, mais aussi celle de sa formation aux temps courts lors de la mise en place du réseau poreux afin d'appréhender les mécanismes physico-chimiques de diffusion et d'immobilisation. En effet pour l'utilisation de géopolymères comme matrice d'immobilisation de déchets (métaux lourds ou radionucléides), l'interface entre la matrice minérale et la solution porale est le siège des échanges possibles entre le milieu de confinement et le milieu extérieur. Il est par conséquent nécessaire d'aboutir à une description la plus fine possible de cette interface afin de pouvoir maîtriser la stabilité de ces phases en lien étroit avec leur efficacité d'immobilisation. Ainsi la présentation se focalisera sur la mise en place du réseau poreux au très jeune âge, i.e. de quelques heures à plusieurs jours après le processus de géopolymérisation. Les géopolymères sont synthétisés par l'activation d'un métakaolin par des solutions de silicates alcalins à base de Li, Na et K. Compte tenu de la nature amorphe de la matrice minérale des géopolymères, leur étude nécessite alors une combinaison de techniques de caractérisation. L'ordre local a été étudié par la RMN du solide et l'analyse des fonctions de distributions de paires (PDF), tandis que le réseau poreux a pu être caractérisé par isothermes d'adsorption de gaz et thermoporosimétrie. Enfin la densification du réseau et la mobilité des espèces ont également été suivies par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). La présentation sera centrée sur cette dernière technique EIS et les résultats originaux obtenus en comparant les rôles structurants des trois alcalins, ceci en température et en fonction du temps de murissement. L'affinement du spectre d'impédance permet de connaître la conductivité ionique et de calculer les énergies d'activation associées ($E_a > 0,5$ ou $< 0,4$ eV pour les séries au Na et K, respectivement) mais aussi de mesurer les écarts à l'idéalité (utilisation d'éléments de phase constante) caractéristiques de la dimension fractale des interfaces au sein des géopolymères. Enfin la constante diélectrique a pu être déterminée, apportant ainsi des informations sur les interfaces présentes dans le réseau poreux. Cette étude originale a permis de discriminer les

phases géopolymères en fonctions de la nature de l'alcalin et de caractériser leur évolution dans le temps.

AF-11-1335

Caractérisation des Bentonites modifiées par Spectroscopie IR et Diffraction des rayons X

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1335

M.H. Gafour ¹, K. Sail ².

¹Centre Universitaire de Rélizane - Département de Chimie - Rélizane (Algérie), ²L2MSM- Université Djillali Liabés - Sidi Bel Abbés (Algérie).

Les argiles pontées par les métaux tels que le cuivre, le chrome et leurs polymères présentent un grand intérêt dans le domaine de la chimie industriel, en particulier dans l'hydratation des alkènes, l'élimination des eaux dans les alcools, la conversion des molécules de cyclohexane en benzène, l'oxydation de toluène, traitement des eaux usées...

Le présent travail consiste à étudier une argile de type Bentonite provenant de la région de Maghnia (Ouest d'Algérie) et ayant subi un traitement d'épuration et de purification, puis une intercalation par le chrome, le cuivre et leurs polymères. Les échantillons calcinés à différentes températures sous air libre sont caractérisés par spectroscopie IR et par diffraction des rayons X. Les différents spectres et diffractogrammes obtenus sont interprétés en se basant sur des travaux publiés antérieurement.

L'analyse par spectroscopie IR confirme la rigidité des couches de silicates ainsi que la nature lamellaire de cette argile. Concernant les argiles intercalées, plusieurs changements ont été observés sur leurs spectres IR en comparaison avec celui de la Bentonite purifiée. Ces changements sont principalement observés dans les régions où se produisent les elongations O-H et Si-O, qui sont dus aux plusieurs phénomènes : déshydratation, déshydroxylation, protonation, hydrolyse et formation des oxydes.

D'un autre côté l'analyse par diffraction des rayons X montre que cette argile à l'état brute se compose de l'illite et principalement de la montmorillonite et le quartz comme impureté majeure. Le polymère de chrome est intercalé sous forme de $\text{Cr}_3[(\text{OH})_4]^{5+}$, $\text{Cr}_4[(\text{OH})_6]^{6+}$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ et $\text{Cr}_2[(\text{OH})_2]^{+4}$. Tandis que le cuivre est intercalé sous forme de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Après pontage des différents échantillons intercalés il se forme plusieurs phases :

-L'Escolate ($\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$) pour la Bentonite intercalée au polymère de chrome.

-L'oxyde de chrome (Cr-O) pour le la Bentonite intercalée au chrome seul.

-L'oxyde de cuivre (Cu-O) pour le la Bentonite intercalée aux cuivre et polymère de cuivre.

AF-11-1364

Ionogels et aérogels issus de ionogels: synthèse et caractérisation de gels de silice contenant de l'EMIMAc

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1364

N. Bengourna ¹, F. Despetis ², B. Bonnet ², R. Courson ³, P. Solignac ², H. Satha ¹, N. Olivi-Tran ².

¹Universite de Guelma - Guelma (Algérie), ²Universite Montpellier 2 - Montpellier (France),
³LAAS - Toulouse (France).

Ces ionogels de silice ont été synthétisés à partir de tétraméthoxysilane (TMOS), méthyltriméthoxysilane (MTMS) et 1-éthyl-2-méthylimidazolium Acétate (EMIMAc: liquide ionique). Il s'agit d'une étude complète sur l'influence de la proportion liquide ionique/silice et sur l'effet de la présence de groupements hydrophobes, proportion TMOS/MTMS, sur la structure et la texture des ionogels obtenus ainsi que sur leurs aérogels correspondants. Le pH du sol précurseur des gels a été modifié en ajoutant de l'HCl. Pour étudier la structure et la texture de nos ionogels, nous avons dû éliminer le liquide (liquide ionique+ solvant de la synthèse) de la structure poreuse et avons pour cela, utilisé le séchage hypercritique sous atmosphère de CO₂.

D'une part, les ionogels ont été caractérisés électriquement par une technique originale. Pour cela, nous avons élaboré un dispositif à quatre électrodes plongées dans le ionogel et nous lui avons imposé des impulsions électriques de potentiels donnés, la réponse étant mesurée en deux endroits différents du gel.

Les études texturale et structurale ont, d'autre part, concerné les aérogels issus de ionogels. Nous avons utilisé l'adsorption/désorption d'azote et la méthode BET et la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS: Small Angle XRay Scattering).

Nous observons que la quantité de MTMS par rapport à celle de TMOS, la quantité de liquide ionique et la quantité de silice

influencent la texture (taille des pores); la structure, quant à elle, varie par modification de la taille du domaine fractal.

Tous ces ionogels peuvent être électriquement modélisés par un circuit RLC série dont la valeur des composants dépend des proportions des produits de synthèse.

CM-11-1371

Precursor-mediated synthesis of nanostructured silicas: From precursor-surfactant ion-pairs to structured materials

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1371

P. Hesemann.

Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France).

Template directed sol-gel processes attracted tremendous interest for the preparation of structured silica and silica hybrid materials displaying regular architectures on the mesoscopic length scale (2-50 nm). These materials are usually synthesized via hydrolysis polycondensation processes in the presence of cationic or non-ionic structure directing agents (SDA).

Anionic surfactants are generally unsuitable SDA for the formation of structured siliceous materials and afford non-structured solids. However, the use of anionic surfactants is highly desirable due to their low cost and the large variety of commercially available species.

It has recently been reported that structured silica mesophases can be obtained in the presence of anionic SDA by the aid of cationic co-precursors *via* the *in-situ* formation of precursor-surfactant ion pairs. This approach allows accessing a large variety of surface functionalized silicas with a high control of texture and morphology. It is not limited on the formation of silica mesophases but that can be extended on the synthesis of silica hybrid materials starting from ionic di- or oligosilylated precursors (see figure).

This talk will show that the anionic templating route is a highly versatile method to access a large variety of original materials which are not accessible *via* conventional soft templating reactions. This synthetic strategy should therefore be considered as a complementary approach to classical templating methods involving cationic or non-ionic SDAs such as CTAB or P123. Furthermore, this approach gives rise to the formation of silica based materials containing covalently bound ionic groups. Due to their mixed ionic-mineral constitution, these *ionosilicas* are original materials with unique properties. The main applications of *ionosilicas* in the areas of catalysis and separation will be presented.

KN-11-1374

Matériaux photocatalytiques structurés à base de mousses solides alvéolaires en beta-SiC pour la dépollution de l'eau et de l'air.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#KN-11-1374

N.A. Kouamé, R. Masson, D. Robert, V. Keller, N. Keller.

Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), CNRS/Université de Strasbourg - Strasbourg (France).

La mise en œuvre de la photocatalyse comme technologie viable de dépollution de l'air et de l'eau nécessite d'élaborer des matériaux photocatalytiques répondant aux contraintes industrielles. Pour des raisons de sécurité et de coûts technologiques, les photocatalyseurs pulvérulents, efficaces à l'échelle du laboratoire, doivent ainsi être immobilisés au sein de structures macroscopiques, appelées alors médias photocatalytiques.

Le support doit pouvoir optimiser simultanément les interactions entre le catalyseur et la lumière, et la statistique de chocs entre les réactifs et le photocatalyseur illuminé, deux critères malheureusement antagonistes: une structure ouverte favorise une illumination au cœur du réacteur et limite les pertes de charges, alors qu'une structure fermée augmente la statistique de chocs et permet une meilleure utilisation du volume du réacteur.

L'approche que nous développons consiste à immobiliser les photocatalyseurs, ici TiO_2 par l'intermédiaire de méthodes de chimie douce, sur des mousses alvéolaires monolithiques de surface spécifique moyenne ($20 \text{ m}^2/\text{g}$) en $\beta\text{-SiC}$ auto-lié (Figure). Elles ont un rôle passif de structuration du réacteur et permettent une augmentation de la densité de catalyseur par unité de volume, alors que leur structure ouverte, de taille de cellule optimale $4500 \mu\text{m}$, maintient une illumination au cœur du réacteur acceptable et opère à très faibles pertes de charge. Nous montrerons leur rôle actif de mélangeur statique, qui améliore la statistique de chocs en dépollution de l'air et de l'eau. En parallèle à la caractérisation de ces médias photocatalytiques structurés, leurs performances prometteuses sous UV-A seront discutées *via* la dégradation de polluants modèles, le pesticide azoté et chloré Diuron® et la butanone, respectivement en dépollution de l'eau et de l'air.

Remerciements: Région Alsace, ANRT, ANR, CNRS, SICAT Catalyst

CM-11-1375

Réactivité du NO₂ et du CO₂ des pâtes de ciment formulées avec des charbons actifs

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1375

M. Horgnies, I. Dubois-Brugger.

Lafarge Centre de Recherche - Saint Quentin Fallavier (France).

La pollution atmosphérique, et plus particulièrement au dioxyde d'azote (NO₂) impactant de plus en plus la santé de la population [1], le développement de matériaux de construction capables de réduire la concentration de NO_x en zone urbaine suscite un intérêt croissant.

Le liant principal dans le béton est la pâte de ciment durcie, qui est un matériau poreux et alcalin, riche en hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂) et silicate de calcium hydraté (C-S-H). Ces hydrates présentent une aire (surface) spécifique élevée [2], semblable à celui d'oxydes utilisés pour l'adsorption de NO_x dans les convertisseurs catalytiques. Lors de nos travaux, nous avons montré que les molécules gazeuses de NO₂ (concentrations de 110 à 220 ppbv) contenues dans un flux d'azote peuvent être absorbées par les pâtes de ciment hydratées [3]. Il a ainsi été établi que les hydrates alcalins de type Ca(OH)₂ et C-S-H, exposés sous forme de poudres dans un réacteur, peuvent absorber une quantité non négligeable de NO₂ ; des analyses par chromatographie ionique montrant par ailleurs que le NO₂ se transforme principalement en ions nitrates dans le milieu cimentaire [4]. Néanmoins, cet intérêt est restreint en présence de CO₂ dans l'atmosphère, du fait de la carbonatation des hydrates alcalins (réaction donnant lieu à la formation de carbonate de calcium) qui limite très significativement la capacité de dépollution envers le NO₂.

Par ailleurs, nos travaux se sont aussi focalisés sur l'incorporation de charbons actifs au sein des pâtes de ciment afin d'évaluer leur effet vis-à-vis de la dépollution du NO₂. Nos résultats permettent de démontrer que les charbons actifs, du fait de leur très grande aire (surface) spécifique d'échange et de leur réactivité non négligeable avec le NO₂, permettent d'augmenter significativement le taux d'abattement en NO₂, de prolonger très fortement l'effet dépolluant et de rendre celui-ci plus robuste en présence de CO₂ dans l'atmosphère.

De futures expériences couplées à des simulations numériques sont prévues afin de prédire l'évolution de l'effet dépolluant à très long terme dans diverses conditions d'exposition, et d'étudier l'influence de la porosité en surface du béton sur la capacité d'absorption du NO₂.

[1] P. Blondeau et al., *Indoor Air*, 15 (2005) 2-12.

[2] A.J. Allen et al., *Nature Materials*, 6 (2007) 311-316.

[3] M. Horgnies et al., *Cement Concrete Research*, 42 (2012) 1348-1355.

[4] J. Krou et al., *Cement Concrete Research*, 43 (2013) 51-58.

AF-11-1393

LES CARACTERISTIQUES GEOCHIMIQUES, MINERALOGIQUES DE DIFFERENTES CIMENTS D'ALGERIE

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1393

A. Belalia.

C.R.A.A.G (Centre de recherche en Astronomie Astrophysique et de Géophysique) - Alger (Algérie).

LES CARACTERISTIQUES GEOCHIMIQUES, MINERALOGIQUES DE DIFFERENTES CIMENTS D'ALGERIE

BELALIA Amina(1) :(minageologue@live.fr), BENALI Hanafi (2) et KORTEBI Sidali

Résumé :

Cette étude a permis de comparer les quatre ciments de différentes régions de l'Algérie (Mefteh au centre, Beni Saf à l'ouest et celle de Msila et Hdjar Soud à l'est).

Du point de vu minéralogique le Ciment de Msila contient une faible teneur en C3A par rapport aux trois autres (un CRS ne doit pas dépasser 5% en C3A), d'autre part le ciment de Mefteh affiche un pourcentage de 5% ce qui fait qu'il peut être utilisé pour un béton dans les canalisations des eaux moyennement agressives.

Du point de vue microscopique le clinker de Msila a subi un refroidissement un peu long ce qui a donné de petits cristaux de C2S collé au C3S.

Les clinkers des quatre cimenteries ont subi un passage rapide dans la zone de clinkerisation.

Les quatre ciments utilisent des ajouts différents :

La cimenterie de Mefteh utilise le calcaire comme ajout, pour la cimenterie de Hdjar Soud elle ajoute du laitier au ciment, pour Beni Saf c'est la pouzzolane qui est utilisé comme ajout, en fin le ciment de Msila est sans ajout.

L'étude minéralogique et microscopique a montré que les quatre ciments (Msila, Hdjar-Soud, Meftah et Beni Saf) répondent aux normes de l'industrie cimentière

Abstract:

. This study compares the four cements from different regions of Algeria (Meftah center, Beni Saf in the west and that of Msila Hdjar Soud and to the east).

From the mineralogical point of view Msila cement contains a low C3A compared to the other three (a CRS must not exceed 5% C3A), on the other side cement Meftah displays a percentage of 5% which is it can be used for a concrete water pipes in the moderately aggressive.

From a microscopic view, Msila clinker suffered a bit long cooling which gave small crystals of C3S C2S stuck to.

The cement clinkers four underwent a rapid shift in the burning zone.

The four cements using different additions: The cement Meftah uses limestone as an addition to the cement, Hdjar Soud adds slag cement, to Beni Saf is pozzolan is used as an addition at the end of the cement is no added Msila.

Mineralogical and microscopic study showed that the four cements (Msila, Hdjar-Soud, Meftah and Beni Saf) meet the standards for the cement industry.

CM-11-1395

Caractérisations avancées des surfaces d'alumine et de silice-alumine par RMN du solide

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique


#CM-11-1395

M. Taoufik ¹, K. Szeto ¹, N. Merle ¹, I. Del Rosal ², L. Maron ², J. Trebosc ³, G. Tricot ⁴, R. Gauvin ³, L. Delevoye ³.

¹C2P2 - Villeurbanne (France), ²LPCNO - Toulouse (France), ³UCCS - Villeneuve D'ascq (France), ⁴LASIR - Villeneuve D'ascq (France).

Les alumines de transition sont une classe de matériaux impliqués dans plusieurs procédés catalytiques de premier plan. Leur réactivité est directement liée à leur chimie de surface. Cependant, leur complexité structurale représente un défi majeur pour leur caractérisation par des techniques spectroscopiques classiques. Dans ce contexte, la RMN du solide, notamment les méthodes de corrélation hétéronucléaire (¹H-²⁷Al) développées récemment, sont particulièrement pertinentes, pour localiser des espèces de surface (hydroxyles, composés organométalliques immobilisés, etc.) sur des centres aluminium.

Nous décrivons d'abord nos conclusions sur la structure et la topologie des groupements

hydroxyle de la surface de l'alumine-, obtenues par RMN du solide en combinant champs magnétiques élevés et corrélations hétéro- et homonucléaires. Ces résultats sont confortés par des calculs théoriques sur des structures-modèle. Ainsi, nous proposons une nouvelle description des principaux groupes hydroxyle, qui va au-delà des connaissances déjà établies.(1)

Sur ces bases, la chimie de surface de l'alumine a été revisitée. A travers l'information structurale sur les groupes aluminol, il est possible d'accéder à une meilleure compréhension de réactions d'intérêt majeur en catalyse et en dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Cela concerne tout particulièrement les dérivés alkyle d'aluminium et de gallium, dont les schémas réactionnels de greffage ont été mis en lumière par RMN hétéronucléaire.

De plus, ces travaux sur les réseaux d'hydroxyle de surface ont été étendus à des classes de matériaux apparentés de type silice-alumine, où la variation du taux Al/Si, en lien direct avec leurs performances catalytiques, a été reliée à la topologie des hydroxyles de surface, grâce à notre approche combinée RMN du solide-DFT.

(1) M. Taoufik, *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4038-4046.

AF-11-1415

Préparation d'un matériau zéolithe Béta /MCM-41 par la méthode de recristallisation.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1415

M. Azibi, A. Benamar.

USTHB - Babezzouar Alger (Algérie).

Nous avons essayé de préparer un matériau composite de type MCM-41/zéolithe béta en utilisant les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour préparer un matériau hybride HZSM-5 [1]. Il est bien connu que la structure de la zéolithe Béta est plus sensible au traitement alcalin que la zéolithe ZSM-5. Nous avons traité pendant un certain temps à 100°C la zéolithe commerciale NH₄Béta (Si/Al = 12.5) par une solution de NaOH (0.7 M) contenant le tensio-actif bromure de cethyltriméthylammonium (CTAB). Le matériau obtenu est filtré et séché à 100°C. Après un traitement dans l'éthanol pour éliminer une partie du CTAB, le solide est calciné sous air à 500°C pendant 5 h. Après deux échanges ioniques successifs avec une solution de NH₄NO₃ suivis de calcination, le matériau MCM-41/H-Béta est obtenu. La présence de la phase MCM-41 avec la phase cristalline de la zéolithe Béta est respectivement confirmée par les spectres de diffraction X aux faibles angles ($0 < 2\theta < 10^\circ$) et aux grands angles ($5 < 2\theta < 55^\circ$). Le spectre IR montre la présence des deux raies caractéristiques de la zéolithe Béta à 525 et 575 cm⁻¹.

Par rapport aux travaux de Alabi [1], nous avons préparé plusieurs échantillons en faisant varier le temps de traitement. Des échantillons ont été également préparés par désililation sans CTAB dans différentes conditions opératoires. Tous les échantillons obtenus ont été caractérisés par DRX, FTIR, adsorption de l'azote, MEB, ICP-OES et par la réaction en acylation du toluène par l'anhydride acétique en milieu liquide.

Nos résultats ont montré qu'un traitement long de la zéolithe parente Béta, de faible rapport Si/Al, en présence de NaOH (0.7 M) et CTAB conduit à la formation du matériau composite zéolithe Béta/MCM-41. Dans les mêmes conditions opératoires, le traitement sans CTAB conduit, comme prévu, à une perte totale de la cristallinité de la zéolithe. Les résultats préliminaires de la réaction catalytique réalisée à 105 °C ont montré que la zéolithe parente est plus active que le matériau Béta/MCM-41 et que tous deux sont sélectifs en para-méthylacétophénone et ce malgré la présence de la phase MCM-41.

Mots clés : zéolithe Béta ; MCM-41 ; matériau composite ; recristallisation ; catalyse.

Référence : [1] W. Alabi, L. Atanda, R. Jermy, S. Al-Khattaf, Chemical Engineering Journal 195-196 (2012) 276-288.

AF-11-1428

Etude in-situ de membranes céramiques poreuses de perméation de gaz par méthode acoustique

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1428

E.D. Manga ¹, M. Drobek ¹, G. Despaux ², P. Da Costa ¹, H. Blasco ¹, B. Coasne ³, A. Ayrat ¹, E. Le Clézio ², A. Julbe ¹.

¹Institut Européen des Membranes - Montpellier (France), ²Institut d'Electronique du Sud - Montpellier (France), ³Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France).

Sous l'effet d'une contrainte (mécanique, chimique ou thermique), les matériaux sollicités émettent, sous certaines conditions, des ondes élastiques qui contribuent à l'identification et à la localisation de défauts, fissures ou décohésions associés. L'analyse et l'interprétation de ces émissions est d'une importance majeure pour la caractérisation de l'effet des contraintes dans les matériaux et donc leur contrôle non destructif. Dans le cas des membranes céramiques poreuses soumises à un flux de gaz, les sources acoustiques sont liées au transport de fluide dans les pores et/ou à l'apparition de défauts.

Dans ce travail, des mesures de perméation de gaz purs à travers des membranes céramiques poreuses ont été couplées à un dispositif d'acquisition de signaux relatifs aux émissions d'ondes élastiques. Cette approche a permis l'analyse qualitative des mécanismes de transport à travers les pores et la description des propriétés des membranes par le contenu fréquentiel des signaux associés.

CM-11-1435

Nanostructuration de WS₂ dans une matrice carbonée mésoporeuse

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1435

J. Kiener ¹, J. Parmentier ¹, M. Girleanu ², O. Ersen ², C. Lamonier ³, C. Lancelot ³.

¹Institut de Science des Matériaux de Mulhouse - Mulhouse (France), ²Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg - Strasbourg (France), ³Unité de Catalyse et Chimie du Solide - Villeneuve D ' Ascq (France).

Les sulfures de métaux de transition (MS₂ avec M = Mo, Ru, W,...) s'avèrent être d'excellents catalyseurs dans le domaine de l'hydrodésulfuration des thiophènes et sont utilisés industriellement à cette fin. Le support de catalyseur le plus couramment associé à ces matériaux est l'alumine. Toutefois, la très forte affinité de l'alumine pour les métaux de transition ne permet pas d'obtenir des performances optimales ^{1,2}. Les matériaux carbonés comme, par exemple, les charbons actifs et les carbones mésoporeux offrent une alternative intéressante à l'alumine comme support de catalyseur ³. Toutefois, les performances des charbons actifs sont limitées par leur structure microporeuse. Les carbones mésoporeux, quant à eux, affichent d'excellentes performances dans ce domaine ⁴ mais les contraintes engendrées par la technique de nanomoulage utilisée pour obtenir de tels matériaux ne permettent pas, à ce stade, d'envisager une exploitation à l'échelle industrielle.

Nous présentons ici la synthèse d'un nanocomposite sulfure de tungstène/carbone mésoporeux obtenu par une technique dite de "soft-template" ⁵ basée sur l'auto-assemblage coopératif en solution entre une résine phénolique (le précurseur de carbone), un copolymère amphiphile (agissant comme agent structurant et porogène) ainsi que le précurseur du métal de transition (WCl₆) ultérieurement converti en WS₂ par réaction avec H₂S. Ce nouveau matériau a été caractérisé par diffraction de rayons X, adsorption d'azote à 77K ainsi que par les techniques de microscopie électronique à transmission (MET). La croissance de WS₂ en milieu confiné conduit à des structurations particulières de WS₂ sous forme de nanocapsules ou de nanofilaments orientés dans le sens de la mésoporosité, ou sous forme de nanoparticules dans les murs de carbone.

Références :

1. Okamoto, Y et al., *Appl. Catal. Gen.* 226, 115–127 (2002).
2. Farag, H. et al., *Appl. Catal. Gen.* 194–195, 147–157 (2000).
3. Martí'n-Gullón et al., *Carbon* 31, 1099–1105 (1993).
4. Hussain, M. & Ihm, S.-K. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 698–707 (2009).
5. Zhang, F. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 127, 13508–13509 (2005).

AF-11-1445

Synthèse et Caractérisation des matériaux type hydroalcite (HT)

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1445

K. Bachari.

crapc - Alger (Algérie).

Synthèse et Caractérisation des matériaux type hydroalcite HT

Z. Abdelsadek 1, 2, V.M.Gonzalez-Delacruz³, d. halliche¹, K. Bachari 1, L.Cherifi^{1, 2}, A.Caballeroc³, J.P Holgado³,

(1)Laboratory of chemistry of Natural Gas, USTHB, B.P: 32 El-Alia, BabEzzouar, Algeries, Algeria.

(2)Institute of Electronic and genie Electronic, University of Boumérdes, Algeries,Algeria.

(3)Instituto de Ciencia de Materials de Sevilla CSIC, Departement de Quimica inorganica, Universidad de Sevilla, Avda. Americo Vespucio,49, 41092.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la synthèse de deux séries d'hydrotalcites notés MgAl /La-HT. Nos catalyseurs sont synthétisés par la coprécipitation, puis les solides ont été calcinés sous air à 450°C pendant 6 h Les matériaux obtenus ont été caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques tels que : DRX, FTIR, l'analyse chimique, BET, la fluorescence X, TPR, analyse TG/ATD et MEB/MET.

L'analyse DRX a confirmé l'obtention et la bonne cristallinité de la structure HT. L'analyse chimique montre que les valeurs des rapports molaires M(II)/M(III) obtenues sont proches de 2, valeur escomptée au départ. La FTIR a révélé les différentes bandes d'absorptions pouvant confirmer l'obtention de la structure HT accompagnées de bandes de vibrations caractéristiques des carbonates résiduels après traitement thermique Ce résultat montre que la décarboxylation est partielle ce qui confère l'effet mémoire aux matériaux type hydrotalcites[2-3], propriété qui permet leur implication dans diverses domaines(catalytique, pharmaceutique, électrochimique).

L'analyse TG/ATD montre des pics à basses températures qui présentent la perte des molécules d'eaux physisorbées à la surface des catalyseurs par le phénomène de déshydratation. Au-delà de 200°C, les pics observés correspondant à la perte des molécules d'eau interfeuillets par déshydroxylation de la charpente ou bien aux carbonates par décarboxylation. Alors qu'à plus haute température, c'est la fin des deux derniers phénomènes qui conduisent à la disparition de la structure HT, l'analyse MEB montre qu'une seule phase, cette phase présente que la phase HT, alors qu'après calcination l'analyse montre l'obtention des agrégats compacts correspondants aux phases d'oxydes. Ce résultats a été clairement confirmé par l'analyse MET.

Références

- [1]-E. Álvarez- Ayuso, H.W. Nugteren, Chem, 62 (2006)155.
- [2]-F. cavani, F. Trifirò, A. Vaccari., Catal. Today, 11 (1991) 173.
- [3]-E. Kanezaki, Sol. Stat. Ion, 106 (1998) 2

AF-11-1449

Etude catalytique des catalyseurs type hydrotalcite dans la réaction de reformage sec du méthane

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1449

K. Bachari.

crapc - Alger (Algérie).

Etude catalytique des catalyseurs type hydrotalcite dans la réaction de reformage sec du méthane

Z. Abdelsadek 1, 2, V.M.Gonzalez-Delacruz³, d. halliche¹, K. Bachari 1, L.Cherifi^{1, 2}, A.Caballeroc³, J.P Holgado³,

(1)Laboratory of chemistry of Natural Gas, USTHB, B.P: 32 El-Alia, BabEzzouar, Algeries, Algeria.

(2)Institute of Electronic and genie Electronic, University of Boumérdes, Algeries,Algeria.

(3)Instituto de Ciencia de Materials de Sevilla CSIC, Departement de Quimica inorganica, Universidad de Sevilla, Avda. Americo Vespucio,49,41092.

Les hydrotalcite HT sont des hydroxydes doubles lamellaires HDL. Ils appartiennent à la famille des argiles anioniques. Leurs structure est basée sur un empilement de feuillets de composition $M(OH)_2$, analogue à celle de la brucite $Mg(OH)_2$ [1]. La formule chimique générale des hydrotalcites est $[M1-x2+ Mx3+ (OH) 2]x+ [An-] x/n .m H_2O$, qui est obtenue par une réaction topotactique qui consiste à la substituions de Mg^{+2} par des ions métalliques divalents et/ou trivalents dont le rayons des ions doit proche ou égale à $0.65A^\circ$, rayon de Mg^{+2} [1,2].

Des catalyseurs type NiAl_HT, NiMgAl_HT et CoMgAl_HT sont synthétisés par la méthode classique qui consiste à une coprécipétation à pH basique (pH = 11), puis calcinés à $450^\circ C$ pendant 6 h. Les différentes phases des solides non calcinés et calcinés sont caractérisées par différentes techniques d'analyse physico-chimique à savoir: La méthode d'absorption atomique, la DRX, BET ainsi que la spectroscopie infrarouge FTIR et TPR.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude catalytique des solides calcinés dans le reformage sec du méthane. Les trois solides ont été réduits à différentes températures de réduction à savoir : 500°C et 650°C pendant toute la nuit. D'autre part, à fin d'élucider le facteur de la réduction, les mêmes catalyseurs ont été testés dans la réaction sans réduction 0°C.

L'étude nous a permis essentiellement d'examiner les conditions optimales de réactivité de nos catalyseurs :

Le catalyseur CoMgAl-HTc non réduit et réduit à 500°C n'a présenté aucune réactivité catalytique. En revanche réduit à 650°C, une importante conversion en CH₄ et CO₂ ont été enregistrées. Comme il a été montré que les solides NiAl-HTc, NiMgAl-HTc exhibent de meilleures performances catalytiques.

Référence

[1]-F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari., *Catal. Today*, 11 (1991) 173.

[2]-A. Vaccari., *Catal. Today*, 41 (1998) 53.

CM-11-1475

Absorption-Photodégradation à la lumière visible d'un fongicide, le carbendazime, sur des nanoparticules à base de fer stabilisées dans des silices mésoporeuses

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1475

A. Davidson ¹, N. Tabaja ¹, J. Toufaily ², T. Hamieh ², M. El Roz ³, S. Abramson ⁴.

¹UPMC - Ivry/seine (France), ²LMCEMA - Beyrouth (Liban), ³UHA - Mulhouse (France),
⁴UPMC - Paris (France).

Le carbendazime est un fongicide très surveillé du fait de sa toxicité avérée [1]. La molécule se déstabilise sous irradiation UV et son élimination par des procédés d'oxydation avancés UV/H₂O₂ avec des catalyseurs à base de TiO₂ est possible mais elle donne des produits intermédiaires toxiques [2]. Nous nous intéressons à son élimination par des procédés plus doux, Visible/H₂O₂ avec des catalyseurs de type Fe//SBA-15. Les catalyseurs ont été préparés pour des teneurs en fer de 7-12% en poids, calcinés à 700°C (trempe) puis caractérisés avec des techniques habituelles [3]. Ces catalyseurs sont complexes et contiennent des proportions variables d'oxydes mixtes, de nanoparticules, NP, d'oxyde de fer externes (hématite), des ions Fe (III) dispersés ainsi que des NP internes très riches en lacunes en oxygène. Les tests ont été effectués à pH acide (addition de traces de H₂SO₄) avec: 20 ppm de Carbendazime, 75 mg de catalyseur, 118 ml d'eau distillée et 2 ml H₂O₂ (31%). La quantité de carbendazime en solution a été dosée en fonction du temps par HPLC. Les conditions choisies sont difficiles puisque le premier pK_A du carbendazime est proche de 4,3. Au pH choisi, la molécule cible est majoritairement protonée (chargée positivement) et stabilisée. Du fait du point de charge nulle de la silice (proche de 2), les silanols de surface ne sont que partiellement déprotonés. Toutefois, les capacités d'absorption et de décomposition du carbendazime observées sont énormes (20 ppm pour 75 mg de solide). A titre de comparaison, des valeurs de 46,91 mg par kg ont été publiées pour des absorptions sur des sols naturels ([4], Hongrie, sol contenant 11% de phyllosilicate). La réaction observée n'est favorisée ni par les particules d'hématite externes, ni par des oxydes mixtes comme FeSiO₄. La lixiviation du fer est très limitée (moins de 100 ppm de fer en solution après 4h de réaction par ICP). L'adsorption-décomposition complète du carbendazime a lieu en moins de 4 h sur tous les catalyseurs et en moins de 5 min sur le catalyseur qui contient le plus de NP internes. Ce travail illustre l'intérêt que revêtent des silices à grands volumes poreux pour la préparation de photocatalyseurs d'oxydation actifs et originaux.

- [1] HUMAN HEALTH RISK ASSESSMENT OF CARBENDAZIM, Cambera, Australia, 2009.
- [2] A. Boudina et al. Chemosphere, 50 (2003) 649-655.
- [3] C. Cornu et al. J. Phys. Chem. C, 116 (2012) 3437-3448.
- [4] L.N. Konda et al. J. Agr. Food Chem. 50 (2002) 7326-7331.

CM-11-1479

Fabrication de métaux micro et nanoporeux par des-alliage dans un bain de métal fondu

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1479

E. Maire ¹, T. Wada ², H. Kato ².

¹mateis insa lyon CNRS - Villeurbanne (France), ²IMR tohoku university - Sendai (France).

Les procédés de fabrication permettant d'obtenir des métaux à porosité de petite taille (micro, voire nanométrique) sont assez peu nombreux. Dans cette présentation nous introduirons un nouveau procédé mis au point très récemment à l'université de Tohoku. Le principe est de réaliser un précurseur homogène sous forme d'un alliage de deux métaux A et B puis de dés-allier ce précurseur dans un bain d'un troisième métal C à l'état fondu. Si C a une affinité avec A mais pas avec B, C dissout A en dés-alliant le mélange initial AB. Les possibilités de ce procédé seront démontrées et les structures obtenues, caractérisées par tomographie aux rayons X à très haute résolution seront présentées.

KN-11-1513

L'ARGILE ALLOPHANE , UN GEL NATUREL AVEC DES PROPRIETES ENVIRONNEMENTALES INTERESSANTES : SEQUESTRATION DE CO2 ET PIEGEAGE DE PESTICIDES

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire
spécifique

#KN-11-1513

T. Woignier ¹, L. Duffours ², P. Colombel ², P. Dieudonné ³.

¹IMBE/ CNRS /Aix- Marseille université/Caribeen Environmental Campus - Le Lamentin (Martinique), ²PrimeVerre - Montpellier (France), ³LCC Université de Montpellier - Montpellier (France).

La compréhension des mécanismes de fixation du carbone et de l'azote dans les sols en tant que « puits » pour les gaz à effet de serre, nécessitent la connaissance précise des propriétés physico-chimiques des sols. Ainsi les sols volcaniques contenant une argile spécifique appelée « allophane » ont un pouvoir de fixation du carbone et de l'azote 3 à 4 fois plus élevé que les sols contenant des argiles classiques.

Aux Antilles Françaises l'utilisation importantes de pesticides résistants (POPs) est à l'origine d'une pollution diffuse dans les sols tropicaux devenant une nouvelle source de contamination pour les cultures et l'environnement. Cependant tous les types de sols ne se comportent pas de la même manière en termes de réactivité avec les pesticides. Ainsi, les sols à allophane sont plus fortement pollués mais paradoxalement sont moins contaminants pour les plantes cultivées que les sols à argile classiques.

Ces sols sont donc des milieux spécifiques et la microstructure de l'argile est un paramètre important à prendre en compte pour comprendre ces mécanismes de séquestration de C et N et de piégeages des pesticides.

L'argile allophane est une argile amorphe possédant une microstructure et des propriétés physiques complètement différentes de celles des argiles classiques cristallisées: une grande porosité (40-70%), une large distribution en taille de pores (de la micro à la macroporosité) et une surface spécifique importante (~200 m²/g). Nous mettons en évidence que la microstructure de l'allophane s'apparente à celle d'un gel minéral : elle est formée d'agrégats fractals à l'échelle nano métrique et les résultats montrent qu'il existe une corrélation entre la

structure tortueuse des agrégats d'argile et les propriétés intéressantes de piégeage de C, N et des pesticides. D'autres parts les caractéristiques fractales et les propriétés physiques associées (tortuosité, faible accessibilité) peuvent expliquer pourquoi, dans ces sols, la matière organique et les pesticides ont une forte capacité à se fixer et une moindre disponibilité. Les transports d'espèces chimiques ou biologiques susceptibles de dégrader la matière organique et de transporter les pesticides dans l'écosystème, se font difficilement à l'intérieur des agrégats à cause de leur faible accessibilité. La structure particulière de l'argile allophane joue le rôle de labyrinthes piégeant ainsi C, N et pesticides.

CM-11-1532

Nanoparticules d'oxydes de type spinelle $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ($0 \leq x \leq 3$) : Synthèse, caractérisation, propriétés catalytiques

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1532

G. Salek, P. Alphonse, C. Tenailleau, S. Guillemet-Fritsch, P. Dufour.

cirimat - Toulouse (France).

Les oxydes de type spinelle sont des matériaux largement utilisés dans le domaine du magnétisme¹, du stockage de l'énergie² et de la catalyse³. La stabilisation de différents degrés d'oxydation des cations métalliques dans le même type de site, fait des spinelles une alternative rentable et efficace aux métaux nobles pour la destruction à basse température du monoxyde de carbone ou des composés organiques volatils. Afin d'optimiser la taille de l'interface et les transferts massiques intervenant durant les réactions catalytiques, des matériaux possédant à la fois des surfaces spécifiques élevées et des grands volumes poreux sont recherchés. Une méthode de synthèse, basée sur la polycondensation inorganique de précurseurs métalliques en solution aqueuse, a été développée permettant de contrôler la taille, la morphologie et l'organisation des particules, sans aucun ajout d'agent porogène. Ainsi, des nanoparticules d'oxydes monophasées issues du système $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ($0 \leq x \leq 3$) ont été synthétisées puis leur activité catalytique pour l'oxydation totale du monoxyde de carbone et du propane a été déterminée. Cette activité dépend à la fois de la texture des matériaux (surface spécifique et volume poreux) et leur structure cristalline (distribution cationique). Globalement la meilleure activité catalytique a été observée avec l'oxyde simple Co_3O_4 . Sa grande surface spécifique ($100 \text{ m}^2/\text{g}$) alliée à sa porosité supérieure à 75% ont permis d'obtenir une activité, pour l'oxydation totale du propane, supérieure à celle des meilleurs catalyseurs décrits dans la littérature⁴.

(1) Mathew, D. S.; Juang, R.-S. Chem. Eng. J. 2007, 129, 51–65.

(2) Li, L.; Zhang, Y. Q.; Liu, X. Y.; Shi, S. J.; Zhao, X. Y.; Zhang, H.; Ge, X.; Cai, G. F.; Gu, C. D.; Wang, X. L.; Tu, J. P. Electrochim. Acta 2014, 116, 467–474.

(3) Royer, S.; Duprez, D. ChemCatChem 2011, 3, 24–65.

(4) Salek, G.; Alphonse, P.; Dufour, P.; Guillemet-Fritsch, S.; Tenailleau, C. Appl. Catal. B Environ. 2014, 147, 1–7.

AF-11-1546

UTILISATION DES SCHISTES BITUMINEUX MAROCAINS DANS L'ADSORPTION DES METAUX LOURDS ET DES COLORANTS

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1546

S. Mansouri ¹, N. Elhammoudi ¹, M. Oumam ¹, A. Abouriche ².

¹université hassan 2 mohamadia faculte des science ben m'sik - Casablanca (Maroc),

²École Nationale des Sciences Appliquées (ENSA)- Safi - Safi (Maroc).

Les schistes bitumineux constituent une réserve intéressante d'énergie et leur répartition dans le monde est plus homogène que le pétrole ou le gaz naturel. Plusieurs études ont été effectuées sur les schistes bitumineux marocains, principalement ceux des gisements de Tarfaya et de Timahdit, dans le but d'évaluer leur potentiel énergétique. L'extraction de l'huile de schiste par pyrolyse génère des quantités importantes de roches résiduelles, dont la valorisation est un enjeu majeur dans l'exploitation industrielle et économique de cette ressource naturelle.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'évaluation du potentiel adsorbant de ces roches bitumineuses, constituées principalement de carbonates, d'argiles, de silice, et du kérogène. Après élimination des carbonates, la roche devient plus concentrée en kérogène, facilement transformable en carbone activé par des traitements d'activation appropriés. Le schiste bitumineux décarbonaté est traité par différents acides (acide chlorhydrique, acide phosphorique, acide sulfurique et acide nitrique) et la caractérisation des matériaux obtenus, effectuée par différentes techniques d'analyse (microscopie électronique à balayage, surface spécifique, détermination des fonctions de surface, spectroscopie IRTF, diffraction des rayons X,) a mis en évidence les potentialités des adsorbants obtenus ; ces derniers sont dotés de bonnes propriétés texturales et structurales, qui ont été confirmées par des tests d'adsorption.

Les résultats obtenus, suite aux tests d'adsorption de différents polluants métalliques ou organiques (colorants de l'industrie textile) sur les schistes activés sont très prometteurs ; ils ont confirmé les bonnes affinités vis-à-vis des ions métalliques (Cu²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺ et Cr⁶⁺) et des colorants.

CM-11-1556

Adsorption et Transport dans des Metal Organic Frameworks Hiérarchisés

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1556

F. Villemot ¹, A. Galarneau ¹, B. Coasne ².

¹Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France), ²MultiScale Material Science for Energy and Environment, CNRS/MIT - Cambridge, Ma (États-unis).

Les Metal Organic Frameworks (MOF) sont des solides nanoporeux constitués de clusters métalliques reliés entre eux par des ligands organiques. Ces matériaux hybrides présentent des propriétés ajustables telles que la taille et la morphologie des pores ou la chimie de surface qui peut être modifiée par fonctionnalisation. Ces propriétés font des MOF des candidats intéressants pour de nombreuses applications en catalyse, séparation de phase ou encore stockage d'énergie. Néanmoins, la diffusion et le transport de molécules dans ces solides sont limités par la petite taille des pores (pour dans certains MOFs), ce qui réduit leur efficacité pour de nombreuses applications. Pour vaincre ces problèmes de diffusion, une approche est de connecter le réseau de micropores à un second réseau de pores de plus grande taille.

Dans cette présentation, nous étudions par simulation moléculaire des MOF hiérarchisés. Les modèles de solides poreux hiérarchisés sont obtenus soit en créant des mésopores de différents diamètres dans des cristaux de Cu-BTC, soit en insérant une nanoparticule microporeuse de Cu-BTC dans une silice amorphe mésoporeuse. Nous montrons que l'isotherme d'adsorption d'azote à 77K dans les solides hiérarchisés peut être décrite comme une combinaison linéaire d'isothermes de références pour des matériaux microporeux et mésoporeux, tant que les différentes échelles de porosités ne se chevauchent pas. Au contraire, lorsque la microporosité et la mésoporosité se chevauchent, c'est-à-dire lorsqu'elles occupent une même région du matériau poreux, un couplage apparaît entre les échelles de porosités, et le comportement de l'isotherme d'adsorption s'éloigne des isothermes de référence.

Au niveau de la dynamique, l'azote adsorbé dans la microporosité du matériau hiérarchisé possède un coefficient de diffusion proche de celui de l'azote adsorbé dans du Cu-BTC purement microporeux, de telle sorte que la hiérarchisation du solide n'affecte pas la diffusion à l'équilibre. Cependant, la diffusion dans la mésoporosité est plus rapide que dans les micropores, ce qui entraîne un coefficient de diffusion effectif plus important pour le solide hiérarchisé.

Nous avons également réalisé des simulations moléculaires sous un gradient de pression pour obtenir les coefficients de transport de l'adsorbat. Ces coefficients sont ensuite utilisés comme paramètres d'entrée pour un nouveau modèle multi-échelle, prenant en compte rigoureusement l'adsorption dans chaque échelle de porosité.

CM-11-1560

Préparation et étude de la stabilité à long terme de revêtements de sol-gel nanoporeux par mesures d'ellipsométrie porosimétrie

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1560

R.P. Barna ¹, A. Emoke ¹, Z. Horvolgyi ¹, D.G. Selmeczi ², P. Basa ², A. Bondaz ², C. Defranoux ³.

¹Budapest university of Technology and Economics, Department of Physical Chemistry and Materials Science, Centre for Colloid Chemistry - Budapest (Hongrie), ²Semilab Semiconductor Physics Laboratory Co. Ltd - Budapest (Hongrie), ³Semilab Semiconductor Physics Laboratory Co. Ltd - Grenoble (France).

Le but de ce travail était d'étudier la stabilité à long terme des revêtements de sol-gel nanoporeux. Ces structures jouent un rôle important dans l'élaboration des supports poreux pour de nouvelles applications photocatalytique [1] ou pour l'application d'ajustement des indices de réfraction pour les revêtements antireflets [2].

Dans ce but, des revêtements sol-gel mésoporeux de SiO₂ ont été déposés sur des substrats de verre et de silicium par méthode dip-coating.

La structure poreuse des couches minces a été obtenue à l'aide d'agent tensio-actif cationique ou non ionique (cétyltriméthylammonium bromure et Pluronique PE 10300 respectivement) modèles lors de la préparation des précurseur des sols.

Les revêtements sur les substrats de verre ont été analysées par spectroscopie UV-visible. Les épaisseurs et indices de réfraction des couches sur verre ont été déterminées par ellipsométrie spectroscopique (ES) et aussi en analysant les spectres de transmittance en termes de modèles optiques de couche mince. Les épaisseurs et indices de réfraction des revêtements préparés sur les substrats de silicium ont été étudiés par des mesures d'ellipsométrie porosimétrie (EP). Cette dernière méthode a été appliquée pour la détermination de la porosité et la distribution de la taille des pores des couches.

L'effet du temps de stockage, de durée et de température du traitement thermique et le nombre des traitements thermiques répétés sur la stabilité structurale des échantillons ont été étudiées par les méthodes susmentionnées.

Références

- [1] H. K. Raut, A. S. Nair, S. S. Dinachali, V. A. Ganesh, T. M. Walsh, S. Ramakrishna, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 111, 9 (2013)
- [2] C. Zhang, J. Li, Q. Kang, D. Shen, *Scientific Journal of Environment Pollution and Protection* 3, 8 (2014)

AF-11-1598

Analyse énergétique et vibrationnelle de l'adsorption de la 4,4'-bipyridine dans H-ZSM-5 basée sur des calculs DFT

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1598

M. Castellà-Ventura, E. Kassab.

LCT CNRS / UPMC - Paris (France).

Les effets de confinement dus au réseau zéolithique sur l'adsorption du ligand bidentate 4,4'-bipyridine (44BPY) dans le canal droit de H-ZSM-5 (Z) ont été étudiés à l'aide de calculs DFT.¹

Le canal droit de H-ZSM-5 est modélisé par un agrégat constitué de 32 tétraèdres. Cet agrégat contient deux atomes d'aluminium situés à une distance suffisamment grande afin de permettre à 44BPY d'interagir avec les deux sites acides de Brønsted de la zéolithe.

Les deux cycles pyridyls de 44BPY se trouvent dans des environnements distincts : un cycle pyridyl (PY1) est complètement entouré par les atomes de la paroi du canal, alors que l'autre cycle pyridyl (PY2) est localisé dans une région ouverte vers le canal en zigzag. Ainsi les effets de confinement exercés par la paroi zéolithique sur les deux cycles pyridyls sont différents.

Les chemins d'énergie minimum pour le double transfert de proton de H-ZSM-5 vers 44BPY ont été calculés. Les surfaces d'énergie potentielle sont caractérisées par deux minima correspondant aux complexes d'adsorption zwitterioniques monodentate $44BPYH^+/Z^-$ et bidentate $44BPYH_2^{2+}/Z^{2-}$.

Deux complexes zwitterioniques monodentates différant par le cycle pyridyl protoné peuvent être formés. Le transfert du second proton conduit à la formation du même complexe bidentate $44BPYH_2^{2+}/Z^{2-}$, via deux chemins de réaction distincts.

Les caractéristiques énergétiques du double transfert de proton sont très sensibles aux effets de confinement. Nos résultats montrent clairement qu'elles sont essentiellement dues aux interactions de dispersion de type van der Waals entre les atomes du ligand et ceux de la paroi du canal zéolithique.

Les fréquences de vibration et les déplacements en fréquence calculés de 44BPY adsorbée sous forme mono- ou diprotonée sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

1. Y. Akacem, M. Castellà-Ventura, E. Kassab, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1261.

CM-11-1615

Modélisation du comportement des matériaux poreux et détermination des paramètres liés à la micro-poreux-structures: Approche de la micro-dilatation

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1615

J. Jeong ¹, P. Sardini ², H. Ramézani ³, D. Kondo ⁴, L. Ponson ⁴, M. Siitari-Kauppi ⁵.

¹Université Paris-Est, Institut de Recherche en Constructibilité, ESTP, - Cachan (France), ²IC2MP/HYDRASA, UMR CNRS 7285-Hydrogeology, Clays, Soils and Alterations, University of Poitiers - Poitiers (France), ³Ecole Polytechnique de l'Université d'Orléans, Université d'Orléans, Centre de Recherche sur la Matière Divisée (FRE 3520 CNRS), - Orléans (France), ⁴UPMC Univ Paris 6 and CNRS, UMR 7190, Institut Jean Le Rond d'Alembert - Paris (France), ⁵Laboratory of Radiochemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Helsinki - Helsinki (Finlande).

Modélisation du comportement des matériaux poreux et détermination des paramètres liés à la micro-poreux-structures : Approche de la micro-dilatation

J. Jeong, P. Sardini, H. Ramézani, D.J. Condo et L. Ponsont

Cette communication présente une étude sur la modélisation du comportement des matériaux poreux et la détermination des paramètres liés à la micro-poreux-structure. L'objectif visé est d'appliquer la théorie de micro-dilatation qui fait partie de la famille des milieux généralisés. Dans un premier temps, nous avons révisé entièrement le principe de thermodynamique afin de faire un bilan énergétique adapté au milieu poreux. Ensuite, l'essai de carbonatation sur le mortier a été choisi afin de mesurer la variation de la porosité du mortier. La variation du gradient de porosité est mesuré selon la différente concentration du gaz. La variation de la porosité et son gradient nous donnent une indication fondamentale sur la variation de l'état de microstructure. La simulation numérique via la méthode des éléments finis est réalisée afin de calculer le champ de contrainte induite par la variation de la porosité. Le champ de la porosité est également calculé et vérifié par la méthode de l'analyse d'image, 14CPMMA.

CM-11-1625

Transport hydrique multi-échelles dans des pâtes de ciment durcies et des silices poreuses de référence.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1625

H. Chemmi ¹, V. Tariel ¹, D. Petit ¹, R. Denoyel ², R. Bouchet ², P. Levitz ³.

¹UMR PMC CNRS/Ecole Polytechnique - Palaiseau (France), ²UMR MADIREL Université d'Aix-Marseille - Marseille (France), ³UMR PHENIX UPMC - Paris (France).

Cette étude [1-3] explore les processus impliqués dans le transport hydrique dans les matériaux cimentaires vieilliss. La compréhension de ces processus est d'une grande importance pour améliorer la durabilité de ces matériaux. Nous nous concentrons sur des pâtes de ciment CEM I blanc et gris vieilliss pendant des durées de plus de deux ans. Afin d'isoler les différentes échelles où interviennent ces processus dans l'intrication multi-échelles de ces pâtes de ciment, nous considérons également les matériaux poreux calibrés dans la gamme micro-, méso- et macro-. Nous utilisons une plate-forme de RMN multi-échelles comprenant spectroscopie, relaxométrie en champ cyclé et diffusométrie. Aux échelles micro-, la dynamique lente des protons est suivie par l'analyse de la dépendance en température des formes de raie RMN. Aux échelles méso-, la dépendance en fréquence de la dispersion de la relaxation magnétique nucléaire (NMRD) caractérise la dynamique des protons près de la surface afin de comparer le transport de l'eau en volume et près de l'interface. Aux échelles macro-, les gradients de champ en impulsion permettent un accès à la diffusivité et à la tortuosité du réseau poreux. Ces diffusivité et tortuosité sont comparés à celles obtenues par conductivité et tomographie-X. Nous extrayons des temps de corrélation et des coefficients de diffusion effectifs à chaque échelle permettant une caractérisation multi-échelles du transport hydrique. Nous montrons que la géométrie et à la connectivité contrôle directement ce transport aux échelles micro- méso- par le confinement. Nous expliquons pourquoi il est difficile de modifier la répartition de l'humidité à ces échelles. Ceci est important pour la longévité des pâtes de ciment car plus de 80 % de la porosité reste dans ces gammes de tailles. Nous précisons l'impact des propriétés de surface, de la géométrie locale et de la mouillabilité sur la dynamique aux échelles micro-méso-. Nous montrons la facilité d'induire une modification de l'état d'hydratation à l'échelle macro-, contrairement à la difficulté d'induire le même changement aux échelles micro- et meso-.

[1] Chemmi H., Petit D., Levitz P., Korb J.-P., Comptes Rendus Chimie, 13, pp. 405–408, 2010

[2] Chemmi H., Thèse de l'Ecole Polytechnique, 2011

[3] Chemmi H., Petit D., Korb J.-P., Denoyel R., Levitz P., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 178, pp. 104–107, 2013

AF-11-1646

OPTIMISATION DES CONDITIONS DE FORMATION DU SILICIUM MESOPOREUX A PARTIR DU SUBSTRAT Si-n+ (111).

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1646

Z. Fekih.

docteur - Tlemcen (Algérie).

L'anodisation du silicium poreux dans des solutions d'acide hydrofluorique HF est une méthode acquise dans la préparation du silicium poreux avec des applications potentielles dans les domaines tels l'électronique, l'énergie solaire, l'optique ainsi que la technologie chimique et celle des capteurs de gaz et des biocapteurs.

Le contrôle de la densité de courant et du temps d'anodisation permet de modifier l'épaisseur et le taux de porosité de la couche du silicium poreux ainsi formé.

Les échantillons du silicium mésoporeux sont préparés par anodisation électrochimique à partir du silicium monocristallin de type n+, d'orientation (1, 1, 1) de résistivité 0.015Ωcm. Les caractéristiques structurales de nos échantillons sont étudiées et analysées pour différentes conditions d'anodisation. On s'est intéressé à variation de l'épaisseur et de la taille des pores en fonction du temps, de la densité de courant et de la concentration de la solution de dissolution en acide fluoridrique (HF).

Cette étude a montré la croissance linéaire de l'épaisseur de la couche poreuse avec le temps et la concentration en HF. L'augmentation de la densité de courant d'anodisation à l'obscurité a conduit à obtenir une couche poreuse plus épaisse avec des pores plus larges. Pour les conditions suivantes, une densité de courant de 50mA/cm², une solution de 15% HF et un temps de 30secondes ont permis la réalisation d'une rangée de mésopores perpendiculaires à la surface, parallèles entre eux et qui s'embranchent. L'épaisseur de cette couche poreuse ainsi réalisée est égale à 0.8µm et le diamètre moyen des pores est environ 50nm. Enfin, la technique de décapage au NaOH nous a permis d'obtenir une structure mésoporeuse dont le diamètre moyen des pores est d'environ 70nm.

AF-11-1670

Leachate treatment by different ceramic membranes

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1670

A. Belouatek, B. Asli.

university - Mostaganem (Algérie).

This work is focused on the development of ceramic membranes monolayer and double layers, symbolized by MMK, MMZ1, MMA1, MDZ and MDA, and their application in the treatment of liquid effluents. Filtration tests were performed on a laboratory scale filtration, using a recycling configuration at 5 bar.

Including leachate on site, qualitative analyzes were performed on different leachate from the landfill Tiaret (west of Algeria), the use of ceramic membranes treatment resulted in a total retention (100 %) of the heavy metals. In the other hand the nitrite and nitrate retention rate was higher than 96% and the reduction of chemical oxygen demand rate (COD) was reached more than 90% for a good period of treatment.

AF-11-1674

ELIMINATION DES POLLUANTS PAR UNE ZEOLITHE SYNTHETIQUE

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1674

A. Khedim.

université de mostaganem - Mostaganem (Algérie).

ELIMINATION DES POLLUANTS
PAR UNE ZEOLITHE SYNTHETIQUE

A.KHEDIM, A. FEDDAG A.BENGUEDDACH

Département de génie des procédés, Faculté des sciences et de la technologie, Université de Mostaganem

E-mail : amikh2001@yahoo.fr

Résumé

L'utilisation de métaux lourds est indispensable dans de nombreuses branches et applications de l'industrie. Cette pratique pose un problème car en raison de leur toxicité parfois élevée pour l'être humain et les animaux, des limites extrêmement strictes doivent être observées pour la concentration de métaux lourds dans les eaux polluées, une étude expérimentale a été entreprise pour l'élimination des métaux lourds Cadmium et Zinc prisent séparément et en mélange pour des solutions synthétiques par un aluminosilicate cristallin (zéolithe NaX synthétisée au laboratoire à partir des produits pur par la méthode de synthèse directe et qui présente un taux de cristallisation 92,64 %).

L'expérience est réalisée en système discontinu et continu pour différentes masses de zéolithe, une température de 25°C et 30°C, un suivi de l'évolution de pH avant et après élimination.

Mots clés : zéolithe, élimination, métaux ,eaux usées.

[1] D.W.BRECK, Molecular Sieves Zéolite, Adv. chem. ser, 10, Amer Chem. soc, Washington.DC, 1, (1971).

[2] D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons, New York, 1974, p. 771.

- [3] W.M.Meier and D.J.Olson,Atlas of zeolite strusture types(Butterworths,london,1987).
- [4] Barros, M.A.S.D., 2003. Evaluation of the chromium exchange mechanism in zeolitic systems. Portuguese. Doctorate Thesis, PEQ/DEQ/UEM, Maringá, Brazi.
- [5] Noble, R.D., Terry, P.A., Principles of Chemical Separations with Environmental Applications,Cambridge University Press, UK (2004).
- [6] M.panayotova and B.velikov influence of zeolite transformation in a homionic form on the removal of some heavy metal ion from wastewater 2003.
- [7]EDWARDS M., BENJAMIN M.M.,1989.Adsorption filtration using coated sand:A new approach for treatement of metal-bering wastes.J Wat.Pllut.Control.FED., 61,1523-1533.

AF-11-1685

Application des matériaux poreux pour but de dépollution

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1685

K. Menad.

université de Mostaganem - Mostaganem (Algérie).

Nous vivons à une époque et dans un monde particulièrement pollué. Dans la liste des grands dangers guettant l'homme, on peut placer en haut de liste la pollution par les métaux lourds : plomb, mercure, cadmium, etc.

Grande fatigue, dépression, dérèglement de la grande Thyroïde, Alzheimer, Parkinson, Cancers, sont quelques-uns des problèmes de santé causés par la pollution aux métaux lourds.

Ceux-ci sont présents dans l'air que nous respirons, dans l'eau, dans certains poissons, dans les cosmétiques, cuisiner comme exemple des casseroles en aluminium, suffisant pour intoxiquer un organisme en quelques années.

Bref, il est assez difficile aujourd'hui d'échapper à ce type de pollution qui représente un risque de trouble de santé très sérieux.

Il existe plusieurs moyennes pour éliminer ces métaux, l'échange ionique par voie aqueuse sur les zéolithes est l'une de ces moyennes et sur cette dernière basé cette étude.

L'objectif de ce travail est de rechercher des matériaux performants permettant la récupération et l'incorporation de métaux lourds tels que le plomb et le cadmium. Alors, l'étude consiste à comparer les propriétés d'échange ionique des différentes zéolithes X et Na-A, leur mélange physique et le composite A (LTA) / X (FAU).

En effet, il a été réalisé plusieurs synthèses des différentes zéolithes X et A, ensuite il a été conçu un modèle Core-Shell pour former un composite A / X. Enfin, il a été réalisé des études d'échange ionique sur ces différents matériaux zéolithique formés.

Les cations testés est exclusivement du plomb et du cadmium, éléments toxique nuisible à la santé et à l'environnement.

AF-11-1699

Croissance de TiO₂ sur des fibres naturelles pour l'élaboration de membranes poreuses dédiées à la photo-dépollution des eaux

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1699

S. Plumejeau¹, B. Boury², M. Rivallin¹, S. Brosillon¹, A. Ayrat¹.

¹IEM - Montpellier (France), ²ICGM - Montpellier (France).

**Croissance de TiO₂ sur des fibres naturelles
pour l'élaboration de membranes poreuses
dédiées à la photo-dépollution des eaux**

Sandrine Plumejeau^{1,2*}, Bruno Boury², Matthieu Rivallin¹, Stephan Brosillon¹, André Ayrat¹

¹Institut Européen des Membranes, Montpellier, UMR5635 CNRS-UM2-ENSCM-UM1, Université Montpellier 2, Montpellier, France.

²Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR5253 CNRS-UM2-ENSCM-UM1, Université Montpellier 2, Montpellier, France.

* sandrine.plumejeau@univ-montp2.fr

Les technologies membranaires jouent un rôle important dans les procédés de traitement de l'eau et ont été identifiées comme faisant partie des meilleures technologies possibles pour le traitement et le recyclage de l'eau dans différents secteurs industriels. Cependant, certaines molécules sont bio-récalcitrantes et difficiles à éliminer. Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés mettant en jeu des radicaux hydroxyles •OH en quantité suffisante pour oxyder ces polluants. La photocatalyse fait partie des POA capables de traiter des effluents contenant des pesticides, des colorants, des médicaments etc. La génération des espèces oxydantes peut être réalisée par l'irradiation UV de dioxyde de titane (TiO₂).

L'utilisation d'une membrane photocatalytique permet de réunir ces deux procédés en un système multifonctionnel [1,2]. Les espèces oxydantes sont générées au sein même du filtre membranaire et permettent la dégradation des polluants bio-récalcitrants, améliorant ainsi les rendements de purification et de recyclage d'eaux polluées.

Des travaux précédents [3,4] ont démontré la possibilité de croissance de nanoparticules de TiO_2 sur des fibres naturelles. Cette approche innovante est ici mise en œuvre pour l'élaboration de membranes poreuses pour la photo-dépollution des eaux. La présentation détaillera les premiers résultats obtenus concernant la synthèse de photocatalyseurs à partir de polymères biosourcés comme la cellulose et la caractérisation de leurs propriétés photocatalytiques.

[1] F. Bosc, A. Ayrat, C. Guizard, *J. Memb. Sci.*, 2005, 265, 13-19.

[2] L. Djafer, A. Ayrat, A. Ouagued, *Sep. Purif. Technol.*, 2010, 75, 198-203.

[3] B. Boury, R. G. Nair, S. K. Samdarshi, T. Makiabadi and P. H. Mutin, *New J. Chem.*, 2012, 36, 2196-2200.

[4] B. Boury, R. G. Nair and S. K. Samdarshi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 5303-5310.

CM-11-1703

Théorie du transport ionique en milieux nanoporeux chargés

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1703

J. Palmeri ¹, M. Manghi ².

¹Laboratoire Charles Coulomb UMR 5221 CNRS-UM2, Département Physique Théorique, Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ²Laboratoire de Physique Théorique, IRSAMC, Université Paul Sabatier - Toulouse (France).

Le but de nos travaux est de mieux comprendre les mécanismes fondamentaux du transport ionique en milieux nanoporeux chargés afin d'améliorer à terme les techniques industrielles fondées sur la sélectivité des membranes nanoporeuses. Dans cette optique nous étudions le transport des ions par advection, diffusion et migration électrique à travers des nanopores cylindriques modèles. Nous utilisons un modèle minimal d'électro-transport afin d'approfondir l'interprétation des données expérimentales sur le transport couplé des ions au travers un nanopore unique, un domaine de recherche actuellement d'un très grand intérêt expérimental et industriel. Selon le pH et la nature de la solution d'électrolyte, la surface des nanopores acquiert une charge qui donne lieu à une interaction électrique entre la membrane et les ions en solution. Cette interaction électrique impose une contrainte d'électroneutralité qui s'avère être le facteur clef déterminant le palier de conductivité ionique d'un nanopore à faible concentration de sel externe, très élevée par rapport à la valeur bulk correspondante. Ce modèle minimal, basé sur le modèle de la charge d'espace, est étendu afin de tenir compte de l'exclusion diélectrique engendrée par le saut du constant diélectrique entre l'eau confinée à l'intérieur du nanopore et la matrice externe. Nous mettons en évidence un régime de Bonne Exclusion de Co-ion (BEC) engendré par l'exclusion diélectrique à faible concentration de sel externe pour expliquer comment un nanopore même très faiblement chargé peut donner lieu à un palier de conductivité ionique à l'instar des résultats expérimentaux. Nous proposons également un mécanisme pour expliquer comment l'exclusion diélectrique en milieux nano-confiné peut engendrer des fluctuations temporelles de conductivité d'un nanopore (déjà observées expérimentalement) grâce à une transition de phase « liquide-vapeur » ionique.

AF-11-1726

Samarium (III) removal by weak acid exchanger Amberlite IRC-50 in H⁺ and Na⁺ forms

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1726

M.A. Didi, A. Amara-Rekkab.

Laboratoire des technologies de séparation et de purification, Departement de Chimie — Faculté des Sciences, BP 119, Université de Tlemcen - Tlemcen (Algérie).

Samarium (III) sorption on a weakly macroporous cation exchanger Amberlite IRC-50 (H) and (Na) forms was studied as a function of initial pH of aqueous solution, time and temperature, initial samarium (III) ion concentration and the amounts of resin at fixed temperature (20±1 °C). The concentration range was between 0.1- 5 mmol/L, initial pH range between 1.8 and 10.5, stirring time between 2 and 60 min and the amount of resin was from 0.025 - 0.15 g. Both the film and particle diffusion equations are applied to explain the kinetic data. The rate constant values for samarium (III) sorption are calculated both for film and particle diffusion processes. It is observed to follow the order Na⁺> H⁺. The temperature is found to have a no significant effect on both the diffusion processes. Various thermodynamic parameters (ΔH° , ΔS° and ΔG°) from samarium (III) exchange on the resin were determined.

The optimal conditions were found to be a concentration of 1 mmol/L, pH of 9.3, stirring time of 20 and 5 min for Amberlite IRC-50 (H) and (Na) forms respectively and 0.15 g of resin. The results obtained show that the Amberlite IRC 50 strong cation-exchange resin performed well for the removal and recovery of samarium (III).

AF-11-1727

Removal of mercury (II) from aqueous solution by the 1-butyl- & 1-methyl-imidazolium di(2-ethylhexyl) phosphates as ionic liquids

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1727

M.A. Didi, B. Guezzen, A. Didi.

Laboratoire des technologies de séparation et de purification, Departement de Chimie — Faculté des Sciences, BP 119, Université de Tlemcen - Tlemcen (Algérie).

In this work, a novel room temperature ionic liquids 1-butyl-imidazolium di(2-ethylhexyl) phosphate [BIm+][D2EHP-] and 1-methyl-imidazolium di(2-ethylhexyl) phosphate [MIm+][D2EHP-] were synthesized and tested as extractants in the batch removal of mercury (II) from aqueous solution.

The influence of contact time, aqueous to organic phase's volume ratio, initial concentration of Hg (II), IL concentration, pH levels, ionic strength, and temperature was evaluated. The extraction equilibrium was established in 30 min for [MIm+][D2EHP-] and in 15 min for [BIm+][D2EHP-]. The maximum mercury extraction was obtained at pH 5.81. For the extraction of mercury, $[(\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-])_5 (\text{HgCl}_2)]_{\text{org}}$, $[(\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-])_5 (\text{HgClOH})]_{\text{org}}$, $[(\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-])_{3/2} (\text{HgCl}_2)]_{\text{org}}$ and $[(\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-])_{3/2} (\text{HgClOH})]_{\text{org}}$ species were formed.

In the case of ionic strength, the results show that the addition of sodium acetate to the aqueous phase, strongly increased the mercury extraction yield (100%) in the mass ratio $\text{Na}^+/\text{Hg}^{2+}$ range of 0.1 to 2.0, for [MIm+][D2EHP-]. The extracted species were investigated by a calculation program using CHEAQS V. L20.1 in order to determine the relation between the percentages of the extracted species and the extraction yield. The results showed that the decrease of the extraction yield of Hg (II) is related with the decrease gradually of percentage of HgCl_2aq , $\text{HgClOH}_{\text{aq}}$ species from 65,15 to 40,31% and from 31,31 to 0,1%, respectively with the addition of NaCl. The optimal sorption capacities for ([BIm+][D2EHP-]) and ([MIm+][D2EHP-]) were 58.39 mg/g and 93.23 mg/g respectively.

With a longer alkyl chain on the imidazolinic ring, the decreasing of extraction yield was observed.

AF-11-1731

Etude de la sorption du Chrome(VI) par la résine Lewatit VP OC 1065

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1731

O. Abderrahim, E. Benaissa, M.A. Didi.

Département de Chimie-Université de Tlemcen - Tlemcen (Algérie).

L'application de la résine macroporeuse, contenant un groupement amine primaire (Lewatit VP OC 1065), dans la sorption du chrome hexavalent, à partir de solutions aqueuses, est réalisée. Les effets des paramètres: pH, concentrations de Cr(VI), temps de contact, force ionique et la température ont été étudiés. Des extractions discontinues (in batch) ont été effectuées pour évaluer la performance de la Lewatit VP OC 1065 dans l'élimination de Cr(VI). La sorption de Cr(VI) est très rapide pendant les 2 premières minutes et l'équilibre est atteint au bout de 3 mn seulement. Le processus d'extraction, qui est dépendant du pH, montre une élimination maximale de Cr(VI) dans l'intervalle de pH 0,6 - 5,2. La sorption augmente légèrement avec l'augmentation de la température et l'étude thermodynamique a montré que le processus de sorption est endothermique et spontané. Les données cinétiques sont bien décrites par l'équation cinétique du pseudo-second ordre et le procédé de sorption est contrôlé par une diffusion à travers les pores et les cavités de la résine.

AF-11-1744

CLATHRATE HYDRATES A DEFAUTS DE LIAISON HYDROGENE POUR LE STOCKAGE D'HYDROGENE

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1744

A. Desmedt ¹, T.T. Nguyen ¹, C. Petuya ¹, L. Martin-Gondre ², O. Babot ³, G. Grim ⁴, A. Sum ⁴.

¹ISM - Groupe Spectroscopie Moléculaire - Talence (France), ²UTINAM - Besançon (France), ³ISM - C2M - Talence (France), ⁴Colorado School of Mines - Denver (États-unis).

Les clathrates hydrates sont des matériaux cristallins nanoporeux constitués d'un réseau de molécules d'eau en liaison hydrogène formant des cages hôtes pouvant encapsuler des molécules invitées (généralement hydrophobes). Les grandes quantités d'hydrate d'hydrocarbure, présentes à l'état naturel dans les fonds océaniques et le permafrost, sont probablement à l'origine de multiples applications dans des domaines allant de l'énergie à l'environnement [1]. D'un point de vue fondamental, leur nanostructuration particulière est à l'origine de propriétés spécifiques (e.g la conductivité thermique "vitreuse" de ces matériaux cristallins [2], leur conductivité « super-protonique » [3]) pour lesquelles les interactions hôte-invité jouent un rôle déterminant. Des défauts de liaison hydrogène au niveau de la sous-structure aqueuse conduisent à violer la "règle de la glace" (à savoir que chaque molécule d'eau accepte et donne deux liaisons hydrogène). Cependant, peu d'études fondamentales sont consacrées à l'impact de ces défauts sur les propriétés microscopiques et macroscopiques des clathrate hydrates. Les travaux présentés s'inscrivent dans cette perspective. De nouveaux clathrate hydrates incluant des défauts de liaison hydrogène de manière contrôlée ont été conçus à des fins technologiques: le stockage d'hydrogène. Ces nouveaux systèmes ont été optimisés (en terme de propriétés thermodynamiques et structurales) en ajustant la concentration en défauts (adjuvants acides) afin de contrôler la "flexibilité" des cages d'eau (signatures obtenues par une approche combinant spectroscopies et modélisations). Les mécanismes d'insertion de l'hydrogène ont été étudiés par une approche originale d'imagerie - résolue en temps - de microspectroscopie Raman. Une nouvelle « voie chimique » est ainsi proposée afin d'améliorer la cinétique de formation de clathrate hydrates de gaz.

[1] E.D. Sloan, Nature 426, 353 (2003); C.A. Koh, E.D. Sloan, AIChE J. ,53, 1636 (2007); C.A. Koh, E.D. Sloan, A.K. Sum, D.T. Wu, Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering 2 (2011) 237.

[2] A. Desmedt, L. Bedouret, E. Pefoute, M. Pouvreau, S. Say-Liang-Fat, M. Alvarez, Eur. Phys. J. Special Topics 213 (2012) 103-127.

[3] L. Bedouret, P. Judeinstein, J. Ollivier, J. Combet, A. Desmedt, J. Phys. Chem. B (2014) ASAP.

CI-11-1749

Ingénierie multiéchelle de matériaux poreux: développements récents.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CI-11-1749

F. Fajula.

Institut Charles Gerhardt Montpellier. UMR 5253 UM2-CNRS-ENSCM-UM1 - Montpellier (France).

La maîtrise des caractéristiques morphologiques et texturales des zéolithes sur plusieurs échelles de tailles a été l'objet de nombreuses études depuis l'introduction de ces matériaux dans des procédés majeurs de catalyse, de séparation et d'adsorption. L'objectif poursuivi était de tirer pleinement parti des propriétés remarquables de confinement et de tamisage moléculaire tout en s'affranchissant des contraintes diffusionnelles liées au transport des réactifs et des produits dans les micropores abritant le sites actifs.

A côté de l'introduction de méthodes originales de synthèse, visant à diminuer la taille des cristaux ou à obtenir des structures très ouvertes, les quinze dernières années ont vu l'émergence de nouvelles approches basées sur l'utilisation d'agents structurants et/ou de tensioactifs en tant qu'auxiliaires de cristallisation ou de démétalation pour générer des réseaux mésoporeux secondaires au sein des cristaux. Ces approches se classent en deux catégories, constructives, ou bottom-up, et destructives ou top-down. L'approche bottom-up implique l'usage de structurants durs ou mous, sacrificiels ou récupérables, la transformation de précurseurs mesoporeux amorphes ou l'assemblage de sous unités protozéolithiques. Dans l'approche top-down les cristaux préformés de zéolithe sont soumis à une attaque acide ou alcaline et leurs propriétés texturales sont ajustées via un mécanisme de dissolution re-précipitation et/ou re-cristallisation contrôlé.

Dans la présentation ces différentes méthodes seront analysées en portant un regard particulier sur leur transposition à l'échelle industrielle. Des exemples récents d'intégrations technologiques dans les domaines de la transformation du méthanol en oléfines, de la synthèse du para-xylène, de l'hydrocraquage et du craquage de charges lourdes seront commentés.

AF-11-1769

Contribution à l'étude de l'élimination des ions de métaux lourds (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+}) par adsorption sur une argile Algérienne activée: application au traitement d'effluents inorganiques "Unité de Production-ENPEC (Alger)"

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1769

M. Boufatit ¹, F. Mohammed-Azizi ¹, S. Azouani ², O. Houas ².

¹Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (U. S. T. H. B.) - Alger (Algérie), ²Laboratoire LRC-ONEDD, Rue Doudou Mokhtar, Ben Aknoun - Alger (Algérie).

1- Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (U. S. T. H. B.),
Faculté de Chimie, Laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale,
B.P.:32, El-Alia, Bab-Ezzouar, Alger 16111, Algeria;
Tel/Fax: +21321247311

2- Laboratoire LRC-ONEDD, Rue Doudou Mokhtar, Ben Aknoun (Alger)

*Corresponding author: E-mail: maboufatit@yahoo.com

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à étudier le pouvoir adsorbant de trois argiles Algériennes provenant de Maghnia (N.O. Algérie), Mostaganem (N.O. Algérie) et Méneaa (Ghardaia, S. Algeria). Différents échantillons de ces argiles, activés avec HCl (0.5M), ont été caractérisés par spectroscopie FT-IR, diffraction des rayons-X (DRX), ATD et ATG, puis utilisés, pour la première fois dans le cas de l'argile de Méneaa, dans l'élimination des ions (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+}) présents dans les eaux de rejets.

L'étude de l'élimination des ions (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} and Fe^{3+}) par adsorption sur ces argiles activées (AA) montre que les pourcentages d'élimination, les plus élevés, sont obtenus avec l'argile de Maghnia Pb^{2+} (90-99 %), Zn^{2+} (86-96 %), Cu^{2+} (50-99 %) and Fe^{3+} (81-98 %) dans le cas des effluents inorganiques de "l'Unité de Production-ENPEC (Alger). The optimum pH and time of contact required for maximum removal were 5 and 60 min, respectively.

Les conditions optimales requises pour une élimination maximale étaient un pH = 5 et un temps de contact de 60 min.

Mots clés: Argile Algérienne (Maghnia, Mostaganem et Méneaa), caractérisation (IR-FT, DRX, ATD-ATG), élimination, Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , effluent.

AF-11-1775

Elaboration de catalyseurs de reformage par voie de FSP (fluidized spray plasma) et mise en œuvre du réacteur plasma –catalyse destiné à la valorisation du biogaz en vue de la production d'hydrocarbures liquides

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1775

A. Rahmani ¹, M. Nikravech ², C. Lazzaroni ³.

¹doctorant - Villetaneuse (France), ²professeur - Villetaneuse (France), ³MC - Villetaneuse (France).

Mehrdad Nikravech¹, Abdelkader Ramhmani¹, Kamal Baba¹, Claudia Lazzaroni¹, Sana Labidi¹, Farida Oudelha¹, Jean Yves Piquemal²

¹LSPM-CNRS, Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, 99 avenue Jean-Baptiste Clément, 93430 Villetaneuse, France

²TODYS, Université Paris Diderot, ITODYS, Bâtiment Lavoisier, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, 75205 Paris cedex 13, France

*E-mail de l'auteur correspondant : abdelkader.rahmani@lspm.cnrs.fr

Résumé

La valorisation en hydrocarbures liquides du biogaz issu de la méthanisation des déchets permet de réduire à la fois les émissions des gaz à effet de serre et de participer à l'indépendance énergétique. L'une des thématiques de l'équipe MP4 au LSPM consiste à élaborer des catalyseurs de reformage du biogaz par voie de FSP. Le principe de fonctionnement du dispositif expérimental est basé sur la projection d'un spray de précurseur nitré sur la surface de billes d'alumine en lit fluidisé dans un plasma inductif basse pression.

Les particules du catalyseur élaborées par FSP sont par la suite caractérisées par plusieurs techniques notamment le MEB, AFM, XPS, spectre RAMAN et DRX. Ces particules sont utilisées dans des réacteurs de reformage type Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) à fin de mesurer l'influence du couplage plasma/catalyse sur les taux de conversion et la distribution des produits. Le couplage plasma catalyse a pour objectif de développer un procédé de reformage de biogaz pouvant travailler à température ambiante et à démarrage rapide.

Plusieurs types de catalyseurs à base de NiO/Al₂O₃ ou ZnO-Cu/Al₂O₃ ont été élaborés. Les résultats obtenus mettent en évidence la formation de particules d'oxydes dont la taille varie de 20 à 50 nm avec une bonne dispersion à la surface de billes d'alumine. La réactivité catalytique de ces catalyseurs a été testée en couplage plasma catalyse dans un réacteur de décharge de surface sur des mélange de CH₄+CO₂. Les principaux produits gazeux sont H₂, CO, C₂H₄ et C₂H₆. La distribution des produits liquides dépend fortement de la nature du catalyseur employé. Nous avons pu constater que les catalyseurs élaborés par FSP ont le pouvoir d'orienter le reformage de méthane vers la production des alcools notamment le méthanol et l'éthanol. En revanche, en utilisant le même catalyseur (Cu₂₀%ZnO/Al₂O₃) élaboré par voie d'imprégnation, le reformage de méthane a été orienté plutôt vers la formation des acides carboxyliques notamment l'acide acétique.

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

12

**Nanomatériaux
systèmes nano structurés
et architecturés**

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

AF-12-5

synthèse, caractérisation et étude de comportement des nanocomposites polymère/argile

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-5

N. Seddiki, D. Aliouche.

laboratoire de traitement et mise en forme des polymères, université de Boumerdes - Boumerdes (Algérie).

Résumé - Dans ce travail nous avons procédé à la synthèse d'une série des nanocomposites à base de poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) avec la l'argile laponite XLG, la polymérisation se fait par voie in situ, nous avons fait varier le taux d'argile de (0-4)% en poids et la concentration de polymère à été fixé a 8% en poids. L'ensemble de ces nanocomposites (PNIPAAm/laponite) à été caractérisé en spectroscopie infrarouge(FTIR), en Diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique en transmission (MET), leur comportement en absorption à été étudié par leur gonflement dans l'eau distillée et en fonction de la température, le nanocomposite obtenu est un nanocomposite exfolier, le gonflement diminue avec l'augmentation de taux d'argile, la température inférieure de solution (LCST) de poly(N-isopropylacrylamide) PNIPAAm ne varie pas avec la concentration d'argile.

AF-12-29

Formation of nanoparticles Si embedded in PECVD silicon nitride matrix by rapid thermal annealing

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-29

S. Meziani.

CRTSE - Alger (Algérie).

We have analyzed the effect of rapid thermal annealing RTA (from 600 to 1100°C) on the structural, optical and electrical properties of hydrogenated silicon nitride (SiN_x:H or SiN_x abbreviated in the text) antireflection coating (ARC) layers. These films are deposited by PECVD method on the top of multicrystalline silicon (mc-Si) substrate. The effects of the influence of rapid annealing (RTA) temperatures on Raman spectra and photoluminescence (PL) in the SiN_x/Si structure are studied and show a variation of Raman and PL intensity, respectively. This behavior is predominantly due to the defect states and nanoparticles silicon (np-Si) formed during the annealing temperature. The c-Si peak at 515 cm⁻¹ ascribed to the TO mode becomes broader and makes a symmetric shoulder on higher frequency side with an increase in the annealing temperature. This confirms the a-SiN phase transition to the c-SiN phase by the formation of nanoparticles Silicon. In the same range of heat treatment, the value of effective lifetime (τ_{eff}) of the minority carriers extracted from the decay curve of QSSPC measurement show a larger value $\tau_{eff} = 82.53\mu s$ from the samples coated with SiN_x and annealed at 900°C. This is probably due that in this temperature, the SiN_x film became denser and crystallization of np-Si becomes larger.

AF-12-55

Analyse structurale et morphologique des agrégats de noirs de carbone par microscopie électronique en mode transmission

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-55

L. Luengo ¹, H. Laurent ², S. Treuillet ³, I. Jolivet ¹, B. Gabrielle ¹, E. Gomez ¹.

¹Hutchinson - Chalette Sur Loing (France), ²PRISME INSA - Bourges (France), ³PRISME PolytechOrleans - Orléans (France).

Au cours des dernières années, le développement des nanomatériaux a suivi un réel essor afin de contrôler de nouvelles propriétés physico-chimiques. Dans le monde du caoutchouc, la charge issue de la nanotechnologie la plus largement utilisée reste le noir de carbone notamment pour ces propriétés renforçantes. Des méthodes fondées sur les analyses chimiques permettent une mesure de sa surface spécifique et de sa structure. Toutefois, ces mesures indirectes ne sont pas suffisantes pour une caractérisation complète et précise des agrégats de noirs de carbone. Cet exposé aura pour but de présenter une chaîne de traitements remédiant à cette limitation. La méthode présentée est basée sur le couplage entre la microscopie électronique en mode transmission, pour la visualisation des agrégats de noir de carbone et le traitement d'images pour l'extraction de leurs caractéristiques morphologiques. A terme, cet outil a pour objectif d'accéder à une identification automatique du grade de noir de carbone que ce soit à l'état natif ou au sein d'un mélange élastomère.

CM-12-57

Enduction capillaire conforme par voie liquide dans des pores submicroniques

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-57

N. Poirot, A. Vincent.

GREMAN - Tours (France).

Nous présentons ici un procédé de dépôts par voie liquide de couches minces dans des substrats texturés 3D à l'échelle du micron ou submicronique. Ce procédé, breveté par notre équipe,¹ permet d'obtenir des dépôts conformes contrairement aux méthodes chimiques et physiques actuellement utilisées notamment pour les oxydes complexes.

On se propose de présenter les résultats obtenus lors de dépôts de composés oxydes, type LaNiO_3 et $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$, réalisés sur substrats de Si gravés (fig.1). Les dépôts d'oxydes sont conformes quelque soient les formes et les géométries de fond de pores. Le caractère innovant de ce travail est à mettre en avant car beaucoup d'équipes de recherche se sont penchées sur des dépôts par enduction capillaire par voie liquide avec des résultats non concluants. Une autre voie d'investigation sera également présentée : la voie sol-gel classique avec un contrôle de la viscosité de la solution, facteur essentiel à la bonne enduction capillaire.

La nature du matériau du substrat et le type de couche de revêtement sont fonction de l'utilisation visée. On peut citer à titre d'exemples non exhaustifs en tant qu'applications, des condensateurs, des électrodes pour supercondensateurs et piles à combustible, des amplificateurs pour lasers, des revêtements antireflets, des cellules photovoltaïques, des capteurs chimiques, etc...

Les substrats envisagés sont par exemple des céramiques, verres, silicium, mousses (mousse de Ni par exemple), etc.. Les revêtements déposés sont très variés, tels que métaux, oxydes métalliques, grenat d'yttrium et d'aluminium, alliages magnétiques, céramiques oxydes, etc...

Ref 1: Demande de brevet FRANCAIS n°1359144, 24/09/2013, « Enduction d'un film inorganique avec décomposition d'une résine thermodurcissable »

CM-12-59

Cotton, filter paper and nanocellulose : efficient chemical reagents for the synthesis of hierarchical nanostructures of metal oxides

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-59

S. Plumejeau ¹, H. Mutin ¹, R.G. Nair ², S.K. Samdarshi ², L. Heux ³.

¹CMOS/ICGM UM2 - Montpellier (France), ²Tezpur University - Tezpur (Inde), ³CERMAV - Tezpur (France).

The properties of a metal oxide are substantially determined by its morphology, structure, crystallinity and porosity. Among the various processes to achieve these objectives, biological templates have been used to produce metal oxides with hierarchical structures. A wide variety of abundant and renewable substrates were used, including cellulose. We now propose a different approach for the preparation of metal oxides from biotemplate containing cellulose wherein the cellulose now acts both as a reagent and an oxygen donor, under anhydrous conditions. In this approach, cellulose is the oxygen donor toward a metal chloride, and the cellulose is mineralized for exemple by TiCl_4 , WCl_6 or VOCl_3 leading respectively to V_2O_5 , TiO_2 and WO_3 .

This approach is completely different from the conventional sol-gel approach where the template is only a mold on which an oxide layer is deposited. The major advantage of this new approach is the access to original nanosized morphology never reported by classical Sol - Gel approach. Another advantage of this is to lead either to the metal oxide (upon calcination) or a metal oxide@C composite (upon pyrolysis).

We will present data on the preparation and characterization of these metal oxides with hierarchical structure, and we will show that this process is very general and can be extended to different sources of cellulose such as cotton wool, filter paper and aerogel of nanofibrillated cellulose. We will also show the effect of the preparation of cellulose on the characteristic of the metal oxide. Preliminary results regarding the photocatalytic activity and the use as a material for the anode will be presented.

Related article :

B. Boury, R. G. Nair and S. K. Samdarshi, Eur. J. Inorg. Chem., 2013, 5303-5310.

B. Boury, R. G. Nair, S. K. Samdarshi, T. Makiabadi and P. H. Mutin, *New J. Chem.*, 2012, 36, 2196-2200

AF-12-63

Matériaux nanostructurés à base de cuivre pour effet SERS

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-63

D. Cakir ¹, D. Flanagan ², M. Ries ², B. Hatting ², Y. Nishihara ³, N. Frety ⁴, S. Reich ², E. Anglaret ⁵.

¹Atotech ;Université Montpellier II: ICG, UMR CNRS 5253 ; L2C, UMR CNRS 5521 - Berlin (Allemagne), ²Frei Universität, departement of physics - Berlin (Allemagne), ³Atotech Deutschland GmbH - Berlin (Allemagne), ⁴Université Montpellier II: ICG, UMR CNRS 5253 - Montpellier (France), ⁵Université Montpellier II: L2C, UMR CNRS 5521 - Montpellier (France).

La technique de spectroscopie Raman de surface exalté (SERS) connaît actuellement un grand engouement. Cette technique est intéressante car elle permet la détection de très faible quantité d'analytes [1-2]. De nombreux travaux utilisent l'or ou l'argent comme substrat efficace en SERS, sous forme de suspension ou encore de matériaux nanostructurés [3-4]. Les propriétés plasmoniques du cuivre en font également un bon candidat potentiel. Il est pourtant peu utilisé du fait de son oxydation spontanée en présence d'air [5], cependant si la couche d'oxyde natif reste très fine, l'effet SERS est conservé [6-7].

Différents substrats de cuivre nanostructurés ont été produits. La nature et l'épaisseur des couches d'oxyde de surface ont été caractérisées minutieusement. Nous discutons l'exaltation SERS de différentes sondes (feuillettes de graphène et molécules organiques) sur ces nanomatériaux.

[1] Sharma, B., et al. "SERS: materials, applications, and the future." *Materials today* 15.1 (2012): 16-25

[2] McNay, G., et al. "Surface-enhanced Raman scattering (SERS) and surface-enhanced resonance Raman scattering (SERRS): a review of applications" *Applied spectroscopy* 65.8 (2011): 825-837

[3] Ko, H., et al. "Nanostructured surfaces and assemblies as SERS media" *Small* 4.10 (2008): 1576-1599

[4] Anema, J.R. "An Exploration of Substrates for Surface-enhanced Raman Scattering" University of Victoria (2009)

[5] Rakhshani, A.E. "Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide—a review" *Solid-State Electronics* 29.1 (1986): 7-17

- [6] Ghodselahi, T. et al "Localized Surface Plasmon Resonance of Cu@Cu₂O core–shell nanoparticles: Absorption, Scattering and Luminescence" *Physica B: Condensed Matter* 406.13 (2011): 2678-2683
- [7] Chan, G. H., et al. "Plasmonic properties of copper nanoparticles fabricated by nanosphere lithography." *Nano Letters* 7.7 (2007): 1947-1952.

CM-12-76

Thioxanthone functionalized silver nanoparticles as smart photoinitiating assemblies to generate photopolymer/metal nano-objects

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-76

L. Balan ¹, S. Niu ¹, R. Schneider ², L. Vidal ¹.

¹Institut de Science des Matériaux de Mulhouse CNRS UMR 7361 - Mulhouse (France),

²Université de Lorraine, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, CNRS UPR 3349 - Nancy (France).

The present work it focuses on a system where the metal nanoparticle (MNP) is close to a thioxanthone chromophore (TX) with, as a consequence, an efficient quenching of its fluorescence. The purpose of this work is to turn this phenomenon to promote a localized photopolymerization reaction. For this, hybrid silver NP/TX nanoassemblies (designed as AgNPs@TX) were synthesized and used as photoinitiating species for free radical photopolymerization. This new type of photoinitiator for free radical polymerization was characterized and the interaction of plasmon field generated in the immediate vicinity of AgNPs carrying the chromophores was evaluated [1]. The optical features and structure of the silver-initiator nanoassemblies (AgNPs@TX) were characterized by UV-visible and fluorescence spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). TEM and XRD studies revealed the presence of ca. 5-6 nm diameter AgNPs and the homogeneous dispersion of AgNPs in the polymer film, and XPS also confirmed the successful anchorage of 1 at their periphery. The nanoassemblies Ag@TX were successfully used as macro-initiator for radical polymerization of acrylate monomers, triggered photochemically, to obtain Ag(0)-polyacrylate nanocomposite materials (Figure 1). Moreover, under specific experimental conditions allowing the spatial extent of the polymerization to be limited, polymer-capped AgNPs were obtained (polymer diameter of ca. 1 nm).

KN-12-79

Direct synthesis of multifunctional NPs for cancer imaging

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#KN-12-79

J. Ciccione ¹, S. Jebors ¹, A. Medhi ², T. Jia ³, J.L. Coll ³, J. Martinez ¹, G. Subra ¹.

¹IBMM - Montpellier (France), ²ICG - Montpellier (France), ³UJF - Grenoble (France).

To improve diagnosis and cancer treatment, conjugation of targeting elements to the drug and/or the detection probe is one of the most investigated approach. In this field, functional particles of nanometric scale can be seen as a promising diagnostic therapeutic or theragnostic tool^(a). In the family of inorganic particles, silica nanoparticles (NPSi) are very attractive due to their ease of synthesis by of sol-gel process, size control, biocompatibility^(b), and their ability to eventually encapsulate different types of cargo molecules if they are porous.

In this context, we developed tunable multifunctional NPSi, presenting at their surface multiple ligands, containing imaging probes and eventually a system of drug release. We first describe a straightforward strategy relying on the synthesis of trialkoxysilyl hybrid building blocks^(c,d) (i.e peptides, fluorophores). On the contrary of existing methods that require orthogonal protecting strategies, click or ligation methods and surface modification, our method yields in one step multifunctional NPSi with various ratios of ligands targeting receptors overexpressed in cancer cells (r, TM in the scheme). Starting fluorescent NPSi were obtained by co-condensation of TEOS with hybrid fluoresceine, thus avoiding leaking of the fluorophore from the NP.

Bibliographic references:

(a) Zongxi Li, Jonathan C. Barnes, Aleksandr Bosoy, J. Fraser Stoddart and Jeffrey I. Zink, Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 2590-2605.

(b) Tewodros Asefa, Zhimin Tao, Chem. Res. Toxicol. 2012, 25, 2265-2284.

(c) Jebors, S.; Cecillon, S.; Faye, C.; Enjalbal, C.; Amblard, M.; Mehdi, A.; Subra, G.; Martinez, J., J Mater Chem B 2013 1: 6510-6515.

(d) Jebors, S.; Enjalbal, C.; Amblard, M.; Mehdi, A.; Subra, G.; Martinez, J., J Mater Chem B 2013 1: 2921-2925.

CM-12-80

Nouveaux complexes binucléaires d-f à fonction alcoxysilane pour l'obtention de nanomarqueurs luminescents dans l'IR

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-80

R. Miguel Sabio ¹, M. Gressier ¹, M.J. Menu ¹, J.M.A. Caiut ², S.J.L. Ribeiro ³.

¹Université Toulouse3 P. Sabatier : IC CIRIMAT - Toulouse (France), ²Departamento de Química – FFCLRP/USP - Ribeirão Preto (Brésil), ³DQGI – Instituto de Química – UNESP - Araraquara (Brésil).

Les lanthanides sont des candidats de choix pour l'obtention de sondes luminescentes pour plusieurs raisons bien connues : leur spectre d'émission constitué de raies fines, leur durée de vie de l'ordre de la milliseconde, une émission dans le visible ou l'IR selon le lanthanide choisi.[1] Cependant la faible intensité de luminescence des lanthanides fait que ces ions nécessitent d'être excités via un effet d'antenne. Actuellement les travaux de recherche s'orientent vers le développement de luminophores pour lesquels l'excitation a lieu dans le visible et l'émission dans l'IR, domaine recherché dans les applications biologiques puisqu'il correspond à la transparence des tissus biologiques. [1,2] De tels systèmes sont obtenus en associant un complexe de lanthanide avec un complexe de métal d tel qu'un complexe bipyridine de ruthénium(II). En effet ces derniers possèdent dans la région du visible une intense transition de transfert de charge qui est compatible avec les niveaux d'énergie des terres rares. [3] Au laboratoire nous développons la synthèse de complexes métalliques d et f à fonction alcoxysilane permettant le greffage covalent du luminophore à la matrice de silice dont l'intérêt est de concentrer et protéger le luminophore.[4]

L'originalité de ce travail consiste à greffer des complexes dinucléaires d-f silylés à la surface de nanoparticules de silice pour l'obtention de nouveaux nanomarqueurs. Ainsi nous avons synthétisé des complexes dimères Ru(II)-Ln(III) (Ln = Nd³⁺ ; Yb³⁺) présentant une fonction alcoxysilane pour permettre un lien covalent à la matrice de silice évitant ainsi la lixiviation du luminophore dans le milieu. Deux types de nanoparticules de silice ont été évalués, des particules denses (25 ± 5 nm ; 240 m²/g) et des particules mésoporeuses (45 ± 5 nm ; 700 m²/g). Les caractéristiques et propriétés optiques des nouveaux complexes et nanomarqueurs seront discutés.

Les auteurs remercient les organismes CAPES et COFECUB (09/643) pour leur soutien financier.

[1] J.-C.G. Bünzli, S. V. Eliseeva. *J. Rare Earth*. 28 (2010) 824.

[2] T. Lazarides et al. *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 9389.

[3] S. Faulkner et al. *Dalton Trans.* (2009) 3869.

[4] A. P. Duarte et al. *J. Phys. Chem. C*. 116 (2011) 505. S. Cousinié et al. *New J. Chem.* 36 (2012) 1355.

AF-12-105

Fibres de TiO₂ nanostructurées efficaces pour la photo-purification de l'air obtenues par Chimie Intégrative

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-105

N. Kinadjian ¹, M. Le Behec ², S. Lacombe ², E. Prouzet ³, P. Poulin ¹, W. Neri ¹, R. Backov ¹.

¹CNRS-Université de Bordeaux - Bordeaux (France), ²CNRS-Université de Pau - Pau (France), ³Université de Waterloo - Waterloo (Canada).

Nos sociétés sont aujourd'hui confrontées à certaines problématiques se déclinant autour d'une demande énergétique croissante, d'un tarissement des énergies fossiles et d'une volonté de protection de l'environnement corrélés à une pression démographique. Au cours du temps, à la fois actrice et spectatrice des mutations sociétales, notre science chimique évolue également vers des modes opératoires de plus en plus complexes, inter- et transdisciplinaires, cette évolution se traduisant par l'émergence de la *Chimie Intégrative* comme outil fondamental en science des matériaux. [1]

S'agissant de matériaux nanostructurés nous traiterons de la mophosynthèse de fibres de TiO₂ photoactives dédiées à la purification de l'air. Ces fibres sont obtenues par extrusion de sols de TiO₂ et d'agents texturants.[2] Nous montrerons que la mésoporosité n'apparaît pas ici comme un facteur prédominant l'activité de photo-purification de l'air, quand l'acétone est utilisée comme molécule cible. Nous mettrons en évidence que certains paramètres, comme le diamètre des fibres, la rugosité mésoscopique (dimension fractale) et la topologie macroscopique (tortuosité) de surface apparaissent comme des paramètres importants, associés un mode d'action coopératif.[3] Enfin, nous dévoilerons la synthèse optimisée et semi-industrielle de fibres de TiO₂, *sur plusieurs centaines de mètres*,[4] dont les compétences en photocatalyse sont analogues au produit commercial Quartzel de St-Gobain.[5] En outre, ces fibres peuvent être tissées/cordées, et offrent ainsi de nombreuses autres applications potentielles comme la production d'hydrogène par photolyse de l'eau.

[1] Quiret M., La révolution permanente de la chimie, Les Échos, 30 novembre 2007.

[2] N Kinadjian, M. Le Behec, T. Pigot, F. Dufour, A. Bentaleb, E. Prouzet, S. Lacombe, R. Backov *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5350.

[3] N Kinadjian, M. Le Behec, E. Prouzet, C. Henrist, S. Lacombe, R. Backov. *ACS Applied Materials & Interface*, **2014**, (soumis).

[4] N. Kinadjian, W. Néri, P. Poulin, S. Lacombe, M. Le Behec, R. Backov, *Brevet français 2014 (Nouvelles Fibres macroscopiques de TiO₂ et leur utilisation en photocatalyse)*, n° de dépôt FR14-4857.

[5] N. Kinadjian, M. Le Behec, C.Henrist, E.prouzet, P. Poulin, W. Neri, S. Lacombe, R. Backov. *Energy & Environmental Science*, **2014**, (soumis)

AF-12-120

Impact des faisceaux d'ions sur les propriétés fonctionnelles de couches minces et de nano-îlots piézoélectriques de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-120

A. Ferri ¹, S. Saitzek ¹, Z. Shao ¹, A. Bayart ¹, G. Declercq ¹, J. Costecalde ², D. Rémiens ³, D. Deresmes ⁴, D. Troadec ⁴.

¹UArtois, UCCS - Lens (France), ²IEMN, Equipe MIMM – DOAE - Lille (France), ³IEMN, Equipe MIMM – DOAE - Valenciennes (France), ⁴Plateforme Technologique de l'IEMN - Villeneuve D'ascq (France).

Les matériaux à basse dimension peuvent démontrer des phénomènes physiques uniques, ce qui représente une voie intéressante pour le développement de nouvelles technologies. Aussi, en raison des normes environnementales appliquées aux dispositifs électroniques, de nouveaux matériaux éco-acceptables (sans plomb) requièrent d'être créés. Dans ce contexte, des couches minces piézoélectriques de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ont été synthétisées, puis nanostructurées par des techniques de faisceaux d'ions focalisés (FIB).

L'impact de faisceaux d'ions Ga^+ sur les propriétés fonctionnelles de films minces et de nanostructures cristallisés de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a été étudié à l'échelle nanométrique au moyen de la microscopie à force atomique. Des modifications de la surface et du comportement électrique des régions exposées à l'irradiation ionique ont été révélées. Néanmoins, une activité piézoélectrique locale est toujours détectée, confirmant le caractère robuste de ces composés face aux faisceaux d'ions. Par ailleurs, des couches minces cristallisées ayant des électrodes supérieures de platine ont été nanostructurées par FIB afin d'obtenir des îlots dont la taille latérale est comprise entre 500 et 300 nm. Une réponse électromécanique au sein de chacun de ces nano-îlots a été localement détectée par microscopie à force de piézoréponse, et des niveaux de réponse comparables à ceux obtenus pour les films non gravés ont été observés. De plus, ces résultats ont été obtenus sans effectuer de traitement thermique après irradiation, traitement régulièrement requis pour retrouver les propriétés physiques des composés exposés (exemples des composés $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$). En conséquence, ces travaux démontrent que les oxydes piézoélectriques de type $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ peuvent être de sérieux candidats pour la fabrication de nano-objets fonctionnels dépourvus de plomb.

AF-12-130

Synthèse et caractérisation de montmorillonite organophile copolymère (St- THF) nanocomposite

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-130

Y. Hattab ¹, N. Benharrats ².

¹université de chlef - Oran (Algérie), ²université dOran - Oran (Algérie).

Nanocomposites sont des matériaux mixtes synthétisés à partir d'un ou plusieurs polymères mélangés à des pourcentages optimisés et argile organophile . L'objectif de cette étude est d'utiliser l'argile organophile (montmorillonite), en présence de deux monomères afin d'obtenir un nanocomposite copolytetrahydrofuran-styrène par polymérisation in situ. Montmorillonite organophile (O-MMT) a été préparé par échange d'ions entre les ions Na⁺ dans les argile hexadécyltriméthylammonium cations de bromure dans un milieu aqueux .

La structure du modificateur obtenu a été étudiée par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN), à transformée de Fourier spectroscopie infrarouge (FTIR). La structure d'exfoliation de nanocomposite a été sondé par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à transmission (MET). La stabilité thermique a aussi été étudiée avec analyseur thermogravimétrique (TGA), la comparaison avec le polystyrène pur, le nanocomposite a montré beaucoup plus élevé température de décomposition.

AF-12-160

Large scale Synthesis of SiC nanostructure by combustion promising fillers in nanocomposites

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-160

B. Bendjemil.

LASEA, Dept of Chemistry, University of Badji-Mokhtar, 23000 Annaba, Algeria - Annba (Algérie).

Large scale Synthesis of SiC nanostructure by combustion promising fillers in nanocomposites

Badis Bendjemil^{1, 2}, Djelloul Messadi¹, and Dominique Vrel³

¹LASEA, Dept of Chemistry, University of Badji-Mokhtar, 23000 Annaba, Algeria

²University of 8 Mai 1945, Guelma, 24000 Guelma, Algeria

³Université Paris 13, CNRS, LSPM, UPR 3407, Villetaneuse, 93430 France

***Corresponding Author: Badis23@ymail.com**

Abstract

Nanostructures of SiC with a size of about 50 nm in the form of nanofibres whiskers and amorphous nanofilament were obtained from Si/polytetrafluoroethylene (PTFE) mixtures and their synthesis by combustion and purification has been optimized. The obtained products were characterized by FESEM, HRTEM in addition electron diffraction and XRD. SiC nanofibres from Si/PTFE system and their purification SiC nanofibres (as the filler for polymer nanocomposites) with the aspect ratio were efficiently synthesized (lower row, right; conversion efficiency to raw solid products was about) and purified by boiling in KOH (un-reacted Si removal) and thermal treatment in air to burn the elemental amorphous carbon and graphit. The applications in

nanocomposites due to the remarkable mechanical, thermal and chemical properties, the (1-D) SiC nanoparticles and, specifically, nanofibres seem to be the promising fillers in composites.

Keywords: Nanocomposites, Nanofibres, Nanomaterials, SHS, SiC, Wiskers, Amorphous, Nanofilament, Purification.

CM-12-176

Probing nanocomposites filler structure via dielectric spectroscopy

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-176

G. Baeza ¹, A.C. Genix ², M. Couty ³, A. Alegria ⁴, J. Oberdisse ².

¹FORTH - IESL - Heraklion (Grèce), ²Laboratoire Charles Coulomb - Montpellier (France), ³Michelin - Clermont-Ferrand (France), ⁴University of the Basque country - San Sebastian (Espagne).

Within the framework of a partnership L2C/Michelin, we have studied correlations between filler structure and mechanical properties of simplified industrial SBR/silica nanocomposites. First, we have developed a coupled TEM/SAXS model allowing to quantify the filler organization as a function of the volume fraction (Φ_{si}) [1] and polymer grafting (%D3) [2]. Then, for a wide variety of formulation, we described its impact on the linear rheological properties.

Recently, we have also performed dynamical studies using broadband dielectric spectroscopy (-120 to +120°C) on such materials revealing strong monotonic variations of the complex dielectric permittivity with both Φ_{si} (Figure 1) and %D3. In particular, jointly with the silica percolation, two distinct Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) processes have been investigated in great detail. These results corroborate, from a dynamical point of view, the multiscale nature of the structure previously evoked.

Based on these encouraging results and several studies performed on comparable materials, [3,4] we propose here a global understanding of the dielectric response: a new way to characterize nanocomposites structure.

1. Baeza, G.P., et al., Multiscale Filler Structure in Simplified Industrial Nanocomposite Silica/SBR Systems Studied by SAXS and TEM. *Macromolecules*, 2013. 46(1)
2. Baeza, G.P., et al., Effect of Grafting on Rheology and Structure of a Simplified Industrial Nanocomposite Silica/SBR. *Macromolecules*, 2013. 46(16)
3. Cervený, S., et al., Dielectric alpha- and beta-relaxations in uncured styrene butadiene rubber. *Macromolecules*, 2002. 35(11)

4. Otegui, J., et al., Influence of Water and Filler Content on the Dielectric Response of Silica-Filled Rubber Compounds. *Macromolecules*, 2013. 46(6)

CM-12-184

Assemblages de nanoparticules magnétiques caractérisés par des propriétés collectives modulables : vers une nouvelle génération de nanocapteurs

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-184

B. Pichon ¹, D. Toulemon ¹, X. Cattoën ², S. Begin-Colin ¹.

¹Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg - Strasbourg (France),

²Institut Néel - Grenoble (France).

L'assemblage des nanoparticules magnétiques en réseau présente un intérêt grandissant en raison de leurs applications potentielles dans le domaine du magnétisme et de la spintronique. En effet, les propriétés magnétiques collectives pouvant être finement modulées en contrôlant précisément la structure des assemblages de nanoparticules représentent une solution originale aux défis actuels visant à améliorer des dispositifs applicatifs tels que des capteurs hypersensibles. Ainsi des interactions dipolaires fortes entre les nanoparticules favorisent le comportement collectif et augmentent la sensibilité de ces dernières vis-à-vis d'un champ magnétique. Ces interactions étant directement dépendantes de la distance interparticule et de la dimensionnalité de leur assemblage, de nouvelles méthodes doivent être développées pour mieux comprendre les effets collectifs.

Nous rapportons ici une approche originale visant à utiliser des monocouches de molécules auto-assemblées (self-assembled monolayers, SAM) permettant de contrôler efficacement la structure d'assemblages de nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques. Bien que largement décrite pour moduler à souhait la fonctionnalité de substrats, les SAMs ont été quasi inexplorées dans le domaine de l'assemblage de nanoparticules. L'assemblage est contrôlé par des interactions spécifiques entre des groupes fonctionnels localisés à la surface des SAMs et des nanoparticules par une réaction de chimie « click » consistant en une réaction de cycloaddition de Huisgen.[1] La cinétique de la réaction qui peut atteindre plusieurs jours a été accélérée en quelques dizaines de minutes sous un rayonnement microonde, représentant une avancée significative et originale.[2] Ces ajustements ont notamment permis de moduler les interactions dipolaires en fonction de la structure des assemblages. Des distances interparticules suffisamment grandes ont conduit à des nanoparticules (quasi) individuelles alors que leur assemblage sous la forme de chaînes unidirectionnelles favorise des effets collectifs important conduisant à l'état super ferromagnétique. Finalement, ces assemblages de

nanoparticules ont été intégrés dans des dispositifs dans le but de tester leurs propriétés magnéto-résistives.

[1] D. Toulemon et al Chem. Commun. 2010, 47 (43), 11954

[2] D. Toulemon et Chem. Mater. 2013, 25(14), 2849

AF-12-215

Adsorption de Métaux Lourds et de Colorant sur Mesoporous Carbone CMK-3

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-215

Z. Ezzeddine ¹, I. Batonneau-Gener ², Y. Pouilloux ², H. Hamad ³, Z. Saad ³.

¹Université de Poitiers (IC2mp)-Université Libanaise - Poitiers (France), ²Université de Poitiers (IC2mp) - Poitiers (France), ³Université Libanaise - Beyrouth (Liban).

Dans cette étude, le carbone mésoporeux ordonné CMK-3 a été synthétisé par nanoréplique à partir de SBA-15 et utilisé sans modification comme adsorbant pour l'élimination des métaux lourds et d'un colorant (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} et Bleu de Méthylène). Le matériau obtenu a été caractérisé par DRX, MET, physisorption d'azote à 77 K et FT-IR. La capacité d'adsorption a été étudiée en fonction de plusieurs conditions expérimentales telles que le pH, le temps de contact et les concentrations initiale en polluant. Les taux d'abattement de tous les polluants sont élevés et l'équilibre thermodynamique d'adsorption est rapidement atteint. Les isothermes d'adsorption sont bien modélisées par le modèle de Langmuir et les cinétiques d'adsorption sont décrites par un modèle de pseudo-second ordre montrant que l'adsorption est contrôlée par la chimisorption [1]. Les cinétiques d'adsorption sont suffisamment rapides pour concevoir un procédé de dépollution d'effluents réels dans des stations de traitement [2]. L'ensemble des résultats suggèrent une affinité pour les métaux lourds et le MB supérieure pour le CMK-3 par rapport à d'autres adsorbants (SBA-15, zéolithe FAU).

References

[1] YS. Ho, G. McKay, Proc. Bioch., 34 (1999) 451–465.

[2] W.S. Ngah, S. Fatinathan, Chem. Eng. J., 143 (2008) 62–72.

CM-12-226

Développement de matériaux - capteurs fluorescents pour la détection d'explosifs

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-226

K. Vallé ¹, N. Duée ¹, C. Ambard ¹, F. Pereira ¹, D. Portehault ², C. Sanchez ², B. Viana ³, D. Autissier ¹.

¹CEA - Monts (France), ²Collège de France - Paris (France), ³Institut de Recherche de Chimie-Paristech (IRCP) ENSCP - Paris (France).

Dans le contexte actuel, la détection d'explosifs ou de dérivés d'explosifs dans l'atmosphère suscite beaucoup d'intérêt pour la lutte anti-terrorisme et la protection civile.¹ Ces composés, tels que les peroxydes organiques, présentent des tensions de vapeur très faibles, ce qui rend leur détection difficile. Il est donc nécessaire de disposer de capteurs ultrasensibles et très sélectifs.

Les capteurs fluorescents sont particulièrement intéressants en raison de la rapidité de leur réponse. Cependant, le vieillissement des matériaux organiques fluorescents reste aujourd'hui un aspect limitant.² La chimie sol-gel apporte une solution en proposant des matériaux inorganiques ou hybrides dont la durée de vie est considérablement supérieure.

Dans ce contexte, des matériaux sensibles composés de nanoparticules fluorescentes $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ont été élaborés pour la détection de H_2O_2 dans l'atmosphère.^{3,5} Les performances en détection atteintes par des voies synthèses classiques⁵ ont été particulièrement améliorées en développant des synthèses innovantes, avec un contrôle fin des étapes de nucléation et de cristallisation.⁴

Ces nouvelles synthèses permettent également une amélioration de la photostabilité des nanoparticules. Leur robustesse assure une bonne reproductibilité des résultats en détection tout en assurant une durée de vie supérieure à 3 mois. Les vapeurs de H_2O_2 sont détectables jusqu'à une concentration de 0,5 ppm.

Nous présenterons les différentes phases d'élaboration de ces nouveaux capteurs et les moyens d'analyse utilisés pour qualifier leurs performances.

1. Caron, T. et al., Talanta 2010, 81 (1-2), 543-548
2. Caron, T. et al., Eurosensors XXIII conference, 2009; pp 244-247
3. Brevet CEA FR 2 980 847 A1
4. Brevet CEA en cours de dépôt
5. Fleury, B. et al., ACS Nano 2014

Figure 1. Images MET de nanoparticules YVO4:Eu et photographie d'un film, sous excitation UV.

CM-12-260

Nouvelle approche dans l'élaboration de cellules photovoltaïques : réseaux interpénétrés hybrides oxyde-polymère pour hétérojonctions p,n en volume

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-260

N. Halttunen ¹, A. Pailleret ², L. Nicole ¹, S. Cassaignon ¹, L. Rozes ¹.

¹LCMCP-UPMC-UMR7574-Collège de France - Paris (France), ²LISE-CNRS-UMR8235 - Paris (France).

Bien qu'ils soient présents dans la nature et utilisés par l'homme depuis des siècles, le développement des matériaux hybrides organiques-inorganiques de synthèse est relativement récent. Ce développement, autant dans le monde académique qu'industriel, est directement lié aux développements de procédés permettant d'élaborer des oxydes dans des conditions de chimie douce comme le procédé sol-gel, permettant ainsi d'associer à l'échelle nanométrique une composante minérale à une composante organique voire biologique.

Cette association conduit à des matériaux aux applications variées comme : l'encapsulation de principes actifs, des matériaux pour l'optique, la catalyse.... Dans le domaine du photovoltaïque, peu de travaux font références aux matériaux hybrides. L'objectif de ce travail est de mettre à profit la capacité de pouvoir former des réseaux continus d'oxyde de métaux de transition via le contrôle des réactions mises en jeu dans les procédés sol-gel, tout en favorisant l'interpénétration de cette composante inorganique avec un polymère organique semi-conducteur de type polythiophène. Le réseau interpénétré devrait permettre alors de faciliter, à l'instar de cellules purement organiques, la séparation des charges photoinduites en s'affranchissant de leur recombinaison.

Pour se faire, deux principales approches de synthèse seront présentées. D'une part, la condensation d'un oxopolymère de titane en présence d'un polymère organique qui présente une affinité chimique particulière avec la phase oxyde. D'autre part, la synthèse d'une phase oxyde mésostructurée obtenue en présence de tensioactifs. Le rôle des tensioactifs est double : à la fois

agents structurants favorisant une nanoségrégation au détriment d'une macroségrégation de phases ; et également réservoirs de matière aux monomères dérivés du thiophène qui sont dans un second temps électropolymérisés au sein de la mésostructure hybride. L'impact sur l'élaboration et la caractérisation de cellules photovoltaïques sera discuté.

CM-12-264

Self-organised nanostructures in magnetic GeMn thin films : atom probe tomography versus Kinetic Monte-carlo Simulations

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-264

I. Mouton, R. Lardé, E. Talbot, C. Pareige, D. Blavette.

GPM Rouen - St Etienne Du Rouvray (France).

~Future spintronic devices compatible with silicon technology requires to design magnetic semiconductors (MS) exhibiting both semiconducting and magnetic properties at operating temperature simultaneously. Among the possible systems, Mn-doped Ge thin films prepared by MBE epitaxy have focused much attention. Self-organisation of Mn-rich nanocolumns (NCLs) were discovered a few years ago [1]. Many questions related to the structure, composition, morphology, formation mechanism and properties of such NCLs remains open. In the present work, experiments conducted at the ultimate scale using atom probe tomography [2,3,4] and HRTEM have been conducted. APT 3D maps related to GeMn 6at.% thin films revealed that NCLs are regularly dispersed and contained about 30 at.% Mn (figures 1 and 2). This concentration is well below the atomic fraction of Mn in the expected phase (Ge_3Mn_5). [5]

Kinetics Monte-Carlo simulations dealing with phase separation in a generic AB thin film [6]. Although conducted on a rigid lattice with no elastic terms, simulations revealed self-organization of NCLs throughout the layer. Self-organization is shown to originate from the early stages of formation of Mn-rich islands during the deposition of the first monolayer. The evolution of both the number density and of diameter of NCLs was found in good agreement with experiments. Temperature and B content were varied in order to understand the influence of these two key parameters on the final nanostructure.

Acknowledgments. The authors wish to thank M. Jamet, E. Prestat (INAC, CEA Grenoble) for providing samples and for fruitful discussions as well as V. Baltz (SPINTEC, CEA Grenoble), P. Bayle-Guillermaud, A. Barski (INAC, CEA Grenoble) for fruitful discussions.

[1] T. Devillers, M. Jamet, A. Barski, V. Poydenot, P. Bayle-Guillemaud, E. Bellet-Amalric, S. Cherifi, and J. Cibert, Phys. Rev. B 76, 205306 (2007).

[2] D. Blavette, A. Bostel, J. M. Sarrau, B. Deconihout And A. Menand, Nature 363 (1993) 432-435

[3] D. Blavette, E. Cadel, A. Fraczkiewicz, A. Menand, Science Dec 17 (1999) 2317-2319

- [4] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette, B. Deconihout, *Rev. Sci. Instr.* 77, 043705 (2006)
- [5] I. Mouton, R. Lardé, E. Talbot, E. Cadel, C. Genevois, D. Blavette, V. Baltz, E. Prestat, P. Bayle-Guillemaud, A. Barski, And M. Jamet, *Journ. Appl. Phys.* (2012) 112, 113918
- [6] I. Mouton, R, Larde, E. Talbot, C. Pareige, D. Blavette, *Journ. Appl. Phys.* 115, 053515 (2014)

AF-12-309

SYNTHÈSE ÉLECTROCHIMIQUE ET ETUDE MORPHOSTRUCTURALE DE LA CUPRITE

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-309

M. El Hajji ¹, A. Hallaoui ¹, L. Bazzi ¹, O. Jbara ², A. Benlhachemi ¹, B. Bakiz ³.

¹LABORATOIRE MATERIAUX ET ENVIRONNEMENT - Agadir (Maroc), ²Laboratoire d'Ingénierie et Sciences des Matériaux - Reims (France), ³Institut Matériaux Microélectronique & Nanosciences de Provence - Toulon (France).

L'électrodéposition cathodique de la cuprite est réalisée par chronopotentiométrie sur deux types d'électrodes, en milieu basique contenant le précurseur du cuivre. L'enregistrement chronopotentiométrique réalisé entre, nous a permis d'avoir un dépôt qui présente de différentes morphologies et orientation structurale obtenues en fonction de la variation de maintes paramètres. La morphologie, la taille des cristaux, et la phase des dépôts réalisés ont été étudiés par les techniques classiques d'analyse du solide, plus particulièrement la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et l'analyse chimique quantitative. Les résultats obtenus seront présentés et discutés.

CM-12-352

Nanostructuration de films de copolymères fluorés par ajout de liquides ioniques

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-352

J. Yang, S. Pruvost, S. Livi, J. Duchet-Rumeau.

Ingénierie des Matériaux Polymères IMP, UMR CNRS 5223 INSA de Lyon, Université de Lyon - Villeurbanne (France).

L'utilisation des liquides ioniques dans le domaine des matériaux a pris un essor considérable au cours des 10 dernières années car ils sont considérés comme « solvants verts » de par leur faible pression de vapeur saturante et permettent de structurer le matériau à différentes échelles [1-2].

Les copolymères fluorés tels que le P(VDF-HFP) ont des applications dans le domaine de l'énergie notamment en tant que membrane conductrice ionique. D'autres copolymères comme le P(VDF-TrFE) ou le P(VDF-CTFE) trouvent des applications dans le domaine du stockage de l'énergie (condensateurs) ou encore le refroidissement via l'effet électrocalorique. Cette étude a porté sur l'influence de l'ajout de liquides ioniques de type phosphonium dans une matrice P(VDF-CTFE). Des films d'une épaisseur de 10-30 μm ont été obtenus par voie solvant. L'introduction de liquides ioniques aboutit à des structurations à différentes échelles : de l'ordre du μm avec l'obtention de grains comme à l'échelle nanométrique (figure 1). Les spectres infra-rouge ont montré que l'ajout de liquides ioniques dans la matrice favorise la formation de la phase polaire γ . Des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) associées à des analyses thermiques différentielles poussées ont permis de caractériser cette structuration et les interactions liquide ionique – matrice. Cette structuration est mise en regard des propriétés mécaniques et électriques des films obtenus.

[1] S.L. Craig, From Ionic Liquids to Supramolecular Polymers, *Angew.Chem*, 48, 2009, 2645-2647.

[2] S. Livi, J-F. Gérard, J. Duchet-Rumeau, Ionic Liquids: Structuration agents in a fluorinated matrix, *Chem Commun*, 47, 3589-3591.

CM-12-374

Combining theory and NMR experiments to characterize Imidazolium Nanoparticle Networks

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-374

M.A. Neouze ¹, M. Kronstein ², F. Tielens ³, C. Gervais ⁴, C. Coelho ⁵, B. Christian ⁴.

¹Ecole Polytechnique, PMC - Palaiseau (France), ²Vienna University of Technology, IMC - Vienna (Autriche), ³Université Pierre et Marie Curie, LRS - Paris (France), ⁴Université Pierre et Marie Curie, LCMCP - Paris (France), ⁵Université Pierre et Marie Curie, IM - Paris (France).

Imidazolium-Silica Based Nanoparticle Networks were synthesized and characterized using SAXS, NMR and theoretical ab initio calculations. A molecular model for the imidazolium-silica network is presented and described, including amorphous surfaces and ionic linkers forming a system stabilized mainly by strong chemical bonds and strong coulombic/electrostatic interactions.

Quantum chemical calculations at the DFT level are employed to study these hybrid amorphous materials. The structural results obtained from the calculations were used to predict the materials ¹⁹F NMR spectra, which were also compared to experiments.

The combination of experiments and simulation gave insight into the structural features of the materials. The results confirm our hypothesis of a p- p stacking between the imidazolium rings. Indeed a p- p stacking appears with distances up to 4.9 Å found as a estimation of the ab initio limit for p- p interactions. [cleardot] In addition, the DFT simulation allowed estimating a band gap of 3.92 eV, 316 nm. This particular p- p interaction between the IM chains might be at the origin of the photoluminescence properties of the materials, which excitation wavelength is situated around 320 nm.

CM-12-379

Nanoparticules cœur-coquille Nickel-Cobalt pour la valorisation de CO₂

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-379

S. Carencó ¹, S. Alayoglu ², C.H. Wu ², H. Bluhm ², M. Salmeron ².

¹Collège de France, CNRS, UPMC - Paris (France), ²Lawrence Berkeley National Lab - Berkeley, California (États-unis).

La réaction de Fischer-Tropsch donne traditionnellement accès à des alcanes et alcènes, avec comme catalyseur de choix le cobalt. Cependant, la formation de produits oxygénés (alcools, cétones, aldéhydes, etc.) suscite un fort intérêt car ceux-ci constituent des carburants intéressants ainsi que des produits à forte valeur ajoutée. Afin d'augmenter la sélectivité des catalyseurs pour ces produits oxygénés, il faut recourir à des structures bimétalliques.

Nous avons développé une nouvelle voie de synthèse pour des nanoparticules cœur-coquille nickel-cobalt. La stratégie synthétique adoptée donne une réaction quantitative en deux étapes sans lavage intermédiaire (« one-pot »). Elle permet d'ajuster indépendamment le diamètre du cœur de nickel et l'épaisseur de la coquille de cobalt, ce que montrent les caractérisations par STEM-EDS et HRTEM.

Ces nanoparticules ont été testées pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone et, outre la formation attendue de monoxyde de carbone, elles ont produits essentiellement des molécules oxygénées (méthanol et formaldéhyde).

Afin de comprendre cette sélectivité très surprenante, un suivi *in situ* de l'état de la surface a été réalisé par XPS en synchrotron sur la ligne 11.0.2 à l'*Advanced Light Source*. Dans cette expérience, les spectres ont été collectés en présence du mélange réactionnel gazeux, et l'ajustement de l'énergie du faisceau a permis de sonder les particules en surface (0.5 nm) ou en sub-surface (1.5 nm). Combinée à la cartographie STEM-EDS ex situ, elle a révélé la formation irréversible d'un alliage nickel-cobalt en surface des nanoparticules au cours de la réaction : le nickel migre depuis le cœur et à travers la coquille de cobalt. De plus, nous avons démontré que la température plancher de la réaction (200°C) est fixée par la nécessité d'avoir les deux métaux à l'état d'oxydation zéro.

La sélectivité inattendue du catalyseur bimétallique semble ainsi due à une restructuration majeure de la surface au cours de la réaction. Elle met en lumière à la fois l'importance du

design initial du nanomatériau mais aussi celle de sa dynamique de transformation dans les conditions d'usage.

[1] S. Carencó, A. Tuxen, M. Chintapalli, E. Pach, C. Escudero, T.D. Ewers, P. Jiang, F. Borondics, G. Thornton, A.P. Alivisatos, H. Bluhm, J. Guo, M. Salmeron, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 6259.

[2] S. Carencó, S. Alayoglu, C.-H. Wu, A. Shavorskiy, H. Bluhm, G. A. Somorjai, M. Salmeron, *soumis*.

CM-12-442

Matériaux hybrides silice-chitine : étude de l'auto-assemblage de colloïdes organiques et inorganiques

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-442

L. Cardoso ¹, K. Kostov ², B. Alonso ¹, E. Belamie ¹.

¹Institut Charles Gerhardt - ENSCM-MACS - Montpellier (France), ²Institute of General and Inorganic Chemistry - Bulgarian Academy of Sciences - Sofia (Bulgarie).

Nous avons mis en place une approche innovante pour la synthèse d'une nouvelle famille de nano-composites bio-organique-inorganique en combinant les propriétés d'auto-assemblage de nano-bâtonnets de chitine- α et la flexibilité des procédés sol-gel impliquant des oligomères siloxane [1,2]. Pour mieux décrire les interactions colloïdales conduisant à l'assemblage des précurseurs, nous avons étudié les propriétés physico-chimiques des co-suspensions et dressé les diagrammes de phase. Comme les suspensions de chitine en milieu aqueux, les co-suspensions chitine-siloxane forment des phases nématiques chirales et présentent une grande susceptibilité aux champs externes (cisaillement, électrique, magnétique) [1,3]. La concentration critique d'apparition de la mesophase diminue de 3% en chitine en milieu aqueux à 1,5% dans l'éthanol. Le pas cholestérique qui varie en milieu aqueux avec la concentration en chitine (de 100 à 70 μm entre 2,9 et 4,3% de chitine) est plus faible mais constant (50 μm) dans l'éthanol. La présence de siloxanes ne modifie pas la concentration critique mais induit une augmentation du pas cholestérique. Nous avons également adapté notre stratégie aux nano-cristaux de cellulose. Cet autre polysaccharide issu de la biomasse présente des propriétés d'auto-assemblage semblables à celles de la chitine mais une chimie de surface différente (sulfate vs amine). L'ensemble de ces données nous permet de préciser le rôle des interactions colloïdales entre le précurseur bio-organique (chitine, cellulose) et l'espèce inorganique (oligomères de siloxane).

[1] B. Alonso, E. Belamie, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 8201-8204.

[2] E. Belamie, M. Yu. Boltoeva, K. Yang, T. Cacciaguerra, B. Alonso, *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 16997-17006.

[3] M. Yu. Boltoeva, I. Dozov, P. Davidson, K. Antonova, L. Cardoso, B. Alonso, E. Belamie, Langmuir 2013, 29, 8208-8212.

AF-12-456

Filage de fibres de carbone bas-coût à partir de précurseurs bio-sourcés

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-456

C. Mercader, H. Thuillier, T. Fournier, P. Gaillard.

CANOE - Pessac (France).

Le marché de la fibre de carbone est en pleine expansion. On en consomme aujourd'hui 60kt/an et on estime que cette consommation sera de 100 à 150kt/an en 2020-2025. Il y a donc un réel besoin de développer des fibres de carbone à des prix compétitifs afin de s'attaquer aux marchés de l'automobile, l'éolien, sports et loisirs, etc... Cela passe par la mise au point de fibres précurseurs pour remplacer le polyacrylonitrile (PAN), précurseur de référence utilisé aujourd'hui. Les matériaux bio-sourcés comme la lignine ou la cellulose semblent être prometteurs pour cette application.

CANOE a développé un procédé de filage innovant par coagulation permettant l'obtention de fibres multifilaments avec une structure nanocomposite. Ce pilote de filage permet aujourd'hui le filage de fibres précurseurs bio-sourcés pour fibres de carbone bas cout. Ainsi, en partant de la cellulose, bio ressource largement disponible dans la nature, que l'on dissout dans de l'acide phosphorique et dans laquelle on vient disperser des nanotubes de carbone, on obtient la solution de filage. Celle-ci est ensuite injectée dans une solution de coagulation, entraînant la formation d'une fibre qui peut être amenée vers les autres étapes du procédé : lavage, séchage, étirements, bobinage. Les nanotubes de carbone favorisent la cristallisation de la cellulose et permettent ainsi d'augmenter considérablement les propriétés mécaniques de la fibre. Des résultats préliminaires montrent une augmentation de la contrainte à la rupture d'un facteur 2 pour seulement 0.045wt% de nanotubes dans la fibre. Les fibres peuvent ensuite être carbonisées par un procédé adapté afin d'obtenir des fibres de carbone.

Grace à l'utilisation de précurseurs bio-sourcés, certaines étapes du procédé de fabrication de la fibre de carbone peuvent être supprimées, réduisant davantage les couts.

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre du projet européen CARBOPREC qui regroupe 14 partenaires de la recherche et de l'industrie de huit pays différents. Ce projet est piloté par le groupe français ARKEMA. Dans ce projet, le filage en voie fondue de lignine renforcée par des nanotubes de carbone est également développé.

CM-12-469

MAGNETO/OPTICAL CORE-SHELL GOLD/PRUSSIAN BLUES ANALOGUES NANOPARTICLES

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et
architecturés

#CM-12-469

G. Maurin-Pasturel ¹, J. Long ¹, M. Willinger ², J. Larionova ¹, Y. Guari ¹.

¹ICGM - Montpellier (France), ²Fritz Haber Institute of the Max Planck Society - Berlin (Allemagne).

Comparatively to metal/oxides nanoparticles, the synthesis and the study of Prussian Blue analogues at the nanoscale is a relatively recent field in coordination chemistry. These nanoparticles present an interest at the fundamental level but also for their possible applications originating from their properties (magnetism, conductivity, selective adsorption).

On the other hand, gold nanoparticles present remarkable optical properties due to the plasmon surface phenomena. These nanoparticles are used for a large range of applications, especially in biomedical field (drug delivery vehicles, photothermia therapy, imaging...). [1]

A new concept consists in combining both gold nanoparticles properties and magnetic properties of Prussian Blue analogues to obtain multifunctional magneto-optical nano-objects.

In this sense, hybrid core-shell nanoparticles of Au@KNi[Fe(CN)₆] have been rationally obtained (confr figure) thanks a new synthetic metholdy, and show optical properties resulting of a plasmon surface band. The formation of a new shell with KNi[Fe(CN)₆] by subsequent growing has permitted to implement successfully magnetic properties. The resulting nanoobjects can be thus considered as multifunctional.[2]

[1] E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy and M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 2740–27.

[2] G. Maurin-Pasturel, J1. Long, Y. Guari, F. Godiard, M. Willinger, C. Guerin, and J. Larionova, *Angew.Chem.Int.Ed.***2014**,*53*, 3872 –3876.

AF-12-473

Modélisation morphologique et propriétés optiques d'une couche de peinture

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-473

E. Couka, F. Willot, D. Jeulin.

Centre de Morphologie Mathématique - Fontainebleau (France).

On considère une couche de peinture pour l'automobile, formée d'un mélange de nanoparticules cubiques d'hématite enrobées dans une solution d'éthylcellulose. La répartition des charges, telle qu'observée en 2D par microscopie à balayage, fait apparaître des alignements de particules. Les particules sont disposées de manière préférentielle le long de surfaces. Nous simulons cette répartition en trois dimensions à l'aide d'un modèle à deux échelles et quatre paramètres, qui prend en compte la répartition très hétérogène des nanoparticules. Les paramètres du modèle sont estimés par optimisation numérique, pour reproduire la covariance et la granulométrie de la phase enrobante. Nous effectuons une validation supplémentaire du modèle à l'aide des fluctuations des fractions surfaciques des particules sur des sous-domaines, ainsi que du volume élémentaire représentatif.

Nous estimons numériquement la fonction diélectrique effective (à grande échelle) du mélange à l'aide d'une méthode de Fourier dans la limite quasi-statique. Nous calculons également les cartes des champs électriques et de déplacement diélectriques au sein du matériau. Finalement nous estimons la taille du volume élémentaire représentatif du matériau, en terme des propriétés optiques.

Ces travaux sont réalisés dans le cadre du projet LIMA (Lumière Interaction Matière Aspect), sous financement conjoint de l'Agence National de la Recherche (ANR) et de la société PSA, référence 20284.

Remerciements : M. Ben Achour, A. Chesnaud, A. Thorel (Centre des Matériaux, Mines ParisTech).

KN-12-476

Synthèse et Caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#KN-12-476

A. Rosset, K. Djessas, G. Plantard, V. Goetz.

PRomes CNRS - Perpignan (France).

Les stations d'épurations dimensionnées pour traiter biologiquement les eaux chargées d'effluents ne traitent qu'environ 90 % des eaux résiduaires. Par conséquent, les eaux en sortie contiennent des polluants dits biorécalcitrants nécessitant l'utilisation de techniques complémentaires au traitement biologique. Pour les traiter efficacement, de nouvelles techniques ont vu le jour [1]. Parmi elles, les Techniques d'Oxydation Avancée consistent à produire des espèces radicalaires très réactives permettant de minéraliser de manière non sélective des polluants [2]. Le problème des catalyseurs actuels en photocatalyse solaire, est lié à leurs plages spectrales restreintes au domaine des UV ne représentant que 5% du spectre solaire [3]. Pour ces raisons le développement de catalyseurs photosensibles dans le domaine du visible constitue une étape essentielle.

Dans ce contexte, nous avons synthétisé par voie sol-gel, couplé à un séchage supercritique, des poudres nanométriques d'alliages $Zn_{1-x}Ca_xO$ pour des concentrations x variant de 0 à 0.2 performantes dans le domaine de l'UV et du visible. Les résultats de caractérisations morphologiques et structurales obtenues au MEB, MET et DRX, sur les nanoparticules élaborées, montrent qu'elles sont de forme cylindriques et cristallisent dans la structure hexagonale de type wurtzite, avec des tailles de grains comprises entre 20 et 40 nm. Les conditions optimales de mesures des performances photocatalytiques des catalyseurs sont étudiées à l'aide d'un banc de mesure photocatalytique dans le domaine de l'UV et du visible. Nos études photocatalytiques montrent que les nanoparticules de $Zn_{1-x}Ca_xO$ sont des photocatalyseurs prometteurs pour $X=0.1$. Par ailleurs un travail expérimental important est mené sur des catalyseurs d'alliages $Zn_{1-x}M_xO$ ($M : Ca, Al, Li, V, In, Co, P...$), pour établir une corrélation entre les propriétés physico chimiques des nanoparticules et la capacité à produire des radicaux.

- [1] Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of the 23 October 2000, Official Journal of the European Communities, L327/15, (2000).
- [2] J.B. Galvez and al, Solar Detoxification United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (2003).
- [3] Malato S. and al, Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy, Catalysis Today 76, 209-220, (2002).

CM-12-481

Etude de couches minces de poly(méthacrylate de néopentyle) déposées par iCVD (pour initiated-CVD ou dépôt chimique en phase vapeur par polymérisation amorcée in situ) pour les capteurs de gaz

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-481

L. Bonnet ¹, J. El-Sabahy ¹, B. Altemus ², E. Lee ³, F. D'agosto ⁴, J. Faguet ³, B. Charleux ⁴, V. Jousseau ¹.

¹CEA, LETI, MINATEC Campus - Grenoble (France), ²Tokyo Electron, US Technology Development Center - Albany (États-unis), ³Tokyo Electron, US Technology Development Center - Austin (États-unis), ⁴Université de Lyon, Univ Lyon 1, CPE Lyon, CNRS, UMR 5265, C2P2 (Chemistry, Catalysis, Polymers & Processes), équipe LCPP - Villeurbanne (France).

Les couches minces occupent une place importante dans le domaine de la microélectronique, puisqu'elles sont intégrées dans de nombreux dispositifs. Jusqu'à présent, elles étaient principalement déposées par des techniques de dépôt chimique bien connues telles que la PECVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) ou par spin-coating. Pour répondre à une demande croissante de polymères déposés en couches minces, conformes et fonctionnelles, l'iCVD (initiated chemical vapor deposition : dépôt chimique en phase vapeur par polymérisation amorcée in situ) a récemment été développé [1].

Grâce à cette technique, des couches de polymère d'épaisseur nanométrique peuvent être déposées à basse température, sans l'utilisation d'un solvant et en gardant intacts les groupements fonctionnels présents sur le monomère (-OH, -NH₂,...). Durant le procédé d'iCVD, le monomère et l'amorceur sont injectés en phase vapeur dans une chambre sous vide où une polymérisation radicalaire a lieu sur un substrat.

Dans notre étude, le méthacrylate de néopentyle a été choisi comme monomère et sa polymérisation par iCVD a été étudiée sur des substrats de silicium. Les couches minces de

polymère obtenues ont été caractérisées par ellipsométrie spectroscopique, spectrométrie infra-rouge, chromatographie d'exclusion stérique, en fonction des conditions de dépôt. Les propriétés des couches minces ont également été comparées à celles d'un polymère synthétisé en masse.

Pour aller plus loin dans la compréhension du mécanisme de polymérisation (à savoir comment et où se déroule la première étape d'amorçage des chaînes, comment les chaînes croissent et se terminent) des études supplémentaires ont été mises en place. Ainsi, pour essayer de caractériser les premières étapes de la croissance du polymère, les films formés aux premiers instants de la polymérisation ont été analysés par AFM. Ou encore, la spectrométrie de masse MALDI-TOF a été appliquée dans le but d'identifier la structure des chaînes.

Ces couches minces de poly(méthacrylate de néopentyle) ont été utilisées comme couches sensibles dans des capteurs de gaz gravimétriques. Leur affinité à plusieurs gaz cibles (comme le toluène ou le pentane) a été étudiée et des premiers résultats prometteurs ont été obtenus en termes de coefficient de partage en comparaison aux polymères utilisés de façon traditionnelle.

Références

[1] R. Sreenivasan et K. K. Gleason, Chem. Vap. Depos., vol. 15, no. 4–6, pp. 77–90, 2009.

AF-12-495

Capteurs à base d'assemblages discontinus organisés pour la détection spécifique de gaz

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-495

L. Baklouti.

ICGM-AIME - Montpellier (France).

Le présent travail a pour objectif de concevoir et fabriquer des capteurs pour la détection spécifique de gaz. La couche sensible est basée sur l'assemblage discontinu et organisé de nanoparticules d'or. La spécificité de la détection est assurée par la fonctionnalisation des particules d'or par des récepteurs greffés en surface. Les mécanismes de détection mettent en jeu des changements de résistivité de la couche sensible suite à l'adsorption surfacique des molécules du gaz à détecter.

Les gaz visés sont: NH_3 , H_2 , H_2S et NO_x . et les propriétés recherchées sont la sélectivité, la sensibilité, le temps de réponse ainsi que la facilité de mise en œuvre.

Les monocouches de nanoparticules fonctionnalisées sont organisées par la méthode de Langmuir-Blodgett et les films formés sont ensuite déposés sur un substrat en verre supportant des électrodes inter digitées permettant ainsi les mesures électriques.

AF-12-517

Oxydation de composés organiques volatils modèles sur des catalyseurs à base d'or supportés sur l'oxyde de fer mésoporeux

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-517

Z. Bailiche.

LCSCO - Tlemcen (Algérie).

Oxydation de composés organiques volatils modèles sur des catalyseurs à base d'or supportés sur l'oxyde de fer mésoporeux

Zohra Bailiche^{1,2,3}, Leila Cherif¹, Renaud Cousin^{2,3}, Stéphane Siffert^{2,3*}, Abdelkader.Bengeddach⁴

¹Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique, Université de Tlemcen, Algérie

²Université Lille Nord de France, F-59000 Lille, France

³ULCO, UCEIV, F-59140 Dunkerque, France

⁴ Laboratoire de Chimie des Matériaux, Université d'Oran, Algérie

E-mail : siffert@univ-littoral.fr, Zohra.Bailiche@univ-littoral.fr

Résumé :

L'oxydation catalytique est une technique prometteuse pour l'élimination des COV car elle permet d'abaisser la température de traitement utilisée par rapport à la combustion thermique

des COV et également d'opérer sur de plus faibles quantités de COV qui ne peuvent pas être traitées facilement par combustion thermique.

Les catalyseurs à base de métaux nobles sont généralement plus performants dans la destruction des COV. 75% des catalyseurs utilisés sont à base de métaux nobles principalement le platine et le palladium qui sont très actifs à basse température et très sélectifs en CO₂ et H₂O. Les catalyseurs à base d'or se sont avérés actifs dans beaucoup de réactions catalytiques hétérogènes et les supports les plus fréquemment utilisés pour les catalyseurs à base d'or sont les oxydes simples ou les oxydes mixtes de métaux de la première ligne de la série des métaux de transition et quelques oxydes de métaux plus lourds.

Nous avons préparé l'oxyde de fer mésoporeux Fe₂O₃ par la méthode Hard-Template en utilisant comme agent structurant la SBA15. Le catalyseur Au/Fe₂O₃, a été préparés par la méthode dépôt-précipitation (DP) avec l'urée comme agent précipitant.

A l'aide des techniques de diffraction des rayons X, d'adsorption d'azote BET, H₂-RTP, de spectroscopie UV-Visible à réflexion diffuse, MET, nous avons étudié l'évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux Au/Fe₂O₃.

Les résultats obtenus soulignent que l'activité catalytique et la stabilité des catalyseurs à base d'or dépendent fortement de l'état et la structure du support et de l'interaction spécifique entre l'or et le support.

Mot clés : nanoparticules d'or, Au/Fe₂O₃ mésoporeux, COV.

AF-12-521

Etude physicochimique et thermochimique du complexe phosphate de calcium di-hydraté-glutaraldehyde (DCPD-GL)

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-521

A. Djadi ¹, M. Bouzid ², H. Ait-Amar ¹, B. Bezzazi ².

¹Laboratoire des Sciences de Génie des Procédés Industriels, USTHB, Faculté de Génie des Mécaniques et de Génie des Procédés - Alger (Algérie), ²Unité de recherche: Matériels, Processus et Environnement, Université M'Hamed Bougara, Cite Frantz Fanon, Boumerdes, Algérie - Boumerdes (Algérie).

Le complexe phosphate de calcium di-hydraté – glutaraldehyde est obtenu par l'action du 1,5 Pentadialanal en solution (20 %) sur le phosphate de calcium di-hydraté (CaHPO₄, 2H₂O). L'analyse par UV-Visible et infrarouge de l'état cristallin met en évidence la forme énolique du complexe. L'étude du comportement thermique du complexe solide (TG et DSC) renforce la configuration mécanistique proposée.

Références

[1] : M. Bouzid, A. Djadi, S. Guechtoulli, The Dicalcium Phosphate Dihydrate Fixator and Stabilizer of Glutaraldehyde, Journal of Materials Science and Engineering B 3 (9) (2013) 605-611.

[2]: T. Takigawa, Y. Endo, Effects of glutaraldehyde exposure on human health, Journal of Occupational Health 48 (2006) 75-87.

[3]: Li-Kuo Lin, Jinn-Shing Lee, Chung-King Hsu, Paou-Jang Huang, Hsiao-Tsung Lin, A study on the thermal properties of dibasic calcium hydrogen phosphate and monobasic calcium phosphate, Analytical Sciences 13 (1997) 413-418.

KN-12-525

Pérovskites de manganèse : design de nanomédiateurs autorégulés pour l'hyperthermie magnétique

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#KN-12-525

G. Goglio ¹, R. Epherre ², S. Mornet ¹, O. Kaman ³, E. Duguet ¹.

¹ICMCB - Pessac (France), ²CIRIMAT - Toulouse (France), ³Institut de Physique de Prague - Prague (Tchèque, république).

L'hyperthermie est une stratégie thérapeutique qui consiste à élever artificiellement la température des tissus cancéreux soit pour induire directement une destruction des cellules tumorales soit pour augmenter l'efficacité des traitements complémentaires (chimiothérapie, radiothérapie). Parmi les différentes voies envisageables, la thermo thérapie intracellulaire via des nanoparticules ferromagnétiques aptes à convertir l'énergie électromagnétique en chaleur sous l'action d'un champ magnétique alternatif et injectées par voie intraveineuse semble être une stratégie intéressante [1]. Parmi les nombreuses spécifications du cahier des charges, un contrôle de la température d'échauffement *in vivo* entre 41 et 46°C, une taille des particules comprise entre 15 et 100 nm et une puissance d'absorption spécifique maximale sont des critères incontournables. Dans ce contexte, les oxydes pérovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ de taille nanométrique pourraient s'avérer particulièrement intéressants. En effet, dans ces matériaux, la valence mixte $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ associée aux distorsions d'origines stériques et/ou électroniques régule entre autres la compétition entre les interactions magnétiques par superéchange et par double échange, ce qui permet d'ajuster la température d'ordre magnétique T_c et donc la température maximale d'échauffement. Une stratégie d'élaboration de type *bottom up* via un procédé d'autocombustion en voie aqueuse particulièrement adapté pour l'élaboration de nanoparticules d'oxydes complexes sera présentée [2]. De plus une réponse à la controverse sur l'évolution de T_c observée dans la littérature sera apportée. Il sera démontré que les effets de non-stœchiométrie, particulièrement marqués dans le cas des matériaux les plus riches en lanthane, ne peuvent être négligés lorsque les matériaux sont élaborés via des stratégies *bottom up* [3]. Enfin, l'adaptabilité de ces matériaux aux contraintes de l'hyperthermie ainsi la faisabilité de la délivrance thermostimulée de médicaments seront discutées [4].

[1] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset and E. Duguet, J. Mater. Chem., 14 (2004) 2161

[2] E. Epherre, E. Duguet, S. Mornet, E. Pollert, S. Louguet, S. Lecommandoux, C. Schatz, G. Goglio, J. Mater. Chem., 21 (2011) 4393

[3] R. Epherre, C. Pepin, N. Penin, E. Duguet, S. Mornet, E. Pollert, G. Goglio, J. Mater. Chem., 21 (2011)14990

[4] S. Louguet, B. Rousseau, R. Epherre, N. Guidolin, G. Goglio, S. Mornet, E. Duguet, S. Lecommandoux, C. Schatz, Polymer Chem. 3 (2012) 1408

CM-12-527

Amorphous to Crystal Conversion As a Mechanism Governing the Structure of Luminescent YVO₄:Eu Nanoparticles

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-527

B. Fleury ¹, M.A. Neouze ², J.M. Guigner ³, N. Menguy ³, O. Spalla ¹, T. Gacoin ², D. Carriere ¹.

¹CEA - Saclay (France), ²Ecole polytechnique - Palaiseau (France), ³UPMC - Paris (France).

The development of functional materials by taking advantage of the physical properties of nanoparticles needs an optimal control over their size and crystal quality. In this context, the synthesis of crystalline oxide nanoparticles in water at room temperature is a versatile and industrially appealing process, but lacks control especially for “large” nanoparticles (> 30 nanometres), which commonly consist of agglomerates of smaller crystalline primary grains. Improvement of these syntheses is hampered by the lack of knowledge on possible intermediate, non-crystalline stages, although their critical importance has already been outlined in crystallisation processes.

Here, we combine time-resolved, in situ SAXS/WAXS and EXAFS to demonstrate that during the synthesis of luminescent Eu-doped YVO₄ nanoparticles, a transient amorphous network forms with a two-level structuration. These two pre-structuration scales constrain topologically the nucleation of the nanometre-sized crystalline primary grains within the amorphous network, and their aggregation in nanoparticles, respectively. The amorphous network, which forms within 40 ms, therefore determines the nanocrystalline structure, which forms in the minute range. This template effect not only clarifies why the crystal size is found independent of the nucleation rate, in contradiction with the classical nucleation theory, but also supports the possibility to control the final nanostructure with the amorphous phase.

KN-12-529

Les liquides ioniques dans les polymères: une nouvelle voie pour le développement de matériaux à hautes performances

**12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et
architecturés**

#KN-12-529

S. Livi, J.F. Gerard, J. Duchet-Rumeau.

INSA Lyon - Villeurbanne (France).

**Les liquides ioniques dans les polymères: une nouvelle voie pour le développement de
matériaux à hautes performances**

Sébastien Livi, Jean-François Gérard, Jannick Duchet-Rumeau

Université de Lyon, F-69003, Lyon, France; INSA Lyon, F-69621, Villeurbanne, France; CNRS,
UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères.

De nos jours, l'innovation dans le domaine des matériaux, en particulier pour les matériaux polymères nécessite sans aucun doute le contrôle de leur structure à l'échelle nanométrique. En effet, la méthode pour améliorer significativement les propriétés fonctionnelles se trouve à cette échelle : performances mécaniques, mais aussi optiques, électriques, ainsi que les propriétés barrières.

Afin d'atteindre cet objectif, plusieurs approches ont été envisagées et étudiées telles que l'utilisation de copolymères à blocs, l'addition de nanoparticules ou de molécules organiques (1). Plus récemment, en raison de leurs excellentes propriétés telles que leur conductivité ionique élevée, leur stabilité thermique et électrochimique élevée, leur non-volatilité et de leur inflammabilité, les liquides ioniques sont de plus en plus utilisés dans les polymères en tant qu'agent tensio-actif dans le domaine des nanocomposites, comme agent plastifiant de matrices polymères, comme agents de structuration de matrices fluorées ou les morphologies sont contrôlées par la nature chimique de la combinaison cation / anion. De plus, ils sont également connus comme des adjuvants de traitement de mélanges de polymères, mais aussi en tant que nouvel agent additif pour la préparation d'électrolytes polymère à base d'époxyde. Pour l'ensemble de ces raisons, notre laboratoire a multiplié ces activités sur les interactions LI/Matrice et d'ailleurs un groupe de recherche au niveau national avec le soutien du CNRS a été créé en 2013 (GDR LIPS). Ainsi, dans ce travail, un aperçu du potentiel de liquides ioniques dans le monde des polymères sera présenté.

(1) S. Livi, J. Duchet-Rumeau, T. N. Pham and J-F. Gérard, *Journal of Colloid and Interface Science*, 354 (2), 555-562 (2011).

(2) S. Livi, J-F. Gérard, J. Duchet-Rumeau, *Chem Commun* 47, 3589-3591 (2011).

(3) A.A. Silva, S. Livi, D.B. Netto, B.G. Soares, J. Duchet, J-F Gérard, *New Epoxy Systems Based on Ionic Liquids*, *Polymer*, 54 (8), 2123-2129 (2013).

AF-12-531

A facile and Green Approach for Chemical synthesis of nanocomposites via intercalative polymerisation of 4-aminobenzyl amine and aniline using exchanged montmorillonite

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-531

F.Z. Zeggai.

université de mascara - Mascara (Algérie).

Poly(amino benzyl amine), and the copolymers with aniline nanocomposites were synthesized using ammonium persulfate as oxidizing agent and Montmorillonite-Cr⁺³ (Mag-Cr⁺³) as dopant. The nanocomposites were synthesized at various feed mole fractions of comonomer diamine and characterized by UV-visible (UV-vis) and X-ray diffraction (XRD).

CM-12-536

Nanoparticules HDL/DHBC obtenues par chimie douce à partir de nanoréacteurs complexes de polyions

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-536

G. Layrac ¹, C. Gérardin ¹, M. Destarac ², D. Tichit ¹.

¹ICG-UMR 5253 Equipe MACS - Montpellier (France), ²IMRCP-UMR 5623 Equipe P3R - Toulouse (France).

Les copolymères à blocs double hydrophiles (DHBC) présentent des propriétés remarquables de stabilisation colloïdale et de contrôle de croissance de cristaux inorganiques. C. Gérardin et coll [1] ont rapporté que des micelles hybrides complexes de polyions (HPIC) formées par complexation de cations métalliques par les blocs chargés de DHBC de type anionique-neutre se comportent comme des nanoréacteurs. La minéralisation contrôlée des micelles HPIC conduit à des nanoparticules stables d'hydroxydes métalliques simples par exemple de Al^{3+} , La^{3+} . La synthèse de matériaux bidimensionnels tels que les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) n'a jamais été abordée selon la procédure décrite ci-dessus. Cette méthode offre des perspectives uniques pour contrôler la taille des particules de HDL contrairement aux méthodes existantes comme l'exfoliation des feuillettes ou la synthèse en microémulsion inverse qui requièrent l'utilisation de tensioactifs et de solvant toxiques.

Notre objectif est d'utiliser les micelles HPIC comme milieu confiné pour l'obtention de colloïdes stables de HDL avec comme DHBC, le poly(acide-acrylique)-b-poly(acrylamide) (PAA-b-PAM) de masse molaire respectivement égale à 3000 et 10000 g/mol. Deux faits marquants sont à considérer dans ce travail. D'une part le rapport molaire (R) entre les fonctions acrylates et les cations détermine la stabilité colloïdale des suspensions. Au-delà d'une valeur minimale de R, la turbidité des suspensions décroît lorsque R augmente et les diamètres hydrodynamiques sont compris entre 530 et 50 nm; ceci s'accompagne d'une diminution de la taille moyenne des feuillettes de HDL de 40 nm à 20 nm, avec une intercalation progressive du bloc PAA dans l'espace interlamellaire. D'autre part, nous avons montré une plus grande sélectivité des cations trivalents lors de la complexation compétitive de Mg^{2+} et Al^{3+} par le bloc PAA du DHBC d'où la formation de micelles HPIC contenant seulement les cations Al^{3+} alors que les cations Mg^{2+} restent en solution. Nous proposons qu'à faible degré d'hydroxylation (h), les micelles DHBC/ Al^{3+} sont transformées en colloïdes DHBC/ $Al(OH)_3$ et les Mg^{2+} s'insèrent progressivement pour des taux h croissants jusqu'à la précipitation nanoscopique du HDL Mg/Al.

Cette approche en milieu aqueux conduit à des phases HDL bien dispersées de haute stabilité colloïdale qui apparaissent très prometteuses pour la délivrance de principes actifs.

[1] Gérardin, C et al., *Angew. Chem. Int. Ed*, 2003, 42, (31), 3681.

AF-12-540

Nouveaux systèmes photochimiques pour la génération d'oxydes (ou nanoparticules) métalliques

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-540

D.L. Versace ¹, J. Lalevée ², J.P. Fouassier ³.

¹ICMPE-CNRS-UPEC - Thiais (France), ²IS2M - Mulhouse (France), ³formerly ENSCMu - Mulhouse (France).

L'idée d'associer deux matériaux pour en former un nouveau, combinant les avantages de chacun est un challenge que les scientifiques ont relevé avec succès en développant des matériaux hybrides. Ces derniers peuvent être définis comme des composites (ou nanocomposites) possédant des composantes organiques (polymères) et inorganiques combinées sur des dimensions pouvant aller jusqu'à quelques dizaines de nanomètres. La versatilité des compositions possibles fait de ce domaine un terrain de jeu scientifique très attractif et en plein essor. Parmi les charges utilisées pour renforcer les propriétés des polymères, on peut citer les argiles, les particules métalliques, les oxydes métalliques, les fibres de verre ou de carbone et les particules organiques.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour insérer des nanoparticules dans un polymère : le « blending » ou mélange mécanique, le greffage de chaînes polymères sur les nanoparticules, le procédé sol-gel, et enfin la croissance in-situ de nanoparticules dans une matrice polymère. Cette dernière approche consiste à former simultanément une matrice polymère et des (nano)particules en une seule étape selon une activation thermique ou photochimique. Cependant, l'ensemble des travaux actuels concernent la polymérisation de monomères acryliques sous atmosphère inerte, l'utilisation de sels métalliques réduits par des amorceurs absorbant dans l'UV ou activés thermiquement. Des polymérisations en milieux non-inertes n'ont pas été reportées précédemment dans la littérature, ce qui serait une simplification importante du procédé à l'échelle industrielle. De plus, aucune investigation ne décrit la formation de nanoparticules d'oxydes par photochimie dans des matrices polymères.

La présente communication met en évidence l'utilisation de **nouveaux systèmes photochimiques** pour à la fois **générer des nanoparticules métalliques (ou oxydes métalliques) sous activation lumineuse** mais également **amorcer la polymérisation de n'importe quelle monomère sous air**, en une seule étape. Grâce à l'utilisation de la

photochimie, la synthèse sera très rapide et pourra de plus être réalisée à température ambiante sans émission de composés organiques volatils dans l'atmosphère.

AF-12-553

Effet de nouveaux additifs ioniques sur la morphologie des mousses

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-553

S. Livi, G. Sar, J.F. Gerard, J. Duchet-Rumeau.

INSA Lyon, Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) - Villeurbanne (France).

Effet de nouveaux additifs ioniques sur la morphologie des mousses

Sébastien Livi, Gabriela Sar, Jean-François Gérard,, Jannick Duchet-Rumeau

Université de Lyon, F-69003, Lyon, France; INSA Lyon, F-69621, Villeurbanne, France; CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères

Le marché des matériaux légers très présent dans le secteur industriel est orienté vers le développement de mousses polymères afin d'améliorer les propriétés de compression, la résistance mécanique, la qualité de la surface, le comportement thermique et également la stabilité dimensionnelle des mousses. De plus, les contraintes environnementales actuelles relatives à la protection de la couche d'ozone ont poussé les différents gouvernements à remplacer les agents gonflants couramment utilisés dans l'industrie tels que les chlorofluorocarbones (CFC) par d'autres agents respectueux de l'environnement. Pour ces différentes raisons, le CO₂ supercritique (ScCO₂) a émergé comme une excellente alternative aux CFC et représente un élément prometteur de la chimie verte. En effet, il se trouve être un procédé à faible coût facilement recyclable, ininflammable avec une aptitude à la plastification de nombreux polymères tels que les polymères fluorés et les polysiloxanes. Actuellement, les mousses polymères microcellulaires présentent des propriétés nettement améliorées grâce à la création de petites cellules avec une forte densité. Toutefois, si les paramètres de traitement (Pression, température et temps) ont un impact évident sur la morphologie des mousses, l'introduction dans la matrice polymère d'hétérogénéités chimiques ou physiques est nécessaire afin d'augmenter la viscosité du polymère et de limiter la croissance des cellules [1]. Dans le but de développer des mousses polymères microcellulaires, deux voies ont été étudiées dans ce travail : i) l'addition de cristaux imperméables qui font obstacle à la diffusion du CO₂, et dans ce cas présent des silicates lamellaires offrant une grande interface sur laquelle la nucléation hétérogène peut avoir lieu [2], et ii) l'incorporation de liquides ioniques (LI) comme agent tensioactif permettant ainsi d'obtenir une structuration dans la matrice polymère [3].

- [1] Y.M. Corre, A. Maazouz, J. Regnier, J. Duchet-Rumeau, J. Supercritical Fluids 58, 177 (2011)
- [2] T.T.V. Ngo, J. Duchet-Rumeau, A.K. Whittaker, J.F. Gerard, Polymer 51, 3436 (2010)
- [3] S. Livi, T. N. Pham, J-F. Gérard and J. Duchet-Rumeau, Chemical Engineering J, 240 (1), 534-540 (2014).

CM-12-559

Préparation de nouvelles électrolytes polymères à base d'époxy prépolymère/liquide ionique

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-559

T.K.L. Nguyen ¹, S. Livi ¹, S. Pruvost ¹, B. Guenther Soares ², J.F. Gerard ¹, J. Duchet-Rumeau ¹.

¹Insa Lyon, Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) - Villeurbanne (France), ²IMA - Rio De Janeiro (Brésil).

Préparation de nouvelles électrolytes polymères à base d'époxy prépolymère/liquide ionique

Thi Khanh Ly Nguyen ¹, Sébastien Livi ¹, Sébastien Pruvost ¹, Bluma G. Soares², Jean-François Gérard¹, Jannick Duchet-Rumeau¹

¹Université de Lyon, F-69003, Lyon, France; INSA Lyon, F-69621, Villeurbanne, France CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères.

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas, 21941-598, Rio de Janeiro-RJ, Brazil.

Aujourd'hui, les recherches académiques et industrielles ont concentré leurs efforts sur le développement d'électrolytes polymères à haute performances pour des applications dans le domaine de l'énergie et en particulier celui des batteries lithium-ion. Afin d'atteindre cet objectif, les liquides ioniques (LIs) représentent une réelle chance de succès en raison de leurs propriétés uniques telles que leurs excellentes stabilités thermiques et chimiques, leur conductivité ionique élevée, leur large fenêtre électrochimique et leur faible pression de vapeur saturante. Actuellement, deux voies principales sont également étudiées dans la littérature : i) un liquide ionique peut être greffé par liaison covalente sur le réseau, soit par le contre-anion ou par le cation ou ii) les liquides ioniques peuvent être utilisés en tant que nouveaux agents additifs de réseau époxyde [1-2]. Dans ce travail, notre laboratoire (IMP@INSA) s'est orienté par la conception de réseaux époxyde - IL basés sur la création de canaux ioniques dans la matrice polymère. En effet, des liquides ioniques phosphonium fonctionnalisés avec des anions

de type phosphinate, dicyanamide et phosphate ont été utilisés en tant que nouveaux additifs fonctionnels pour développer des réseaux thermodurcissables nanostructurés possédant des températures de transition vitreuse élevées ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) couplées à une excellente tenue mécanique.

CM-12-567

Electrogénération de films de silice azotés à mésostructure orientée pour l'obtention de matériaux hybrides hautement ordonnés et fonctionnalisés par 'click chemistry'

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-567

N. Vila ¹, J. Ghanbaja ², E. Aubert ², A. Walcarius ¹.

¹LCPME-CNRS-Univ. Lorraine - Villers-Les-Nancy (France), ²IJL-CNRS-Univ. Lorraine - Villers-Les-Nancy (France).

La fonctionnalisation de matériaux mésoporeux par l'incorporation de groupements organiques originaux permet l'ouverture vers de nouvelles applications dans des domaines aussi divers que la catalyse, le développement de capteurs ou l'électroanalyse.¹ En combinant la réaction de cycloaddition de Huisgen (couplage azoture-alcyne, plus communément connu sous le terme 'click chemistry') avec l'élaboration de couches minces azotées à base de silice par la stratégie de synthèse EASA (Electro-Assisted Self-Assembly)² nous avons obtenus des films de silice mésoporeuse hautement ordonnés et orientés verticalement (voir Figure ci-dessous) qui peuvent trouver des diverses applications en fonction du choix du dérivé alcyne utilisé.³

L'analyse des films fonctionnalisés par microscopie électronique à transmission (MET) confirme que la mésostructure et l'orientation sont maintenues dans une large gamme de composition allant de 1 à 40 mol% d'azoture dans le sol de départ.

La perméabilité des couches minces azotées est caractérisée qualitativement par voltampérométrie cyclique en utilisant trois sondes redox de taille et charges différentes: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ et FcEtOH .

L'efficacité du couplage azoture-alcyne a été mis en évidence par le biais de la réponse électrochimique du ferrocène, suite à la réaction des groupements azoture avec l'éthynylferrocène et par spectroscopie IR en suivant la disparition progressive de la bande à 2100 cm^{-1} au cours de la formation du triazole.

1) a) A. Walcarius, Chem. Soc. Rev. 2013, 42, 4098-4140. b) M. Vallet-Regí, M. Colilla, B. González, Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 596-607. c) U. Díaz, D. Brunel, A. Corma, Chem. Soc.

Rev. 2013, 42, 4083-4097.

2) A. Walcarius, E. Sibottier, M. Etienne, J. Ghanbaja, Nat. Mater. 2007, 6, 602-608.

3) N. Vilà, J. Ghanbaja, E. Aubert, A. Walcarius. Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 2945-2950.

AF-12-582

Élaboration de nanomatériaux électrocatalytiques pour l'élimination de colorant textile en milieu aqueux.

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-582

M. El Hajji ¹, A. Hallaoui ¹, L. Bazzi ¹, O. Jbara ², A. Benlhachemi ¹, B. Bakiz ³.

¹LABORATOIRE MATERIAUX ET ENVIRONNEMENT - Agadir (Maroc), ²Laboratoire d'Ingénierie et Sciences des Matériaux - Reims (France), ³Institut Matériaux Microélectronique & Nanosciences de Provence - Toulon (France).

Dans cette étude, plusieurs tests d'élimination du colorant textile ; méthyle orange ; en milieu aqueux ont été effectués. La toxicité de ce polluant se manifeste à long terme aux niveaux trophiques d'une chaîne alimentaire de l'écosystème récepteur des rejets industriels. Le procédé électrocatalytique semble le meilleur traitement de ce type de pollution. Nous avons synthétisé par électrodéposition cathodique des catalyseurs aux couches minces de matériaux nanocomposite « Cu₂O-ZnO », supporté sur un substrat de titane. Ces échantillons ont été caractérisés par les techniques physicochimiques: MEB, DRX, UV et EDAX.

L'étude de la dégradation électrochimique du méthyle orange, sur nos couches synthétisées, montre que la cinétique de la réaction est de premier ordre, avec un rendement d'élimination important calculé en pourcentage de DCO%. Plusieurs effets ont été étudiés tels que l'effet de l'électrolyte support, du pH, de la densité de courant et de la concentration du polluant « méthyle orange ». A l'issue des résultats obtenus, nous avons réalisé une étude comparative des résultats d'électrodégradation du colorant sur deux autres types d'électrodes notamment, l'électrode au diamant dopé au bore et l'électrode d'oxyde d'étain. Les résultats trouvés lors de cette étude seront présentés et discutés.

CM-12-603

Elaboration de matériaux intelligents superhydrophobes par électropolymérisation

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-603

S. Taleb, T. Darmanin, F. Guittard.

Université de Nice Sophia Antipolis, LPMC UMR 7336 - Nice (France).

Le développement de matériaux dits intelligents, à réponse intelligente ou encore “Smart materials”, spécialement ceux répondant à des stimuli croît de manière exponentielle du fait de leurs diverses applications potentielles en biomédecine, membranes séparatives, textiles, etc.

Les surfaces superhydrophobes, caractérisées par un angle de contact statique supérieur à 150° , sont nécessairement obtenues par structuration de la surface¹. En utilisant des polymères conducteurs, une des meilleures voies pour obtenir cette structuration est l'électrodéposition. En effet, en contrôlant les paramètres électrochimiques et la structure des monomères, cette méthode permet la production de polymères structurés avec de diverses morphologies de surface, incluant les fibres, structures sphériques, en forme de fleur ou choux-fleur².

Ici, nous reportons la possibilité d'obtenir des surfaces aux propriétés superhydrophobes avec une réversibilité de la mouillabilité à l'eau mais aussi à l'huile par copolymérisation électrochimique de deux monomères dérivés du 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT). Pour élaborer ce type de matériaux, nous avons introduit des éléments chimiques sensible à différents stimuli : voltage et échange d'ion.

Ici le composé EDOT-F8 (Schéma 1) est utilisé pour atteindre les propriétés superhydrophobes dû à la présence de la chaîne fluorée, tandis que le composé EDOT-N⁺ permet de changer la mouillabilité vis-à-vis de l'eau et de l'huile par échange ionique grâce à la fonction ammonium³.

1. H. Bellanger, T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy and F. Guittard, Chem. Rev., 2014, 114 (5), 2694–2716

2. T. Darmanin and F. Guittard, J. Prog. Polym. Sci., 2014, DOI : 10.1016/j.progpolymsci.2013.10.003

3. M. Dobbelin, R. Tena-Zaera, R. Marcilla, J. Iturri, S. Moya, J. A. Pomposo and D. Mecerreyes, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 3326

AF-12-614

Spin crossover composites integrating iron triazole polymers and silica nanoparticles

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-614

H. Voisin, C. Aimé, T. Coradin, C. Roux.

LCMCP - Paris (France).

Due to their capacity to switch between states with different properties, spin crossover materials have been considered as promising tools for display and memory storage devices. This is especially true for the iron-triazole group of spin crossover compounds, made of iron (II) sites linked together by triazole ligands into polymeric chains, which have been extensively studied in the solid state because of their sharp transition profile and their wide hysteresis.

In this context, the objective of this work was to prepare iron-triazole systems in the gel state by preparing nanocomposite by combining these polymers with silica nanoparticles acting as reticulation points and active nanosurfaces to tune their spin transition behavior.

Here, the gelation of the system was achieved by using sulfonate-functionalized nanoparticles in a polyol medium. The crystallinity and morphological features of the composites were assessed by X-Ray diffraction and electron microscopy imaging. UV-vis spectroscopy, calorimetry and SQUID magnetometry measurements allowed to evidence the spin transition properties. Overall, the system can be described as a dynamic semi-crystalline phase where the particles significantly influence the kinetics of the metallogel growth and organization.

CM-12-623

Improving magnetoelectricity in $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ thin films through doping

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-623

A. Demchenko ¹, C. Lefevre ¹, F. Roulland ¹, C. Ulhaq-Bouillet ², R. Jarrier ³, S. Cherifi ³, G. Versini ⁴, S. Barre ⁴, C. Leuvrey ¹, N. Viart ¹.

¹IPCMS - (DCMI) - Strasbourg (France), ²IPCMS - (DMONS) - Strasbourg (France), ³IPCMS - (DSI) - Strasbourg (France), ⁴IPCMS -(DON) - Strasbourg (France).

Magnetoelectric materials, exhibiting a coupling between their magnetic and electrical properties, allow the manipulation of magnetization by an electric field. Such materials are interesting as they open new perspectives in terms of memory devices. For the moment there is only one room temperature multiferroic material which is widely investigated, BiFeO_3 . It however presents a major drawback because it does not show any net magnetization, which implies the need of an extra ferromagnetic layer and complicates the production of the devices.

My talk will focus on an alternative magnetoelectric material $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (GFO), which presents a net magnetization at room temperature for $x > 1.3$. We have shown in previous works the possibility to overcome the leakage currents present in the thin films and obtain multiferroic and magnetoelectric thin films by doping the samples with Mg_{1,2}. This doping with a non-magnetic element however slightly deteriorates the magnetic properties of the films. I will show here the possibility to overcome the leakage currents without deteriorating the magnetic properties of the films through doping with magnetic elements such as the transition metal element Ni or the rare earth elements Gd and Er. The very different natures of these two types of elements (size and origin of the magnetism) will lead to very different magnetoelectric behaviors.

1. Reduced leakage currents and possible charge carriers tuning in Mg-doped $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_3$ thin films, C. Lefevre et al., Applied Physics Letters 100, 262904 (2012).
2. Room temperature multiferroicity in $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_3:\text{Mg}$ thin films, A. Thomasson et al., Journal of Applied Physics 113, 214101 (2013).

CM-12-648

Nanostructures de polymère conducteur électrogénérées sans emploi de template.

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-648

A. Fakhry, C. Debiemme-Chouvy.

LISE (UMR 8235) - Paris (France).

Parmi les polymères organiques conducteurs, le polypyrrole est l'un des plus étudiés du fait notamment de sa biocompatibilité et de la facilité de sa synthèse en milieu aqueux. Il peut être préparé soit par voie chimique soit par oxydation électrochimique. Cette dernière voie est la plus appropriée pour contrôler la localisation, l'épaisseur et la structure du polymère formé. Lors de l'électropolymérisation du pyrrole en présence d'anions d'acide faible différentes nanostructures de polypyrrole peuvent être obtenues en fonction de l'ajout d'anions n'ayant pas de propriété acido-basique [1,2]. En effet, nous avons montré qu'en présence uniquement d'anions d'acide faible (monohydrogenophosphate, carbonate, acétate...), le film synthétisé est une membrane ultra mince (10 nm) de polypyrrole suroxydé [3,4]. En présence d'une concentration élevée de monohydrogenophosphate et d'ions perchlorate suivant la concentration de ces derniers il est possible d'obtenir des nanofils de polypyrrole orientés (voir photo) ou un réseau de nanofils ramifiés et enchevêtrés.

Au cours de cette présentation, le mécanisme réactionnel d'obtention de telles nanostructures sera discuté. Il repose sur la valeur du pH à l'interface électrode/solution. Ce dernier est tel qu'aux potentiels appliqués l'oxydation de l'eau, avec production de radicaux hydroxyle et de nanobulles de dioxygène, a lieu. Enfin, quelques applications tel que le développement d'un capteur à gaz seront évoquées [5].

Références

[1] C. Debiemme-Chouvy, *Electrochem. Comm.* **2009**, 11, 298-301.

[2] A. Fakhry, F. Pillier, C. Debiemme-Chouvy, *J. Mater. Chem. A*, soumis

[3] C. Debiemme-Chouvy, *Electrochem. Solid State Lett.* **2007**, 10, E24-E26.

[4] A. Fakhry, H. Cachet, C. Debiemme-Chouvy, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160, D465-D470.

[5] L. Al-Mashat, C. Debiemme-Chouvy, S. Borensztajn, W. Wlodarski, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 3388–13394

AF-12-683

Métananotubes de carbone à base de nanotubes double parois et fluorures de fer : synthèse et caractérisation

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-683

L. Doubtsov ¹, P. Bonnet ¹, K. Guérin ¹, E. Flahaut ².

¹Institut de Chimie de Clermont-Ferrand - Aubière (France), ²Institut Carnot Cirimat - Toulouse (France).

Les fluorures de métaux sont des matériaux prometteurs comme électrode positive de batterie lithium ion, en raison de leur fort potentiel redox et de la multiplicité des états d'oxydation, d'autant plus si ils sont nanostructurés. Cependant, le caractère isolant des fluorures et leur sensibilité vis-à-vis de l'humidité ralentissent leur transposition industrielle.

Pour ces raisons, les efforts actuels sont portés sur l'étude des propriétés et des méthodes de synthèse pour le développement de nouvelles architectures à l'échelle nanométrique. Le remplissage endohédrale de nanotubes de carbone par le fluorure de fer apparaît donc comme une alternative intéressante, permettant d'une part la création d'une coque en carbone protectrice de l'humidité, et d'autre part un contact FeF₃-Carbone à l'échelle nanométrique favorisant la percolation électronique.

De nombreuses études sur le confinement des halogénures de métaux dans des nanotubes via un remplissage en sels fondus ont été rapportées, mais le cas des fluorures reste un challenge en raison de leur haut point de fusion. Dans cette étude nous avons réussi à encapsuler du fluorure de fer de structure rhomboédrique dans des nanotubes double parois DWCNT (FeF₃@DWCNT) grâce à la fluoration sélective en phase gazeuse du précurseur FeI₂@DWCNT. Pour parvenir à ce résultat une étude préliminaire portant sur l'échange iode-fluor a été réalisée afin d'optimiser les conditions de synthèse et d'éviter la fluoration du nanotube qui pourrait entraîner la destruction ou bien la modification partielle de ses propriétés. Par la suite, les preuves de l'échange de l'iode par le fluor au sein de l'échantillon FeI₂@DWCNT seront apportées au travers des clichés de microscopie électronique à transmission couplés à de l'analyse élémentaire, de même que des analyses thermiques.

CM-12-687

Nanoparticules de fluorures de nickel synthétisées par template carboné : impact de l'organisation du template sur la taille des particules.

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-687

L. Doubtsof, K. Guérin, P. Bonnet.

Institut de Chimie de Clermont-Ferrand - Aubière (France).

A l'heure de la miniaturisation, les matériaux développés pour les nouvelles technologies nécessite une synthèse à l'échelle nanométrique. A cette échelle, les propriétés dépendent de la taille et de la forme des nanoparticules. Ainsi un contrôle précis de la taille des nanoparticules NPs semble nécessaire. Généralement la synthèse de fluorures de métaux anhydres à l'échelle nanométrique est réalisée par broyage mécanique mais cette approche ne permet pas un contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules. La voie BOTTOM-UP en solution, couplée à l'utilisation de template permet le contrôle de la taille des particules, grâce aux mécanismes de nucléation puis de croissance cristalline, à l'intérieur du réseau template.

Cette étude est basée sur la formation d'un template carboné composé d'un mélange de nanotubes de carbone monoparois SWCNT et de microfibrilles de cellulose, formant en solution un réseau à trois dimensions. La modification des proportions de cellulose dans le mélange permet d'ajuster la taille des nanoparticules de fluorure de nickel en fonction des besoins applicatifs.

Une méthode de synthèse multi-étapes simple et nouvelle a donc été élaborée permettant la précipitation de l'hydroxyde de nickel à la surface du template grâce à l'attraction électrostatique entre l'hydroxyde de nickel (chargés positivement) et les groupements oxygénés de surface (chargé négativement). Une seconde étape à 500°C sous fluor moléculaire conduit à la formation du fluorure de nickel et à la décomposition du template. De plus, l'impact du ratio SWCNT/Microfibrille sur les propriétés structurale et morphologique des NPs de NiF₂ a été étudié par diffraction des rayons X et microscopie électronique à transmission afin de mettre en évidence la relation entre la taille des particules de NiF₂ et le type de réseau template.

CM-12-693

Effets du glycérol et du sorbitol sur les propriétés des nanoparticules d'argent produits par réduction chimique

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-693

N. Moudir ¹, N. Moulai-Mostefa ², Y. Boukennous ¹, I. Bozetine ¹.

¹CRTSE - Alger (Algérie), ²Université de Médéa - Alger (Algérie).

L'étude porte sur la synthèse de micro- et nano poudres d'argent pour la préparation de pâtes conductrices de la métallisation des cellules photovoltaïques. Dans cette synthèse par réduction chimique, le nitrate d'argent a été utilisé en tant que précurseur en présence de deux polyols. Le glycérol et le sorbitol ont été testés à des températures expérimentales proches de leurs points d'ébullition.

Afin d'évaluer l'effet de l'agent tensio-actif le poly-vinylpyrrolidone (PVP), la synthèse chimique a été effectuée en présence et en absence du PVP. Quatre échantillons ont été obtenus par ce protocole, deux poudres d'argent obtenus sans l'utilisation de PVP ont un aspect brillant métallique; toutefois, les échantillons produits en présence d'un excès de PVP sont sous la forme de dispersions colloïdales stables de nanoparticules d'argent.

Les échantillons obtenus ont été caractérisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) pour déterminer la forme et la taille des particules. La structure cristalline a été identifiée par un diffractomètre à rayons X (DRX). La décomposition thermique des échantillons a été étudiée par DSC et ATG. Seules les suspensions colloïdales de nanoparticules sont caractérisées par analyse UV-Vis.

CM-12-699

Design de nanoparticules à patchs et applications potentielles

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-699

E. Duguet ¹, A. Désert ¹, C. Chomette ¹, C. Hubert ², A. Le Beulze ¹, M. Tréguer ¹, S. Mornet ¹, A. Thill ³, O. Spalla ³, A. Perro-Marre ⁴, J.C. Taveau ⁵, O. Lambert ⁵, S. Ravaine ².

¹ICMCB-CNRS / Univ. Bordeaux - Pessac (France), ²CRPP-CNRS / Univ. Bordeaux - Pessac (France), ³LIONS-IRAMIS / CEA - Gif-Sur-Yvette (France), ⁴ISM / Univ. Bordeaux - Talence (France), ⁵CBMN / Univ. Bordeaux - Talence (France).

L'assemblage d'objets mésoscopiques pour obtenir les matériaux de demain est désormais une stratégie validée et largement explorée sur la base de micro- et nanoparticules plus ou moins sphériques et isotropes. Pour aller vers des assemblages de symétrie contrôlée - si possible faible - et par conséquent des propriétés physiques originales telles que la structure de type diamant de cristaux photoniques à bande interdite complète, il faut doter les briques élémentaires d'interactions directionnelles, de mécanismes de liaison sélectifs et de valences limitées. D'un point de vue pratique, il s'agit de trouver des recettes robustes pour décorer leur surface de motifs topologiques ou chimiques, d'où le nom de particules à patchs.

Nous présenterons une voie versatile et efficace permettant de préparer, au laboratoire à l'échelle du gramme, des particules de silice d'une centaine de nm de diamètre portant un nombre de patchs ou de fossettes contrôlé. Nous verrons que ces particules sont autant de briques élémentaires originales autorisant des assemblages sous la forme de clusters ou de réseaux étendus mono- ou tridimensionnels. Nous discuterons de leur potentiel en tant que résonateurs pour des métamatériaux actifs dans le visible ou des cristaux photoniques.

CM-12-720

Des nanotubes fonctionnels à base d'imogolite: contrôle structural et propriétés.

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-720

A. Thill ¹, M.S. Amara ², M. Boyer ¹, E. Paineau ², M.E. Krapf ¹, S. Rouzière ², O. Taché ¹, L. Belloni ¹, P. Launois ².

¹LIONS, CEA - Saclay (France), ²LPS, CNRS - Orsay (France).

Les imogolites sont des aluminosilicates tubulaires de formule chimique $(OH)_3Al_2O_3Si(OH)$ qui se forment dans les sols volcaniques. Il est possible de synthétiser, à faible concentration, de l'imogolite de grande pureté et de grande longueur en hydrolysant une solution acide de précurseurs d'aluminium et de silicium. Récemment, Levard et al. [1] ont montré que le remplacement du silicium par du Germanium permet d'obtenir des nanotubes même à fortes concentrations ce qui reste impossible dans le cas du silicium à ce jour.

Nous avons utilisé la diffusion des rayons X aux petits angles in situ, la cryo-microscopie électronique à transmission, la microscopie à force atomique et la spectroscopie infrarouge lors de la croissance des imogolites germanium afin de mieux comprendre leur mode de formation. Ce faisant, nous avons élucidé la structure des précurseurs d'imogolite (proto-imogolite) [2], nous avons proposé un mécanisme de croissance des nanotubes [3], nous avons découvert que l'imogolite germanium existe sous deux formes (simple paroi (SP) et double paroi (DP)) [4]. Nous avons montré qu'il est possible de contrôler la forme obtenue et nous avons expliqué les mécanismes qui président ce contrôle. Un modèle mécanique très général a été développé. Il permet non seulement d'expliquer les formes d'imogolite SP/DP mais il s'applique également à d'autres formes de minéraux/matériaux tubulaires [5]. Ce contrôle structural ouvre la voie à la production de nouveaux matériaux ayant des propriétés structurales optimisées.

Très récemment, nous avons également montré qu'il est possible de fonctionnaliser l'intérieur de nanotubes d'imogolite avec des groupements hydrophobes. Les propriétés en phase liquide de ces nouveaux matériaux ont été étudiées. Nous avons notamment exploré l'influence de nombreux paramètres de la synthèse sur leur état de dispersion. Les nanotubes ainsi obtenus ont des comportements originaux notamment aux interfaces.

[1] Levard, C., et al. (2008) J. Chem. Am. Soc. 130, 5862-5863.

- [2] Levard, C., et al. (2010) Chem. Mater. 22, 2466-2473.
- [3] Maillet, P., et al. (2011) Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 2682-2691.
- [4] Thill, A., et al. (2012) J. Chem. Am. Soc. 134, 3780-3786.
- [7] Thill, A., et al. (2012) J. Phys. Chem. C 116, 26841-26849.

CM-12-759

METHODE GENERALE POUR L'ELABORATION DE FILMS NANOSTRUCTURES

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-759

Y. Rousseau ¹, O. Sublemontier ¹, Y. Leconte ¹, H. Kintz ¹, X. Portier ², V. Maurel ³, L. Tortech ¹, H. Perez ¹, N. Herlin ¹, C. Reynaud ¹.

¹CEA - Gif Sur Yvette (France), ²CEA - Caen (France), ³CEA - Grenoble (France).

Nous présentons une méthode générique pour l'élaboration de films nanocomposites par combinaison d'un jet de nanoparticules sous vide et de la pulvérisation cathodique magnétron. Ainsi, le film nanostructuré est composé de nanoparticules enrobées dans une matrice. Cette technique offre la possibilité de synthétiser les nanoparticules et la matrice en une seule étape sécurisée, sans limitation dans les compositions chimiques respectives des nanoparticules et de la matrice [1,2]. Par cette méthode, les nanoparticules utilisées peuvent être soit synthétisées in situ par exemple par pyrolyse laser, soit synthétisées préalablement par d'autres techniques de synthèse et introduites sous forme d'un aérosol. La pyrolyse laser est une technique en phase gazeuse qui permet la synthèse en grande quantité de poudres nanométriques variées d'oxydes ou de non-oxydes. Une expansion supersonique est générée par un pompage différentiel à deux étages à travers une buse d'expansion et un écorceur ; Le flux de gaz supersonique transporte ainsi les nanoparticules dans une chambre intermédiaire à basse pression (10⁻⁵ mbar) où elles acquièrent une énergie cinétique suffisante [3] pour traverser une chambre de dépôt à plus haute pression (5.10⁻³ mbar), nécessaire à l'utilisation du dispositif de pulvérisation magnétron. Il est donc possible de déposer simultanément sur le même substrat les nanoparticules venant du jet et le matériau constituant la matrice obtenu par pulvérisation. Un mouvement de rotation du substrat autour de son axe garantit une bonne homogénéité du film. L'aspect générique de la méthode permet d'envisager des compositions très diverses et donc des applications dans des domaines très variés (énergie, médical, automobile, aéronautique, usinage,...). A titre d'exemple, des films composites de nanoparticules de silicium de 4 nm contenues dans une matrice de silice pour l'application dans le photovoltaïque [4] seront présentés.

Bibliographie:

[1]FR02630418, O. Sublemontier, X. Paquez, Y. Leconte, Dispositif de synthèse d'un matériau composite nanostructuré et procédé associé, 2011.

[2]FR1257770, O. Sublemontier, H. Kintz et Y. Leconte, Procédé de synthèse d'un matériau composite nanostructuré et dispositif de mise en œuvre associé, 2012.

[3] Ehbrecht, M. et al. Rev. Sci. Instrum. 66 (1995), 3833

[4] Conibeer, G. et al., Thin solid films 511-512 (2006), 654

KN-12-771

Matériaux siliciques mésoporeux fonctionnalisés à partir de micelles complexes de polyions

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#KN-12-771

E. Molina ¹, P. Lacroix-Desmazes ², N. Marcotte ¹, C. Gérardin ¹.

¹ICGM-MACS - Montpellier (France), ²ICGM-IAM - Montpellier (France).

La synthèse de matériaux nanostructurés ordonnés [1] par des assemblages de molécules amphiphiles implique des conditions d'élimination de l'agent structurant peu respectueuses de l'environnement (calcination, solvants organiques...). Une alternative consiste à utiliser de nouveaux agents structurants qui peuvent être éliminés par un lavage à l'eau à température ambiante [2,3] : les micelles complexes de polyions (PIC). Elles sont formées par complexation électrostatique entre deux polymères hydrosolubles, un copolymère à blocs double hydrophile (DHBC) composé d'un bloc neutre et d'un bloc chargé (poly(oxyde d'éthylène)-b-poly(acide acrylique)), et un homopolymère de charge opposée (oligochitosane). Une particularité de ce système réside dans les propriétés dynamiques et réversibles des micelles PIC autorisant la libération de la porosité des matériaux et la récupération de l'agent structurant (Figure). Le contrôle de la mésostructure des matériaux siliciques peut être assuré par un choix judicieux de la taille des blocs du copolymère [3]. Dans cette étude, nous montrons qu'il est possible de moduler, à partir d'un seul et même DHBC (POE-b-PAA), le type de mésostructure (de vermiculaire à hexagonal à lamellaire) par un simple contrôle des paramètres de synthèse tels que le pH, la température ou encore la concentration en polymère du milieu réactionnel. Le lavage de ces matériaux hybrides dans des conditions douces (eau) peut alors être envisagé afin de libérer sélectivement l'homopolymère, ce qui permet l'encapsulation d'agents thérapeutiques (antibiotiques aminosides...), selon des taux qui sont fonction du type de mésostructure et de la densité de fonctions acides présentes au sein des mésopores.

[1] C. Gérardin et al., Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 4217

[2] N. Baccile et al., Angewandte Chemie Int Ed. 2008, 47, 8433-8437

[3] C. Gérardin et al., Patent WO2009081000

CM-12-787

Extraction de lumière dans des films nanostructurés

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-787

G. Dantelle ¹, L. Devys ², B. Fleury ², H. Benisty ³, T. Gacoin ².

¹Laboratoire PMC - CNRS UMR 7643 - Ecole Polytechnique - PALAISEAU (France), ²CNRS UMR 7643 - Ecole Polytechnique - PALAISEAU (France), ³Laboratoire Charles Fabry - IOGS - PALAISEAU (France).

De nombreuses applications nécessitent l'utilisation de films luminescents, comme dans le domaine de la photonique, du photovoltaïque, etc. En plus des propriétés de luminescence, la transparence des films est souvent requise afin d'utiliser les propriétés physiques des couches plus profondes. Une des difficultés est de pouvoir élaborer des films mécaniquement stables, transparents et assez épais pour présenter des propriétés optiques compétitives (typiquement avec une épaisseur supérieure à 1 micron).

Nous rapportons ici une méthode originale pour élaborer des films transparents de quelques microns d'épaisseur. Cette méthode est basée sur la pulvérisation de solutions de nanoparticules de 50 nm telles que TiO₂ ou YVO₄:Ln³⁺ (Ln=Eu, Yb/Er) et sur le contrôle de leur stabilité colloïdale. Nous sommes arrivés à la conclusion contre-intuitive qu'une solution colloïdale stable conduit à la formation d'un film relativement opaque, à cause de sa surface rugueuse, alors qu'une solution colloïdale déstabilisée permet l'obtention d'un film plus transparent, présentant une surface plus lisse [1].

Ces films à la fois transparents et luminescents présentent une forte proportion de lumière guidée à cause de leur haut indice de réfraction. Nous avons étudié deux stratégies pour extraire la lumière émise : l'une est basée sur la diffusion [2], tandis que la seconde implique l'addition d'une structuration de surface périodique [3] (Figure). Dans les deux cas, nous nous sommes attelés à quantifier la proportion de lumière extraire et donc à évaluer l'efficacité de ces stratégies.

[1] B. Fleury, G. Dantelle, S. Darbe, J.P. Boilot, T. Gacoin, Langmuir 28 (2012) 7639

[2] I. Maurin, G. Dantelle, J.P. Boilot, T. Gacoin, J. Mater. Chem. C 1(2013) 13

[3] A. Revaux, G. Dantelle, D. Decanini, A.M. Haghiri-Gosnet, C. Weisbuch, T. Gacoin, J.P. Boilot, H. Benisty, *Nanotechnology* 22 (2011) 365701

CM-12-814

Propriétés structurales et magnétiques de composés de basse dimensionnalité de type CoV₂O₆

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-814

M. Lenertz ¹, S. Colis ², A. Dinia ², O. Mentré ³, G. André ¹, F. Porcher ¹, E. Suard ⁴.

¹Laboratoire Léon Brillouin (CEA - CNRS) - Gif-Sur-Yvette (France), ²Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (Université de Strasbourg - CNRS) - Strasbourg (France), ³Unité de Catalyse et Chimie du Solide (Université Lille Nord - CNRS) - Lille (France), ⁴Institut Laue-Langevin - Grenoble (France).

Les oxydes de basse dimensionnalité représentent un intérêt croissant à cause de leurs propriétés particulières telles que de fortes anisotropies uniaxiales ou des plateaux d'aimantation. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'oxyde CoV₂O₆ pour ses différents états magnétiques accessibles en fonction du champ appliqué [1]. Ce matériau existe sous deux formes polymorphes, généralement appelées α - et γ -CoV₂O₆ (respectivement monoclinique et triclinique), constituées chacune de chaînes magnétiques 1D le long de l'axe *b*. Ces chaînes, composées d'octaèdres de CoO₆, forment des plans magnétiques séparés par des plans non-magnétiques d'oxyde de vanadium (*cf.* figure). Ce matériau, semblable à une vanne de spin, pourrait servir de système modèle pour l'étude des phénomènes de transport dépendant du spin dans un système sans rugosité ni interdiffusion aux interfaces des couches magnétiques/non-magnétiques.

Cette étude se focalise sur les propriétés structurales et magnétiques de γ -CoV₂O₆. Dans un premier temps elles ont été étudiées sur le matériau massif par des mesures magnétiques SQUID, par diffraction des rayons X et par diffractions des neutrons. L'état fondamental antiferromagnétique est caractérisé par une température de Néel de 7 K. Plusieurs plateaux d'aimantation correspondant à des états antiferro- (AF), ferri- (Fi) et ferromagnétique (F) sont observés en fonction du champ magnétique (*cf.* figure). Le γ -CoV₂O₆ a ensuite été déposé en couche mince par ablation laser pulsée sur des substrats de TiO₂ (100) avec la relation d'épitaxie [010] TiO₂ (100) || [00±1] γ -CoV₂O₆ (100) [2]. Une conservation des propriétés magnétiques est observée pour des films suffisamment épais.

[1] Lenertz *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 17190

[2] Lenertz *et al.*, *Applied Physics Letters*, **2013**, 102, 212407

AF-12-826

Synthèse électrochimique de nanofils de phosphates de calcium

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-826

S. Beaufils, A.L. Daltin, P. Millet, J.P. Chopart.

LISM - URCA - Reims (France).

Les phosphates de calcium (CaP) suscitent beaucoup d'intérêt pour des applications biomédicales en raison de leurs propriétés (biocompatibilité, ostéoconductivité, bioactivité) et leur similitudes chimiques et structurales avec l'os et les composants minéraux des dents. Les nanofils de CaP en raison de leur taille restreinte et de leur surface spécifique élevée peuvent être utilisés pour améliorer les propriétés mécaniques de l'os en ingénierie tissulaire. Nous présentons ici l'électrodéposition de nanofils CaP avec un rapport d'aspect élevé selon la méthode «template».

Les expériences sont réalisées avec une cellule à trois électrodes. La contre-électrode est en platine, Ag/AgCl comme référence et une membrane poreuse de polycarbonate recouverte d'or comme électrode. L'électrolyte contient $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,042 M, et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,025 M [1]. De l'eau oxygénée (9% en volume) est ajoutée pour limiter la formation de dihydrogène et favoriser une meilleure nucléation, un dépôt plus homogène et de meilleure composition et structure des cristaux [2]. Le pH est ajusté entre 4,2 et 7 par ajout de NaOH. L'électrodéposition est réalisée à 80 °C sous convection forcée, avec un potentiel $E = -1600\text{mV/ref}$ durant 5 min. Après électrodéposition, les structures cristallines sont analysées par diffraction X, microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDX).

Les mesures révèlent la formation d'OCP (phosphate octacalcique) et/ou d'HAP (hydroxyapatite). La micrographie MEB montre bien des nanofils avec une longueur moyenne de 8 μm et 260 nm de diamètre ce qui représente un rapport d'aspect (longueur/diamètre) égal à 30 ce qui est supérieur à la valeur obtenue par d'autres études [3-4]. Les rapports molaires Ca/P sont compris entre 1,3 et 1,9 ; une phase amorphe (ACP) est associée puisque les ratios molaires Ca/P sont respectivement de 1,33, 1,67 et 1,2 à 2,2 pour OCP, HA et ACP.

Remerciements: Ce travail a été soutenu par la Fondation pour la Recherche Médicale, par une bourse n° 20111223750 DCM à Chopart.

Références :

- 1 M. Shirkanzadeh, (1995) Journal of Material Science :Materials in medicine 6:90-93.
- 2 R. Drevet, H. Benhayoune, L. Wortham, S. Potiron, J. Douglade, D. Laurent-Maquin (2010) Materials characterization 61:786-795.
- 3 Wang , Y. Lei , Y.Zhang , J.Tang , G. Shen , R. Yu, (2010) Analytical biochemistry, 398:191-197.
- 4 X.-Y. Zhao , Y.-J. Zhu , F. Chen , B.-Q. Lu , un C Qi, Zhao J. et J. Wua (2013) CrystEngComm , 15:7926-7935.

AF-12-842

Gonflement du bois avec l'humidité: Energie libre chimique, colloïdale et mécanique combinées dans une équation d'état

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-842

L. Bertinetti ¹, T. Zemb ², P. Fratzl ¹.

¹MPIKG of colloids and Interfaces - Potsdam (Allemagne), ²ICSM - Bagnols Sur Cèze (France).

Le bois est un matériau nanocomposite complexe, fortement anisotrope et hiérarchiquement organisé. La microstructure à l'échelle nanométrique est caractérisée par des nanofibres rigides de cellulose cristalline parallèles les unes aux autres et noyées dans une matrice d'une beaucoup plus molle, moins anisotrope. Cette matrice est un gel d'hémicelluloses et lignines, avec une absorption d'eau contrôlée par l'entropie et les liaisons faibles entre cellulose, lignine et surface de micro-cristaux de cellulose. Cette matrice est hygroscopique et se gonfle avec les changements de l'humidité relative, fournissant une source de stress interne, tandis que les fibrilles de cellulose s'enroulent en spirale autour de la lumière centrale à un angle précis (l'angle des micro-fibrilles, AMF). Ces micro-fibrilles se réorganisent passivement selon la contrainte osmotique appliquée. Selon l'AMF, les fibres de bois montent se positionnent en éventail/ les propriétés mécaniques varient. Ceci entraîne une grande variation des propriétés mécaniques et le matériau rigide se rétrécit ou s'allonge dans le sens de la longueur lors du gonflement, en générant de cette façon une grande déformation anisotrope.

Dans ce travail, on part des données expérimentales de structure et de composition et, en considérant le bois un système colloïdal, on établit une équation d'état comprenant entropie et termes chimiques, termes colloïdaux comme la force d'hydratation ainsi que les termes mécaniques macroscopiques (élastiques).

Cette démarche, analogue dans le cas des gels de lipides et de l'ADN confiné dans le noyau permet de prédire sans paramètres pour la première fois à notre connaissance, l'absorption d'eau en fonction de l'humidité relative du composite de bois non traité. Cette approche par conservation de l'énergie libre chimique, colloïdale et mécanique additionnée d'expliquer qualitativement l'efficacité des différents traitements connus efficaces dans l'inhibition du gonflement ou la dissolution du bois.

CM-12-849

Voies liquides d'élaboration de structures de piégeage optique de la lumière

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-849

B. Brudieu¹, **A. Le Bris**², **G. Dantelle**³, **F. Guillemot**¹, **F. Sorin**², **J. Teisseire**¹, **T. Gacoin**³.

¹Saint-Gobain Recherche - Aubervilliers (France), ²EPFL - Lausanne (Suisse), ³LPMC, Ecole Polytechnique - Palaiseau (France).

Depuis quelques années, la gestion de la lumière devient un élément clé dans le développement de nouveaux matériaux pour l'optique et l'optoélectronique. Dans le domaine de l'énergie, des efforts sont consacrés à la conception de cellules solaires en couches minces pour diminuer coûts et ressources naturelles. Afin d'augmenter l'absorption de lumière dans ces systèmes, de nombreux travaux ont conduit à l'élaboration de nouvelles structures tels que les cristaux photoniques ou les miroirs de Bragg pour coupler des longueurs d'onde spécifiques aux modes guidés de la couche absorbante. Parmi les procédés envisagés d'élaboration, la synthèse par voies liquides apparaît comme une alternative aux méthodes physiques. En suivant cette approche, nous présentons ici un travail portant sur l'association d'une couche absorbante à des matériaux nanostructurés qui mettent en évidence les grandes possibilités de la technologie sol-gel au service de l'optique. Nous avons développé un procédé simple par spin-coating pour fabriquer des miroirs de Bragg (DBR). Ils consistent en un empilement de matériaux diélectriques : du TiO₂ ($n=2,08$ à 600nm) et des couches macroporeuses fabriquées à partir de silice sol-gel et d'un latex sacrificiel ($n=1,24$ à 600nm pour 50% de SiO₂) donnant la porosité après avoir été dégradé lors d'un unique recuit. Cela permet d'obtenir un miroir sélectif, sans perte et robuste réfléchissant jusqu'à 97% pour 9 couches et dont le domaine de réflexion est facilement modulable. Nous avons montré que ces DBRs contribuent à l'augmentation de l'absorption dans une couche mince de Silicium amorphe. Pour piéger d'avantage de lumière, nous avons combiné ce miroir avec un réseau 1D fabriqué par nanoimpression et nous avons optimisé les paramètres géométriques du réseau à l'aide de la simulation afin d'obtenir une absorption maximale dans une couche de silicium amorphe.

AF-12-880

Influence du champ magnétique sur l'électrocristallisation de l'oxyde de cuivre(I) dopé Mn.

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-880

M. Benaissa, A.L. Daltin, J.P. Chopart.

LISM - URCA - Reims (France).

L'objectif de cette étude porte sur la synthèse de Cu_2O dopé Mn par magnéto-électrochimie (électrochimie réalisée sous champ magnétique imposé sur l'ensemble de la cellule électrochimique).

Les premiers semi-conducteurs à base de Cu_2O présentant des températures de Curie élevées ont été obtenus par co-dopage Al et Co [1], ainsi que par dopage au Mn sur des films synthétisés par électrodéposition [2] et par pulvérisation cathodique magnétron [3].

Les propriétés des semi-conducteurs dopés ou non dépendent fortement de la densité des défauts critiques (lacunes interstitielles). Les méthodes employées généralement (à haute température) ne permettent pas un contrôle suffisamment sévère pour obtenir de façon reproductible des matériaux aux propriétés spécifiques. L'électrodéposition qui se fait à température relativement basse (proche de la température ambiante) permettra une meilleure maîtrise des propriétés des composés, il a de plus été montré que le champ magnétique apporte des modifications de l'électrodéposition de Cu_2O [4].

Les dépôts réalisés sur ITO pour une même quantité d'électricité ($Q = 1\text{C}$) à potentiel constant, montrent des morphologies et des tailles de grain différentes suivant la concentration en ion manganèse présent dans l'électrolyte et l'intensité du champ magnétique surimposé. De plus les courbes chronoampérométriques peuvent être considérablement modifiées avec ces mêmes paramètres montrant ainsi un effet important de ces paramètres sur la cinétique d'électrocristallisation.

Références :

1 S.N. Kale et al., Appl. Phys. Lett. 82 (2003), pp. 2100–2102.

2 Liu Y L, Harrington S, Yates K A, Wei M, Blamire M G, MacManus-Driscoll J L and Liu Y C, Appl. Phys. Lett.87 (2005) 222108.

3 Pan L Q, Zhu H, Fan C F, Wang W G, Zhang Y and Xiao J Q, J. Appl. Phys. 97 (2005) 10D318.

4 A. L. Daltin, A. Addad, P. Baudart and J. P. Chopart, Morphology of magneto-electrodeposited Cu₂O microcrystals. CrysEngComm, 13 (10), (2011) 3373-3377.

AF-12-882

Formulation innovantes de nanocomposites pour la protection cutanée

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-882

C. Bignon ¹, S. Amigoni ¹, D. Josse ², F. Guittard ¹, S. Taleb ¹.

¹Univ. Nice Sophia Antipolis, LPMC-UMR CNRS 7336, Parc Valrose 06000 Nice, France - Nice (France), ²SDIS06, Villeneuve-Loubet, France - Nice (France).

La peau est l'organe le plus largement exposée aux agressions extérieures (chimiques, UV, biologique, etc.). Afin de protéger la peau contre ces agressions, des topiques protecteurs cutanés ont été développés. Parmi les ingrédients utilisés, les nanoparticules sont connues pour leurs propriétés d'absorption et de destruction des agents chimiques environnant en raison de leur grande surface active. Cependant, les nanoparticules peuvent être toxiques, une fois la barrière cutanée passée. De plus, en solution aqueuse, celles-ci s'agrègent et perdent leur activité. Pour pallier à ces problèmes, un nouveau concept a été développé : le greffage covalent de nanoparticules à des polymères perfluorés modificateurs de rhéologie (type HASE). Les polymères HASE sont connus pour leur capacité à former un gel qui constitue un réseau 3D. Ils sont largement utilisés dans les domaines de la cosmétique, de la peinture ou encore dans les formules d'anti-gel. Ce réseau de nanoparticule a donc deux avantages : le premier est de limiter le relargage des nanoparticules dans l'environnement, ce qui permet de limiter la bioaccumulation ; le deuxième est de conserver la grande surface active des nanoparticules dispersée dans le gel. Le but de ce projet est (1) d'intégrer ces nouveaux actifs dans des formules stables, homogènes et filmogènes ; (2) de vérifier l'innocuité cutanée et (3) d'évaluer l'efficacité de ces nouveaux actifs et formules contre la pénétration d'agents chimiques hautement toxiques comme le paraoxon (pesticide organophosphoré). Les tests de toxicité cutanée (Neutral Red Release (NRR) and Hen's Egg Test-Chorioallantoic Membrane (HET-CAM)) ont été réalisés sur le polymère et le polymère greffé silice et se révèlent négatifs. Ces deux polymères ne sont donc pas irritants pour la peau. Les premières formulations ont montré que l'intégration des polymères greffés de manière classique dans des formules comme les émulsions h/e ne permettent pas d'obtenir des propriétés de protections suffisantes contre la pénétration du paraoxon. La corrélation entre les propriétés de surface (mouillabilité, potentiel de surface, profilométrie, etc.) et la pénétration de toxique est également étudiée. La formulation qui aura les meilleures propriétés d'étalement, de mouillabilité et le meilleur dépôt homogène sera étudiée pour son efficacité. La corrélation entre ces propriétés de surface et la pénétration des toxiques au travers des formules est étudiée.

AF-12-926

Modèle probabiliste tri-dimensionnel d'alumines mésoporeuses par microscopie en transmission

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-926

H. Wang ¹, A. Pietrasanta ¹, D. Jeulin ¹, F. Willot ¹, F. Moreau ², L. Sorbier ², M. Moreaud ².

¹CMM, Mines ParisTech - Fontainebleau (France), ²IFP Energies Nouvelles - Solaize (France).

Les performances catalytiques et plus généralement les propriétés de transport des matériaux mésoporeux sont fortement influencées par la morphologie des pores, dont la porosité, la surface spécifique, la distribution en taille des vides et les propriétés de connectivité. Dans ce travail, nous construisons un modèle tri-dimensionnel de microstructure aléatoire identifié à partir d'images bi-dimensionnelles en microscopie électronique à transmission, sans connaissance a priori sur la forme et la dispersion spatiale des particules à l'échelle nanométrique. Les images en transmission, sur lesquelles nous effectuons des mesures statistiques morphologiques, sont issues d'échantillons d'épaisseur 300 nm, bien plus élevée que la taille des particules. Un biais, qui résulte de l'épaisseur variable de l'échantillon, est compensé à l'aide d'opérateurs morphologiques. Nous identifions des modèles aléatoires sur les images obtenues par méthodes inverses. Dans un premier temps, nous considérons un modèle aléatoire à une échelle pour représenter le matériau et simulons les images en transmission qui en résulteraient. Celles-ci sont comparées aux images du matériau réel et montrent qu'une deuxième échelle doit être introduite pour rendre compte des variations spatiales observées. Dans un second temps, nous identifions un matériau à deux échelles permettant de reproduire, après optimisation numérique, la covariance mesurée sur les images en transmission. Le modèle probabiliste qui en résulte prends en compte la forme ainsi que la dispersion spatiale des particules à l'échelle nanométrique.

KN-12-944

De nouvelles sondes nanoparticulaires pour l'imagerie médicale multimodale

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#KN-12-944

J. Boudon ¹, G. Thomas ², L. Maurizi ², J. Paris ², M. Moreau ³, Y. Bernhard ³, F. Demoisson ², F. Bouyer ², R. Decréau ³, N. Millot ².

¹ICB UMR 6303 - D (France), ²ICB UMR 6303 - Dijon (France), ³ICMUB UMR 6302 - Dijon (France).

In this study, we present the development of bimodal contrast agents based on functionalized SPIONs (SuperParamagnetic Iron Oxide Nanoparticles) for dual imaging MRI/OI [1,3], MRI/PET or MRI/SPECT.

Our group has developed continuous hydrothermal syntheses of SPIONs, in subcritical and supercritical water conditions. The therefore designed apparatus has been modified to allow the synthesis and the surface modification of SPIONs in one step. For example, citric acid controls the crystallite size and the oxidation degree of metallic ions despite the very short reaction time (4s); superparamagnetic magnetite particles, with an average size of four nanometers and a good monodispersity were obtained [2]. Other organic molecules are currently evaluated, such as L-DOPA and DHCA.

In another approach the organic coating was covalently linked step-by-step onto SPIONs. At first, SPIONs are modified by the grafting of organic functions (NH₂, COOH or SH) to allow the implementation of more specific organic molecules, among them: macrocyclic chelating agents for nuclear imaging (DOTA or NOTA) and phthalocyanine derivatives for fluorescence detection. Second, a covalent coupling of functionalized PEG is necessary to ensure the biocompatibility and the stability of these nanoparticles. Each coated-SPION was thoroughly characterized: UV-vis, XPS, TGA, ICP-OES, elemental analysis, TEM, DLS, IR [3, 4]

[1] L. Maurizi, H. Bisht, F. Bouyer, N. Millot, *Langmuir (Letter)* 25 (16), 8857 (2009)

[2] L. Maurizi, F. Bouyer, J. Paris, F. Demoisson, L. Saviot, N. Millot, *Chem. Commun.* 47, 11706 (2011)

[3] J. Boudon, J. Paris, Y. Bernhard, E. Popova, R. Decréau, N. Millot, *Chem. Commun.* 49 (67), 7394 (2013)

[4] L. Maurizi, A.L. Papa, L. Dumont, F. Bouyer, D. Vandroux, P. Walker, N. Millot, J. Biomed. Nanotechnol., in press

AF-12-946

Magnétoélectrodéposition de ZnO dopé Cu

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-946

M. Benaissa ¹, A.L. Daltin ², J.P. Chopart ³.

¹benaissamanel@gmail.com - REIMS (France), ²anne-lise.daltin@univ-reims.fr - REIMS (France), ³jean-paul.chopart@univ-reims.fr - REIMS (France).

Les propriétés magnétiques, catalytiques et optiques de ZnO peuvent être modifiées par dopage en cuivre [1-3]. Ce travail présente la synthèse de nanostructures d'oxyde de zinc dopé Cu par magnétoélectrolyse (électrochimie réalisée en présence d'un champ magnétique surimposé sur la cellule d'électrolyse). Les résultats montrent que lorsqu'un champ magnétique est superposé à la cellule électrochimique durant le dépôt, les nanostructures s'organisent en faisceaux homocentriques, alors qu'elles sont réparties aléatoirement en l'absence d'un champ magnétique. Quand les ions de Cu (II) sont introduits dans l'électrolyte, le mécanisme de croissance change. Ce phénomène est généré par des effets de convection magnétohydrodynamique dûs au champ magnétique externe. Les études du mécanisme de croissance des cristaux sont présentés.

[1] S. Karamat, R.S. Rawat, T.L. Tan, P. lee, Exciting Dilute Magnetic Semiconductor: copper-doped ZnO, J Supercond Nov Magn (2013) 26: 187-195.

[2] P. jongnavakit, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, N. Ndiege, Preparation and photocatalytic activity of Cu-doped ZnO thin films prepared by the sol-gel method, Applied Surface Science 258 (2012) 8192-8198.

[3] O, Lupan, T. Pauporté, B. Viana, P. Aschehoug, Electrodeposition of Cu-doped ZnO nanowire arrays and heterojunction formation with p-GaN for tunable light emitting diode applications, Electrochimica Acta 56 (2011) 10543-10549.

AF-12-952

Characterization of Na alginate biopolymer supported ionic liquid Pd nanocatalysts by means of HAADF-STEM and SEM/EDXS

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-952

A. Bruma ¹, P.F. Vittoz ², I. Dez ², S. Malo ³, X. Sauvage ⁴.

¹CRISMAT Laboratory Universite de Caen Basse Normandie - Caen (France), ²Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique, ENSICAEN, Universite de Caen basse Normandie - Caen (France), ³CRISMAT Laboratory, ENSICAEN, Universite de Caen basse Normandie - Caen (France), ⁴GPM, Universite de Rouen - Caen (France).

In this study we report the elaboration, characterization and catalytic performances of a novel generation of nanocatalysts based on porous structured materials for the confinement of the ionic liquids. In this study we report the application of Palladium (Pd) catalysts in an ionic liquid phase immobilized into Sodium (Na) alginate biopolymer for direct applications in the Tsuji-Trost Pd allylic substitution. For this catalytic system, a conversion rate close to 98 % has been reported for 7 consecutive catalytic runs, followed by an increase in the conversion time, from 30 to 420 minutes from catalytic run 1 to 7. The topographical characterization of the catalytic system has been based on environmental Scanning Electron Microscopy, emphasizing the porosity of the biopolymer and the modification of the polymeric surface following Pd encapsulation, while Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDXS) has been employed for the elemental mapping. The Aberration-Corrected High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscope (Cs-corrected HAADF-STEM) has been employed for the structural characterization of the Pd nanocatalysts before and after the 4th and 6th catalysis runs. An increase in the nanoparticles size, from 2.07 ± 0.68 nm before catalysis to 2.95 ± 0.60 nm after catalysis run number 4 and 4.03 ± 1.18 nm after catalytic run number 6 has been reported, suggesting that the nanoparticles undergo a loss of surface area. Since the estimated aggregation percentage before and after catalysis is of only 24 %, we have explained the increase in the conversion time of the Pd nanocatalysts based on the phenomenon of catalyst coking, coupled with a loss of surface area. The current study enables us to demonstrate the feasibility of using biopolymer-supported Pd nanocatalysts to address some of the principal challenges in real world heterogeneous catalysis.

CM-12-986

Approche théorique dans la caractérisation de matériaux à base d'acides boroniques et de boronates

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-986

D. Berthomieu ¹, C. Gervais ², S. Sene ¹, D. Laurencin ³.

¹Institut Charles Gerhardt de Montpellier, UMR 5253, CNRS-UM2-UM1-ENSCM, Place E. Bataillon, CC1701, 34095 - Montpellier (France), ²Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, UMR CNRS 7574, UPMC Univ. Paris 06, Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, 75231 - Paris (France), ³Institut Charles Gerhardt de Montpellier, UMR 5253, CNRS-UM2-UM1-ENSCM, Place E. Bataillon, CC1701, 34095 Fax: +33 4 67 14 38 58; Tel:+33 4 67 14 38 - Montpellier (France).

Les acides boroniques (R-B(OH)₂)¹ et leurs dérivés cycliques sont des molécules connaissant un essor croissant dans le domaine pharmaceutique, pour leurs propriétés anticancéreuses ou antifongiques par exemple.²

Des nanocristaux à base d'acides boroniques (R-B(OH)₂) ou de boronates (R-B(OH)₃-) peuvent constituer des unités fonctionnelles simples de taille nanométrique pour formuler ces principes actifs. Cependant, afin de comprendre en détail les propriétés de libération de tels matériaux, il est nécessaire d'en déterminer la composition et l'arrangement. Dans cette optique, une série de phases cristallines a été synthétisée, puis caractérisée par approche à la fois expérimentale et théorique.³⁻⁵ Les matériaux à base d'anions boronates présentent des structures lamellaires avec des plans de cations (Sr²⁺, Ca²⁺) interconnectés par les ligands, et les chaînes organiques (alkyl ou phényl) se faisant face dans l'espace interfeuillet.^{3,4} Nous montrerons ici la stratégie qui a été suivie, dans la détermination des structures, des spectres vibrationnels et des propriétés RMN, en présentant l'apport des méthodes DFT. Nous montrerons également que la cohésion de ces structures est aussi assurée par des interactions de Van der Waals, et qu'il est nécessaire de les prendre en compte dans les calculs DFT. Enfin, l'importance de la méthodologie mise au point dans le développement de nouvelles nano-formulation sera discutée.

Références :

1/ D. G. Hall, *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis Medicine and Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.

2/ S. J. Baker, J. W. Tomsho and S. J. Benkovic, *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 4279.

3/ S. Sene, M. Reinholdt, G. Renaudin, D. Berthomieu, C. M. Zicovich-Wilson, C. Gervais, P. Gaveau, C. Bonhomme, Y. Filinchuk, M. E. Smith, J.-M. Nedelec, S. Begu, P. H. Mutin and D. Laurencin, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 880

4/ M. Reinholdt, J. Croissant, L. Di Carlo, D. Granier, P. Gaveau, S. Begu, J.-M. Devoisselle, H. Mutin, M. E. Smith, C. Bonhomme, C. Gervais, A. van der Lee and D. Laurencin, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 7802.

5/ S. Sene, D. Berthomieu, B. Donnadiou, S. Richeter, J. Vezzani, D. Granier, S. Bégu, P. H. Mutin, C. Gervais and D. Laurencin, *CrystEngComm*, 2014, sous presse DOI: 10.1039/C4CE00313F

CM-12-1014

Stratégies moléculaires vers des nanomatériaux originaux : oxydes réduits et composés du bore

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1014

D. Portehault ¹, J. Besnardière ¹, G. Gouget ¹, J. Chaste ², S. Cassaignon ¹, M. Dominique ², C. Sanchez ¹.

¹Sorbonne Universités - UPMC Univ Paris 6 - CNRS - Collège de France, Lab. Chimie de la MAtière Condensée de Paris - Paris (France), ²Laboratoire de Photonique et de Nanostructures - Marcoussi (France).

Les réactions entre espèces moléculaires sont souvent les plus adaptées pour la synthèse à bas coût de matériaux à structures cristallines, nano-, méso- et micro-structures contrôlées. Depuis des décennies ces voies de fabrication ont conduit à des nanostructures originales de métaux, chalcogénures et oxydes de métaux à degrés d'oxydation élevés. Néanmoins, nombreux sont les autres systèmes qui n'ont pas pu être obtenus à l'échelle nanométrique en raison des températures élevées nécessaires à leur synthèse. Ces composés possèdent pourtant des propriétés mécaniques, catalytiques et électroniques sans équivalent parmi les matériaux plus courants. Le design de ces phases à l'échelle nanométrique pourrait bouleverser les propriétés et performances de ces systèmes. Cette présentation mettra à jour des techniques originales de synthèse bottom-up utilisant la carboréduction, les sels fondus ou la chimie douce, développées dans le but de fabriquer des nanomatériaux innovants et "exotiques" pour les familles des oxydes réduits (phases de Magnéli), des alliages métal-bore, et des réseaux covalents bore-carbone-azote.

Maneeratana, V., Portehault, D., Chaste, J., Mailly, D., Antonietti, M. & Sanchez, C. *Adv. Mater.* 10.1002/adma.201305148 (2014).

Carenco, S., Portehault, D., Boissière, C., Mézailles, N., & Sanchez, C. *Chem. Rev.* 113, 7981–8065 (2013).

Lei, W., Portehault, D., Liu, D., Qin, S. & Chen, Y. *Nat. Commun.* 4, 1777-1783 (2013).

Lei, W., Portehault, D., Dimova, R. & Antonietti, M. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 7121–7127 (2011).

Portehault, D., Devi, S., Beaunier, P., Gervais, C., Giordano, C., Sanchez, C. & Antonietti, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 3262–3265 (2011).

Portehault, D., Maneeratana, V., Candolfi, C., Oeschler, N., Veremchuk, I., Grin, Y., Sanchez, C. & Antonietti, M. *ACS Nano* 5, 9052–9061 (2011).

KN-12-1025

Couplage plasmonique intense dans des réseaux 2D de nanoparticules d'or et d'argent

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#KN-12-1025

S. Begin, Y. Liu, B. Pichon, M. Rastei, J.Y. Bigot.

IPCMS - Strasbourg.

~~Du fait du phénomène de résonance de plasmon de surface localisée, les nanoparticules (NPs) d'or et d'argent ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs applications potentielles dans la nanophotonique. Par exemple, ces NPs peuvent être utilisés en tant que capteurs plasmoniques, que marqueurs pour l'imagerie de biosystèmes, ou comme matériaux non linéaires pour les spectroscopies à exaltation de surface améliorée. La position spectrale de la résonance de plasmon de surface (PS) des NPs métalliques dépend principalement de la taille, de la forme, de la constante diélectrique du milieu environnant (nature des ligands et des solvants) et des distances interparticules. En effet, à cause des interactions dipolaires, le PS des NPs métalliques individuelles est modifié après assemblage ou aggrégation de ces dernières. Par conséquent, les assemblages 1D à 3D de NPs de métaux nobles fonctionnalisés ont été intensivement étudiés ces dernières décennies. En effet, les réseaux 2D de NPs métalliques nobles sont prometteurs pour miniaturiser les dispositifs photoniques basés sur les propriétés des plasmons de surface à une échelle beaucoup plus petite que celle possible actuellement. L'interaction de la lumière avec des réseaux 2D de NPs conduit à de forts champs électromagnétiques, prometteurs pour la construction de capteurs plasmoniques pour le décodage de l'information moléculaire. Les assemblages de NPs bien définis maximisent le rapport signal – bruit, ce qui permet la détection de molécule unique. Le contrôle de l'élaboration de réseaux 2D ordonnés est donc au cœur du développement de nouvelles applications pour la détection moléculaire.

Dans ce contexte, des NPs d'Au et d'Ag avec une distribution de taille étroite ont été synthétisées et ont été assemblées en réseaux 2D sur de grandes surfaces en optimisant les conditions de dépôt par la technique de Langmuir-Blodgett et la nature des ligands à la surface des NPs. Les propriétés plasmoniques de ces réseaux ont été ensuite comparées à ceux d'assemblages 3D obtenus par simple évaporation et de réseaux soumis à un traitement thermique. Des interactions fortes sont mises en évidence dans les réseaux 2D et sont confirmés par des modélisations qui montrent que seule une combinaison des modèles de Bruggman et de Maxwell Garnett permet d'ajuster les résultats expérimentaux. Des résultats

préliminaires sur des assemblages binaires sont également présentés.

AF-12-1030

Contrôle de la morphologie de matériaux hybrides GeS₂ –organique à l'aide de liquides ioniques

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1030

L. Courthéoux ¹, R. Mathiaud ¹, M. Ribes ¹, A. Pradel ¹, H. Albadri ², J. Levillain ², A.C. Gaumont ².

¹ICGM - UM2 - Montpellier (France), ²LCMT - ENSICAEN - Caen (France).

Les matériaux chalcogénures sont très largement utilisés notamment en tant que fibres optiques ou guide d'onde, comme électrolytes solides pour des batteries tout solide ou encore en tant que capteur chimique. La plupart de ces matériaux se présentent sous forme de films minces ou de matériaux massifs obtenus par des synthèses en phase solide. Néanmoins, la synthèse de matériaux chalcogénures nanostructurés et en particulier GeS₂, avec des morphologies et des propriétés de surface ajustables est un défi majeur pour de nouvelles applications de ces matériaux hautement polarisables en particulier dans les domaines de l'électrochimie, la séparation gazeuse ou encore la catalyse.

C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à la synthèse de sulfure de germanium par voie liquide de type chimie douce. L'originalité de la démarche réside également dans l'utilisation de liquides ioniques (LI) comme agents structurants. L'influence de leur nature sur la morphologie et la nanostructuration des matériaux sera étudiée afin de comprendre les interactions qui régissent la structuration.

La structure amorphe des précipités obtenus a été observée par diffraction des rayons X et cela quelque soit le LI utilisé ou non. En revanche, les études par spectroscopie Raman ont révélé deux points très importants : d'une part la nano-organisation du GeS₂ obtenu et d'autre part la persistance d'une quantité non négligeable de phase organique dans le matériau. Diverses analyses ont permis d'affirmer que cette phase organique est fortement liée à la phase inorganique GeS₂ et donc de mettre en évidence la formation d'hybrides GeS₂-organique avec environ 20% d'organique. Nous avons également pu montrer que cette phase organique correspond au cation du LI tandis que l'anion de celui-ci est éliminé lors des lavages des échantillons. De plus, la morphologie des matériaux dépend fortement de la nature du cation du LI. En effet, si des nanosphères sont obtenues lors de la synthèse sans structurant, l'ajout de LI entraîne la formation soit d'une structure en feuillet avec des cations de type imidazolium

([BMIM]) soit de microsphères avec d'autres cations qu'imidazolium. Les propriétés de conductivité de ces matériaux hybrides seront ensuite testées et comparées.

CM-12-1034

Conception de nanostructures d'oxyde de fer optimisées pour des applications biomédicales et en énergie

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1034

S. Begin, B. Pichon.

IPCMS - Strasbourg (France).

~~Les nanoparticules (NPs) d'oxyde de fer sont utilisées dans de nombreuses applications et en particulier dans le domaine biomédical et le domaine de l'énergie. Cependant, ces applications nécessitent la conception de nanostructures magnétiques spécifiques. En effet, les NPs d'oxyde de fer fonctionnalisées sont parmi les nanomatériaux les plus prometteurs pour des applications biomédicales, mais des NPs avec des diamètres élevés et une forte aimantation sont nécessaires pour la séparation magnétique, tandis que des petites NPs superparamagnétiques sont préférées pour l'imagerie. Pour l'hyperthermie, la quantité de chaleur produite par les NPs dépend fortement de leur anisotropie magnétique et leur aimantation à saturation.

Dans le domaine de l'énergie, l'élargissement du marché des batteries et les exigences toujours plus grandes en termes de cyclabilité, de coût et de performances nécessitent de développer de nouveaux matériaux d'électrodes pour répondre à ces besoins. Les oxydes de fer font partie des matériaux les plus prometteurs et connaissent actuellement un fort engouement du fait de leur coût, de leur abondance et surtout de leur aptitude à pouvoir stocker une quantité importante d'ions lithium. Ces oxydes métalliques présentent cependant deux défauts majeurs : leur tenue mécanique au cours des cyclages, mais aussi leur faible conductivité électrique. Les nanotechnologies avec le développement de nouvelles méthodes de synthèse permettent de répondre spécifiquement à ces différents cahiers des charges. Ainsi, nous avons développé, pour les applications en l'énergie, un procédé de synthèse originale (approche polyol solvothermale) permettant la production de grandes quantités de poudres et apte à produire des nanostructures d'oxyde de fer présentant une porosité élevée et une surface spécifique élevée. Le mécanisme de leur synthèse a été déterminé en faisant varier divers paramètres. Ces nanostructures combinées à des feuillets de graphène présentent des propriétés électrochimiques prometteuses. Pour les applications biomédicales, des nanoparticules de morphologie cubique et de composition cœur-coquille ont été synthétisées. L'anisotropie induite par la forme cubique et les interactions d'échange induites dans les NPs cœur-coquille s'avèrent pertinentes pour développer des nano-objets permettant de combiner imagerie par

CM-12-1052

Les milieux fluides supercritiques pour l'élaboration de nanostructures de haute qualité

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1052

C. Aymonier, S. Marre, G. Philippot, E. Ilin, C. Slostowski, B. Pinho, V. Jubéra, C. Elissalde.

ICMCB-CNRS - Pessac (France).

Les matériaux nanostructurés avancés constituent un des domaines actuels de développement de la technologie « fluides supercritiques ». Dans ce contexte, notre activité de recherche concerne l'étude de la réactivité chimique et de la germination & croissance en milieux fluides supercritiques, processus à l'origine du contrôle des caractéristiques des nanostructures élaborées. L'objet de cette présentation est de montrer comment notre approche actuelle associant thermodynamique, hydrodynamique et réactivité chimique nous permet d'élaborer des nanostructures de haute qualité.

Suite à une brève introduction sur les propriétés spécifiques des milieux fluides supercritiques, nous présenterons notre nouvelle plateforme couplant modélisation et expérimentations basées sur l'outil microfluidique supercritique pour la détermination rapide des diagrammes de phase de mélanges complexes. Avec cette approche, nous pouvons aujourd'hui adapter le milieu réactionnel sans limitation à la chimie désirée (en fonction de notre cible du point de vue matériau) ; ceci nous a ainsi permis d'explorer en pionnier la réactivité chimique et la germination & croissance dans les milieux eau/alcools supercritiques. Nous mettrons en avant les principaux intérêts de travailler dans ces milieux au travers de la synthèse de nanostructures de CeO_2 , MoNiO_4 , $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+d}$ ou encore des solutions solides $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 1$). En particulier, des études in situ WAXS au synchrotron ont permis de mettre en évidence les mécanismes de germination & croissance. Nous discuterons également les propriétés de ces matériaux dans les domaines de la catalyse et de la microélectronique.

Nous discuterons ensuite des résultats récents qui montrent que la maîtrise du couplage réactivité chimique & hydrodynamique permet d'accéder à des nanostructures uniques et de haute qualité. En effet, nous avons montré la possibilité d'élaborer des nanostructures de ZnO (4 nm) avec des propriétés optiques équivalentes voire meilleures que celles de monocristaux avec une luminescence de type excitonique. Nous avons aujourd'hui compris le mécanisme de

formation de ces nanostructures à l'origine de ces propriétés optiques uniques. La discussion sur la formation de nanostructures de ZnO de haute qualité nous amènera à introduire la nouvelle méthodologie que nous avons mise en place associant micro- et millifluidique supercritique pour développer efficacement des matériaux et leurs procédés d'élaboration.

CM-12-1053

Films minces de nanoparticules anisotropes alignées pour des applications en plasmonique

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1053

M. Pauly, H. Hu, S. Sekar, G. Decher.

Institut Charles Sadron (CNRS) - Strasbourg (France).

Il existe un intérêt croissant pour la conception de matériaux offrant de nouvelles possibilités de manipuler la lumière, en particulier en exploitant la résonance localisée des plasmons de surfaces des nanoparticules métalliques. Les assemblages de nanoparticules métalliques anisotropes ont des applications potentielles dans de nombreux domaines, comme la spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS), les polariseurs optiques ou le guidage d'onde, ainsi que pour des dispositifs opto-électroniques. Cependant, l'organisation hiérarchique et contrôlée de ces nano-objets dans des assemblages fonctionnels, et à terme dans des dispositifs, reste un défi important. La mise au point de nouvelles techniques « *bottom-up* » permettant d'assembler des nanoparticules anisotropes en assemblages 2D et 3D macroscopiques avec un contrôle à l'échelle mésoscopique de la densité, de l'orientation et de l'espacement entre les particules est donc indispensable pour envisager leur utilisation dans des dispositifs optiques ou électroniques.

Nous présenterons une nouvelle approche permettant le dépôt de nanoparticules anisotropes (nanofils et nanobâtonnets) en mono- et multicouches. Cette méthode permet d'aligner les objets sur le substrat avec un contrôle aisé de l'orientation et de la séparation entre les particules. De plus, la combinaison avec la technique couche-par-couche (*Layer-by-Layer, LbL*) permet de fabriquer des assemblages multicouches dont l'architecture et l'orientation peut être contrôlée de manière indépendante dans chaque couche. Enfin, des résultats préliminaires sur la réponse optique du film mince en fonction de la géométrie de l'assemblage seront présentés.

AF-12-1056

Comment moduler la polymérisation du DOPA?

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1056

M. Jaber ¹, J.F. Lambert ¹, M. Bouchoucha ¹, V. Valtchev ², F. Tielens ³.

¹LRS/UPMC - Ivry Sur Seine (France), ²LCS/Caen - Caen (France), ³LCMCP/UPMC - Paris (France).

La L-DOPA est un acide aminé fascinant dont la chimie des réactions d'oxydation est très complexe : la fonction catéchol s'oxyde d'abord en fonction quinone (formation de la Dopaquinone), qui se cyclise ensuite en Dopachrome (cycle indole). Ce dernier peut aussi subir une réaction de polymérisation donnant lieu à la formation de la mélanine (Figure 1).

Nous avons étudié les réactions de polymérisation de la L-DOPA en présence de zéolithes. Lorsque la polymérisation oxydante est très rapide en solution, les polymères formés (« pseudomélanine ») sont trop volumineux pour pénétrer dans le réseau microporeux des zéolithes. Cependant, en parallèle avec l'oxydation en solution, les molécules de L-DOPA non transformées peuvent être adsorbées dans le réseau microporeux. Quant au contraire la polymérisation oxydante du DOPA est limitée en solution, les monomères de DOPA adsorbés à la surface et dans les pores subissent un sort différent de celles qui sont restées en solution. La simple observation visuelle montre qu'il n'y a pas de polymérisation extensive en mélanine. L'oxydation a lieu mais s'arrête aux monomères: Dopaquinone, Dopachrome ou au stade d'un dimère spécifique du DHICA. Les transformations du DOPA dans les cavités zéolithiques peuvent être comparées avec celles qu'il subit par voie enzymatique dans les cellules. Nous avons pu montrer que la polymérisation de la L-DOPA était fortement réduite grâce au réseau microporeux de la zéolithe. Une étude théorique par DFT a aussi été effectuée et a permis de confirmer nos différentes hypothèses.

Figure 1. Une vue simplifiée des étapes d'oxydation et de polymérisation de la L-DOPA

CM-12-1071

Sélectivités d'adsorption et de polymérisation d'acides aminés sur surfaces oxydes

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1071

M. Jaber ¹, J.F. Lambert ¹, H. Bazzi ¹, G. Bolbach ², F. Costa-Torro ³.

¹LRS/UPMC - Ivry Sur Seine (France), ²IBM/UPMC - Paris (France), ³IMPC/UPMC - Paris (France).

La sélectivité d'adsorption et de polymérisation des acides aminés sur les surfaces oxydes est très intéressante. Il s'agit d'abord de savoir si les phénomènes d'adsorption peuvent sélectionner un ou plusieurs acides aminés à partir de mélanges plus ou moins complexes, mais aussi si la matrice inorganique peut induire une organisation des peptides formés lors de l'activation thermique ultérieure. Nous avons étudié les interactions de différents acides aminés avec des nanoparticules de silice poreuse et non poreuse et d'argiles dans une perspective de chimie prébiotique, en utilisant des techniques de caractérisation de la matière divisée: mesure d'isothermes d'adsorption, spectroscopie de RMN du solide, spectroscopie de masse (MALDI-TOF) après désorption, analyse thermogravimétrique, microscopie électronique et DRX.

Afin de mettre en évidence d'éventuels phénomènes de sélectivité d'adsorption et de sélectivité de polymérisation, nous avons sélectionné deux couples d'acides aminés: alanine + arginine (Ala + Arg), et acide glutamique + arginine (Glu + Arg). Sur silice amorphe (SiO₂), tous ces acides aminés s'adsorbent par des liaisons faibles (du type liaison H), et forment des liaisons peptidiques par activation à température modérée. Le système (Ala + Arg)/SiO₂ ne montre pas de sélectivité de polymérisation significative, contrairement au système (Ala + Arg)/TiO₂ étudié précédemment. Le système (Glu + Arg)/SiO₂ est plus intéressant dans la mesure où il présente des indices de préstructuration à l'état adsorbé par formation d'adduits; après activation à température modérée, il donne lieu à la formation d'oligopeptides allant jusqu'aux hexapeptides, avec une sélectivité pour la formation de peptides mixtes.

Sur montmorillonite (argile cationique), des sélectivités d'adsorption très marquées basées sur la spéciation acido-basique des acides aminés ont été observées. Lorsque nous forçons le dépôt conjoint des deux acides aminés, des réactions de condensation sont aussi obtenues, mais nettement plus lentes que sur silice.

En conséquence, des sélectivités d'adsorption et de polymérisation significative peuvent être observées dans certains systèmes acides aminés/oxydes divisés, fournissant une voie éventuelle vers l'évolution de la complexité des biopolymères.

AF-12-1076

Biocomposites à base d'argiles et de cystéine pour la dépollution

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1076

M. Jaber ¹, J.F. Lambert ¹, K. El Adraa ¹, T. Georgelin ¹, F. Tielens ².

¹LRS/UPMC - Ivry/seine (France), ²LCMCP/UPMC - Paris (France).

Des matériaux verts biodégradables à base de Montmorillonite et de cystéine ont été préparés dans le but de co-adsorber des cations de métaux lourds et des polluants émergents en combinant l'expérience et la théorie (calculs DFT). Les analyses thermiques différentielles ont permis d'estimer le pourcentage d'eau et de matière organique, informations indispensables permettant de lancer les calculs théoriques. La première étape a consisté en l'adsorption des cations de métaux lourds tels que Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} et Hg^{2+} par le composite montmorillonite-cystéine et leurs caractérisations physico-chimiques. La deuxième étape a consisté à co-adsorber le sulfadiazine dans le composite montmorillonite-cystéine-cation de métal lourd. La spectroscopie de résonance magnétique du ^{13}C nous a permis d'identifier les composites où une réaction de complexation s'est produite : En effet des décalages importants dans le déplacement chimique sont observés dans ce dernier cas. Parallèlement à cette partie expérimentale, la modélisation moléculaire nous a permis de calculer les énergies des différents complexes formés. Nous avons ainsi pu estimer le complexe le plus stable à partir des énergies obtenues. Un bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques a été obtenu. Des études de relargage à force ionique contrôlée ont été effectuées. Les résultats ont montré une bonne rétention des divers polluants en présence de cystéine.

KN-12-1080

A step-by-step elaboration of a preclinical theranostic platform from titanate nanotubes against prostate cancer

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#KN-12-1080

J. Boudon ¹, C. Mirjolet ², A. Loiseau ¹, T. Gautier ¹, J. Paris ¹, G. Créhange ², N. Millot ¹.

¹Université de Bourgogne - Laboratoire ICB UMR 6303 - Dijon (France), ²Centre Georges-François Leclerc - Dijon (France).

Titanate Nanotubes (TiONts) are obtained from hydrothermal synthesis and typically a 150-nm length, a 10-nm width and a 4-nm inner cavity are observed [1]. On the other hand the clinically well-established docetaxel molecule is already used for the treatment of prostate cancers [2] but its systemic injections lead only to 5% uptake by tumors and injectable drug doses are limited [3]. Thus effective vectorization of anti-cancer drug therapies is needed and nanomaterial-mediated strategies have been developed in recent years [3]. In this context, docetaxel-based TiONts appear as versatile nanocarriers for specific targeting, docetaxel adds a chemotherapeutic property to the enhanced radiotherapeutic effect by TiONts themselves [4]. To meet the required criteria, a particular attention was paid to the elaboration of the docetaxel-based TiONts nanohybrids in order to control the surface properties by chemical functionalization. In addition DOTA macrocycles were grafted on TiONts with a view to monitor their location by SPECT-CT after *in vivo* injection. Exhaustive physico-chemical characterizations were realized to assert the good match of the custom-engineered nanohybrid properties (TGA-MS, XPS, UV-Vis spectroscopy, HR-TEM/EDS, FTIR, ζ -potential, ¹H-NMR). Our approach brings novelty in the field and the preliminary results on the cancer cells tested will be presented as a conclusion of this presentation on an innovative TiONts-based theranostic platform.

[1] A.-L. Papa, N. Millot *et al.* *J. Phys. Chem. C* 2009, *113*, 12682-12689; J. Boudon, N. Millot *et al.* in *Nanomedicine* (Ed.: N. Ali), One Central Press, Manchester, 2014 accepted.

[2] A. Michael, K. Syrigos, H. Pandha, *Prostate Cancer Prostatic Dis* 2008, *12*, 13-16.

[3] P. Zhao, D. Astruc, *ChemMedChem* 2012, *7*, 952-972.

[4] C. Mirjolet, A.-L. Papa, G. Créhange, N. Millot *et al.*, *Radiother. Oncol.* 2013, 108, 136-142.

AF-12-1093

Photocatalytic degradation of Rhodamine B reacting with bismuth and rare earth tungstates : role of microstructure and size effect on degradation kinetics

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1093

H. Ait Ahsaine ¹, A. Taoufyq ², M. Ezahri ¹, A. Benlhachemi ¹, F. Guinneton ², J.R. Gavarri ².

¹Laboratoire Matériaux et Environnement LME, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, BP 8106, Cité Dakhla, Agadir, Maroc. - Agadir (Maroc), ²Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence, IM2NP, UMR CNRS 7334, Université du Sud Toulon-Var, BP 20132, 83957, La Garde Cedex, France. - Toulon (France).

The general objective of our studies on photocatalytic materials active in aqueous solutions is to degrade molecular pollutants present in water (Rhodamine B in our case), using the photonic activity of catalysts interacting with these pollutants. These materials have to be activated through UV or visible light irradiation, to give rise to redox reactions. Two main photocatalytic materials have been used to degrade the RhB molecules in aqueous solutions : the Bi₂WO₆ (BWO) and the NaBiO₃ phases . Photocatalytic Bi₂WO₆ phase. In the present study, we try to establish clear correlations between the microstructure and the crystallite sizes of materials based on the BWO phase synthesized in different conditions. The BWO polycrystalline materials were first prepared using a coprecipitation process followed by thermal decomposition of precursors at 300, 600 and 900°C. X-ray diffraction and Transmission Electron Microscopy analyses allowed characterizing each material in polycrystalline form. The degradation process was studied as a function of irradiation time and the experimental procedure was decomposed in two main steps : (a) irradiation of standard aqueous solutions of RhB without photocatalytic BWO phase ; (b) irradiation of solutions of RhB in presence of powders in various concentrations. To determine the degradation of RhB, a UV-visible spectrometer was used to analyze the evolution of absorption bands as a function of irradiation time. At given intervals, a small amount of suspension was taken out and filtered to remove the solid particles, and the filtrates were collected for analysis.

CM-12-1160

Influence d'un recuit protégé sur les propriétés magnétiques de nanoparticules d'oxyde de fer

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1160

I. Maurin, C. Vichery, J.P. Boilot, T. Gacoin.

CNRS - Ecole Polytechnique - Palaiseau (France).

Les nanoparticules de maghémite et de magnétite font encore aujourd'hui l'objet de nombreux travaux en vue d'applications dans le domaine biomédical comme agents de contraste en IRM, pour le traitement des cancers, la délivrance ciblée de médicaments ou l'ingénierie tissulaire. Ces oxydes sont également étudiés pour l'immobilisation de différents cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+}) ou de métalloïdes comme l'arsenic. Leurs propriétés magnétiques combinées à une forte surface spécifique en fait des candidats de choix pour la dépollution de l'eau et la gestion des effluents. La plupart de ces applications nécessitent des nanoparticules présentant une aimantation à saturation et une anisotropie magnétique optimisée. Différents protocoles ont été proposés pour préparer des particules monodisperses d'oxyde de fer, par hydrolyse dans des conditions douces ou thermolyse à partir de précurseurs organo-métalliques. Cependant, différentes propriétés magnétiques sont souvent reportées pour une même taille de particules suivant le protocole utilisé. Des résultats récents ont montré que ces différences pourraient s'expliquer par le fait que la taille des domaines magnétiques ne coïncide pas systématiquement avec les dimensions de particules. Ceci pourrait venir d'une faible cristallinité des particules liée à leur température de synthèse et/ou du mode de croissance des particules (par assemblage de germes). Dans le cas de la maghémite, une source supplémentaire de désordre peut provenir de l'étape d'oxydation.

Nous avons récemment développé une stratégie de recuit protégé afin d'améliorer la cristallinité [1] ou de modifier la composition locale [2] de nanoparticules de maghémite. Le procédé implique la dispersion de particules préformées dans une matrice de silice sol-gel, qui empêche le grossissement des particules. Nous présenterons ici une étude comparée de ces effets de recuit pour trois types de nanoparticules synthétisées (a) par coprécipitation à température ambiante, (b) en conditions hydrothermales ou (c) par décomposition d'oléate de fer. Nous chercherons notamment à corrélérer les propriétés magnétiques des particules aux défauts présents dans la structure : distribution aléatoire ou ordonnée des lacunes de fer, défauts étendus liés au processus d'oxydation ou encore désydroxylation de la surface conduisant à une augmentation de l'anisotropie magnétique.

[1] Vichery et al., J. Phys. Chem. C 116 (2012) 16311.

[2] Vichery et al., J. Phys. Chem. C 117 (2013) 19672.

CM-12-1167

Nanoparticules d' Au et d' Au-Ag: Etudes tomographiques et de leur reponse plasmonique

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1167

R. Arenal ¹, L. Henrard ², L. Roiban ³, O. Ersen ³, M. Treguer-Delapierre ⁴.

¹Laboratorio de Microscopias Avanzadas (LMA), Instituto de Nanociencia de Aragon (INA), Universidad de Zaragoza - Zaragoza (Espagne), ²Laboratoire de Physique des Solides - Universite de Namur - Namur (Belgique), ³IPCMS, CNRS-Universite de Strasbourg - Strasbourg (France), ⁴ICMCB, UPR 9048 CNRS - Pessac (France).

L'étude des propriétés optiques des nanoparticules (NP) métalliques a suscité au cours des dernières années un intérêt très grand en raison de leurs applications en photonique, en électronique ou en tant que biocapteurs. Plus précisément, ces études sont orientées fondamentalement sur le contrôle de la réponse optique de ces NP. En effet, il existe dans celles-ci des résonances plasmon de surface (SPR) qui dépendent de la forme, de la taille, de la composition et de l'environnement des NP [1,2]. Comme de nos jours tous ces paramètres sont maîtrisés via la synthèse et la mise en forme de ces objets, leurs applications sont une réalité dans tous les domaines mentionnés précédemment. Dans ce contexte, l'EELS développée dans un TEM s'est avérée une technique très puissante pour étudier la réponse des SPR grâce à la très bonne résolution spatiale dont elle bénéficie [3,4]. Nous avons donc étudié, en combinant différentes techniques TEM (tomographie électronique, EDS, imagerie STEM et EELS) et des simulations DDA, les propriétés structurales et optiques des NP d' Au et d' Au-Ag. Cela nous a permis de bien connaître d'une part, leur réponse optique de manière très précise et d'autre part, tous les paramètres (taille, morphologie, composition et environnement) dont dépend cette réponse [5], Fig. 1. Tous ces études seront présentés en profondeur dans cette contribution.

Ces études ont été financées par le projet ESTEEM2 (I3-UE, 312483).

[1] L. Novotny, B. Hecht, Principles Nano-Optics (Cambridge Univ. Press, 2006).

[2] L.M. Liz-Marzan, Langmuir (2006).

[3] J. Nelayah, et al., Nature Phys. (2007).

[4] S.J. Pennycook, P.D. Nellist, STEM: Imaging and Analysis (Springer 2011).

[5] R. Arenal, et al., submitted.

Fig. 1. (a-b) Images HAADF-STEM d'une NP Au-Ag. (c) Reconstruction en 3D de l'une de ces NP montrant leur forme bipyramidal. (d-e) Analyses EELS des SPR dans une autre de ces NP.

CM-12-1174

Selective Area Growth of Well-Ordered Epitaxial ZnO Nanowire Arrays with Controllable Polarity

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1174

E. Sarigiannidou¹, V. Consonni¹, E. Appert¹, S. Guillemain¹, A. Bocheux², F. Donatini³, I.C. Robin², J. Kioseoglou⁴, F. Robaut⁵.

¹Univ. Grenoble Alpes, LMGP, F-38000 Grenoble, France CNRS, LMGP, F-38000 Grenoble, France - Grenoble (France), ²CEA-LETI, Minatec Campus, 17 rue des Martyrs 38054 Grenoble Cedex 9, France - Grenoble (France), ³Institut Néel, CNRS-Université Joseph Fourier, 25 rue des Martyrs 38042 Grenoble, France. - Grenoble (France), ⁴Physics Department, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece - Thessaloniki (Grèce), ⁵Consortium des Moyens Technologiques Communs, Grenoble INP, 1260 rue de la Piscine 38402 Saint-Martin d'Hères, France - Grenoble (France).

Controlling the polarity of ZnO nanowires in addition to the uniformity of their structural morphology in terms of position, vertical alignment, length, diameter, and period is still a technological and fundamental challenge for real world device integration. To tackle this issue, we combine the selective area growth, on pre-patterned polar c-plane ZnO single crystals using electron-beam lithography, with the chemical bath deposition. The formation of ZnO nanowires with a highly controlled structural morphology and a high optical quality is demonstrated over large surface areas on both polar c-plane ZnO single crystals. Importantly, the polarity of ZnO nanowires can be switched from O- to Zn-polar, depending on the polarity of pre-patterned ZnO single crystals. This indicates that no fundamental limitations prevent ZnO nanowires from being O- or Zn-polar. The possibility to control the polarity of ZnO nanowires grown in solution is remarkable, further showing the strong interest in the chemical bath deposition and hydrothermal techniques. The single O- and Zn-polar ZnO NWs additionally exhibit distinctive cathodoluminescence spectra. These findings open the way to the ultimate fabrication of well-organized heterostructures made from ZnO nanowires.

AF-12-1196

Modélisation numérique de la croissance et de la conductivité électrique du silicium microcristallin hydrogéné pour des applications photovoltaïques.

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1196

P. Abboud, F. Martinez, R. Amrani, Y. Cuminal.

IES UMR 5214, Université Montpellier 2, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5 - Montpellier (France).

Les couches minces du silicium présentent de nombreux avantages dans la course à la production de modules solaires à grande échelle de par leur consommation très réduite de matière, leur faible coût de production et leur pertinence dans la technologie solaire flexible. Le silicium microcristallin hydrogéné ($\mu\text{c-Si:H}$), préparé par dépôt chimique en phase vapeur (PECVD), a suscité un intérêt croissant grâce à sa stabilité contre la dégradation induite par la lumière et sa meilleure absorption comparées à celles du silicium amorphe. La structure mixte de ce matériau constituée du silicium amorphe et de grains cristallins arrangés sous forme d'agrégats coniques ou colonnaires influe sur les mécanismes et l'anisotropie du transport électrique. Un modèle dynamique tridimensionnel de croissance du $\mu\text{c-Si:H}$ a été développé en se basant sur les processus fondamentaux : dépôt des particules, relaxation et désorption. Ce modèle reproduit les caractéristiques essentielles de la microstructure du $\mu\text{c-Si:H}$ observées expérimentalement telles que la croissance conique ou colonnaire des grains, une zone de transition amorphe nanocristalline, une rugosité de surface et une fraction cristalline qui évoluent avec l'épaisseur. Un modèle de transport électrique tridimensionnel utilisant les matériaux générés a été développé. La particule déposée correspond à la maille élémentaire du réseau. Ce modèle met en jeu des paramètres électriques correspondant au transport dans la phase amorphe, cristalline et au travers des joints de grains. Les résultats de la simulation sont comparés aux mesures de conductivité électrique montrant un excellent accord avec les résultats expérimentaux. Cette modélisation numérique, à la fois du processus de fabrication et du comportement électrique permet de contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes de transport dans ces matériaux fortement hétérogènes.

CM-12-1237

Auto-assemblage dirigé d'oxydes : étude des procédés de synthèse et compréhension des phénomènes.

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1237

M.A. Fremy, S. Villain.

villain@univ-tln.fr - La Garde (France).

Phénomène omniprésent dans la nature, l'auto-assemblage se définit comme la possibilité d'obtenir des structures organisées à partir de composants élémentaires. Ceux-ci se lient de façon spontanée, sans intervention extérieure, sous l'effet d'interactions physiques ou chimiques. Même si ces phénomènes sont mal connus, il semble que la structure finale soit encodée de sorte que les briques élémentaires s'assemblent pour la fabriquer.

Dans le domaine des matériaux, l'auto-assemblage est un domaine en plein essor : bien contrôlé, il permettrait à l'avenir de conférer à des matériaux des propriétés ne pouvant être obtenues pour le massif. L'auto-assemblage est aussi une des voies explorées pour fabriquer des nano-dispositifs (approche « bottom up »). Si elle est moins onéreuse et moins limitée en résolution que l'approche « top down », elle reste pour le moment moins reproductible, notamment parce que la compréhension des phénomènes intervenant dans cet auto-assemblage est encore trop limitée.

Dans ce travail, nous étudions le phénomène d'auto-assemblage d'un oxyde, pour lequel nous avons obtenu des résultats très intéressants : en effet, nos briques élémentaires, de fines écailles rectangulaires, s'assemblent spontanément sous forme de pyramides creuses à base carrée, ou d'octaèdres. Ces écailles ont une forme proche de celles qui composent les ailes des *Morphidae*, mais sont bien plus petites : quelques nm d'épaisseur, dizaines de nm de largeur et centaines de nm de longueur.

Nous proposons ici un mécanisme de réaction et de structuration, via les phénomènes physico-chimiques qui, dans la solution, prédisposent notre précurseur à s'organiser sous cette forme. Nous montrons également comment moduler, par des variations des paramètres de contrôle de la synthèse, les propriétés de cet assemblage : taille, forme des briques élémentaires, forme de la structure finale.

AF-12-1240

Influence de la nature des polymères sur la microstructure de nanocomposites à base de montmorillonite

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1240

D. Kpogbémabou ¹, F. Gridi-Bennadji ¹, L.C. Hoang ², S. Ghilardi ², A. Jacquet ², A. Smith ¹, C. Peyratout ¹.

¹GEMH-ENSCI - Limoges (France), ²Lafarge Centre de Recherche - Saint Quentin Fallavier (France).

Du fait de son pouvoir d'expansion en présence d'eau, le phyllosilicate montmorillonite est un excellent candidat pour l'obtention de nano composites minéral/organique texturés. Toutefois, la structure finale du composite dépend du polymère organique utilisé. Ce travail vise à étudier l'influence de deux polysaccharides présentant des fonctionnalités différentes, la carboxyméthylcellulose (CMC) ou le chitosane (Ch), sur la structure finale des composites à base de montmorillonite. La structure des composites obtenus sera comparée avec celle d'un composite montmorillonite / hexamétaphosphate de sodium. Les techniques de caractérisation utilisées sont des mesures rhéologiques, des analyses thermo-gravimétriques, la diffraction des rayons X sur poudre et la microscopie électronique à balayage. Des mesures mécaniques (contrainte à la rupture en flexion 3 point) conduites sur des films obtenus à partir de ces nanocomposites complètent ces caractérisations.

Les résultats indiquent que la structure des films et que la microstructure des composites dépend de la nature du polymère utilisé. La grande organisation (et donc la contrainte à la rupture élevée des films de montmorillonite/ hexamétaphosphate de sodium) proviennent d'un mécanisme d'exfoliation des plaquettes de phyllosilicates, suivi par l'obtention d'une structure en couche obtenue par sédimentation, alors que l'addition des polysaccharides conduit à l'agrégation des plaquettes de phyllosilicates entre elles. Dans le cas des polysaccharides, deux mécanismes : l'adsorption surfacique et l'intercalation, sont en compétition.

KN-12-1265

Hexagonalisation des nanotubes d'imogolite

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#KN-12-1265

M.S. Amara ¹, S. Rouzière ¹, E. Paineau ¹, A. Thill ², P. Launois ¹.

¹Laboratoire de Physique des Solides, UMR CNRS 8502, Université Paris-Sud - Bat. 510, 91405 Orsay Cedex (France), ²Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire, UMR CNRS 3299, CEA Saclay - 91191 Gif-Sur-Yvette (France).

Les imogolites sont des nanotubes d'aluminosilicate ou d'aluminogermanate, hydrophiles, dont on peut de plus faire varier leurs propriétés de surface en fonctionnalisant leurs cavités internes ou externes. Ces nanotubes présentent des applications potentielles pour la chimie séparative, le stockage moléculaire, la nanofluidique et la catalyse [1]. D'autre part, des études de dynamique moléculaire montrent que les nanotubes d'imogolite sont facilement déformables ce qui induirait de fortes modifications de leurs propriétés [2].

Nous démontrons dans ce travail le rôle majeur des interactions entre tubes sur la forme des nanotubes d'imogolite. En solution, les nanotubes d'aluminogermanate [3] possède une section circulaire dont les diamètres interne et externe, déterminés par des mesures de diffusion par rayons X, sont respectivement 13.8 et 20.3 Å . Le séchage par évaporation conduit à la formation d'une poudre de nanotubes assemblés en larges fagots disposés sur un réseau hexagonal bidimensionnel. Une analyse structurale détaillée et originale par diffusion X nous a permis de déterminer précisément la forme de ces nanotubes qui n'est plus circulaire mais hexagonale [4]. La forme hexagonale des nanotubes devrait fortement modifier les propriétés chimiques et physiques par rapport à celles des nanotubes cylindriques.

[1] Suzuki M. et Inukai K. (2010); *Synthesis and Applications of Imogolite Nanotubes*, p 159-167, in *Inorganic and Metallic Nanotubular Materials* (Tsuyosho Kijima Ed.), *Topics in Applied Physics* 117, Springer.

[2] Tamura K. et Kawamura, K (2010); *J. Phys. Chem. B*, 106, 271-278; Creton B. et al. (2008); *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 4879-4888.

[3] Maillet P. et al. (2010); *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 1208-1209.

[4] Amara M.S., Rouzière S., Paineau E., Bacia-Verloop M., Thill A. et Launois P. (2014); *J. Phys. Chem. C*, 2014. DOI: 10.1021/jp5029678.

CM-12-1277

Elaboration de matériaux nanoporeux “cliquables” présentant des fonctions de surface réactives

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1277

B. Le Droumaguet, D. Grande.

**Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS-Université Paris-Est, 2,
rue Henri Dunant, 94320 - Thiais (France).**

Les matériaux poreux organiques présentent des propriétés uniques qui les distinguent de leurs analogues inorganiques, telles que des propriétés mécaniques modulables, une fonctionnalisation aisée, une meilleure compatibilité vis-à-vis de molécules (bio)organiques et surtout un plus faible coût de production. Des voies originales d'accès à des polymères nanoporeux à morphologie contrôlée ont récemment été développées en utilisant des architectures macromoléculaires à dégradabilité contrôlée. A cet égard, les copolymères à blocs constituent des précurseurs nanostructurés très intéressants dans la mesure où ils permettent (i) de faire varier le type de morphologie poreuse désirée et (ii) d'obtenir une grande variété de fonctions chimiques à la surface des pores [1,2]. Cependant, la fonctionnalisation de surface de tels matériaux n'a pas encore été pleinement développée à ce jour.

Dans ce contexte, notre travail vise à l'élaboration de structures macromoléculaires nanoporeuses fonctionnalisables via une approche directe et polyvalente fondée sur la synthèse de copolymères diblocs semi-dégradables de type polystyrène-bloc-poly(D,L-lactide) (PS-b-PLA) à jonction fonctionnalisée entre les deux blocs.

Plus spécifiquement, cette méthodologie nécessite la synthèse préalable d'un amorceur hétérodifonctionnel contenant un groupement disulfure central, associé à deux mécanismes distincts de polymérisation contrôlée : l'ATRP du styrène pour produire le bloc de PS, suivie de polymérisation par ouverture de cycle du D,L-lactide pour générer le bloc de PLA. Après orientation macroscopique des copolymères précurseurs sous contraintes mécaniques et dégradation réductrice de la rotule disulfure, sont obtenus des matériaux nanoporeux ordonnés dont la surface des pores est décorée de fonctions thiol. Grâce à une étape de post-fonctionnalisation par chimie “click” via addition thiol-ène, divers synthons chimiques ont pu être greffés à la surface des nanocanaux. Cette approche tout à fait originale ouvre la voie à la conception de nouveaux nanoréacteurs fonctionnalisables pour des applications dans le domaine de la catalyse supportée ou de la nanofiltration sélective.

[1] D. Grande, J. Penelle, P. Davidson, I. Beurroies, R. Denoyel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *140*, 34-39.

[2] R. Majdoub, T. Antoun, B. Le Droumaguet, M. Benzina, D. Grande, *React. Funct. Polym.* **2012**, *72*, 495-502.

AF-12-1292

Etude rhéologique et microstructurale des nanocomposites hybrides à base de Diglycidyl éther de bisphénol A chargée.

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1292

M. Hammadi, N. Benferrah, H. Dokari.

université M'Hamed Bougara - Boumerdes (Algérie).

Etude rhéologique et microstructurale des nanocomposites hybrides à base de Diglycidyl éther de bisphénol A chargée.

Mohamed Hammadi, Nassima Benferrah, Hadjila Dokari

Université de Boumerdes, Faculté des sciences 35000 Boumerdes, Algérie

Mohamedhammadi35@yahoo.fr

Résumé :

Ce travail consiste à synthétiser des matrices hybrides. Dans l'industrie polymères, la recherche d'un liant moins coûteux en utilisant des déchets industriels et des ressources naturelles est devenue une préoccupation majeure pour palier au déficit dans la fabrication de la résine époxy. Cependant malgré les avantages techniques, économiques et écologiques rapportés par l'utilisation des matrices hybrides, ces derniers restent associés à des inconvénients. Il est donc nécessaire de savoir si des résines à plusieurs composants ont des effets synergiques de façon à ce que leurs ingrédients arrivent à compenser leurs faiblesses mutuelles.

L'objectif consiste en l'étude de l'influence sur la microstructure, les propriétés rhéologiques et mécaniques d'ajouts minéraux finement broyés à des matrices élaborées suivant différentes

combinaisons. Six concentrations massiques et deux granulométries sont étudiées. Ceci permettra de sélectionner les formulations optimales pour les résines binaires et les couples optimaux pour les résines ternaires, les plus performantes, aussi bien du point de vue rhéologique que du point de vue résistance mécanique.

Keywords : Nano-charges, résine époxy, matrices hybrides, microstructure, rhéologie, module de Young.

Correspondant : Pr Hammadi Mohamed

AF-12-1298

Analyse de la vibration libre d'un nanotube de carbone mono couche type zigzag par le modèle non local Timoshenko sous l'effet thermique.

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1298

B. Tayeb ¹, Z. Mohamed ¹, D. Tahar Hassaine ¹, T. Abdelouahed ², A.B. El Abbas ².

¹Univ Tiaret, Fac. Sciences appliquées, Algérie - Tiaret (Algérie), ²Laboratoire des Matériaux et Hydrologie, Université de Sidi Bel Abbés - Sidi Bel Abbés (Algérie).

Actuellement, les nanotubes de carbone font partie des nanomatériaux. Ces nano objets possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et électroniques. Ses propriétés, lui rend un matériau de choix.

Sur la base de la théorie thermo élastique nonlocal on a développé le modèle élastique nonlocal de la poutre Timoshenko pour analyser la vibration libre d'un nanotube de carbone monocouche type zigzag (SWCNT) sous l'effet thermique. Le module de Young et le module de cisaillement du nanotube type zigzag sont développés par l'utilisation de l'énergie équivalente. Les résultats obtenus indiquent clairement la dépendance de la fréquence de la vibration avec la variation de la température et la chiralité du nanotube de carbone type zigzag (SWCNT).

L'effet du paramètre non-local (e_0a), le rapport (L/d) et le nombre de mode (N) sous la variation de la température sont analysés et discutés. Cette recherche sera utilisée comme référence pour l'application et l'utilisation du nanotube de carbone type zigzag.

AF-12-1325

L'effet de la chiralité sur la charge critique de flambement des nanotubes de carbone monocouche.

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1325

M. Zidour ¹, A. Tounsi ², L. Hadji ¹, T. Bensattalah ¹.

¹Univ Tiaret, Fac. Sciences appliquées, - Tiaret (Algérie), ²Université de Sidi Bel Abbés, BP 89 Cité Ben M'hidi, 22000 - Sidi Bel Abbés (Algérie).

Les recherches en nanosciences et en nanotechnologies regroupent beaucoup de domaines scientifiques, bon nombre desquels sont consacrés à une nouvelle gamme de matériaux : les nanomatériaux.

Sur la base de la théorie élastique non local on a développé le modèle élastique non local de la poutre Timoshenko pour analyser la charge critique de flambement d'un nanotube de carbone monocouche (SWCNT) de type armchair, zigzag et chiral. Dans le présent travail, le module de Young du nanotube (SWCNT) est calculé par la simulation de la dynamique moléculaire (MD). Les résultats obtenus indiquent clairement la dépendance de la charge critique de flambement avec la chiralité du nanotube.

L'effet du paramètre non-local (e_0a), le rapport (L/d) et le nombre de mode (N) sur la charge critique de flambement sont analysés et discutés. Cette recherche sera importante pour l'application et l'utilisation du nanotube de carbone dans les nanomatériaux.

CM-12-1334

Membrane nano-organisée à partir de micelles de copolymères tribloc ABA

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1334

S. Nehache, M. Semsarilar, A. Deratani, D. Quémener.

Institut Européen des Membranes. Université Montpellier 2 - Montpellier (France).

Membranes are experiencing a global popularity because of their multiple applications, especially in the fields of water purification, health, and the production and storage of energy. ^[1] A porous membrane is designed to control the passage of components. It is of crucial importance for the production of drinking water and wastewater treatment. In the past few years, the use of block copolymers has allowed the development of membrane presenting novel types of structures and thus allowing new ways of filtration. ^[2] In 2012, our team developed membranes consisting of triblock copolymer micelles (poly (styrene-co-acrylonitrile)-b-poly (ethylene oxide)-b-poly (styrene-co-acrylonitrile) (PSAN-PEO-PSAN)) arranged in 3D and interconnected by dynamic copolymer bridges. While the interstitial space between the spherical micelles enabled the membrane for separating objects, their compressible nature and dynamic bridges interconnecting them demonstrated a self-healing ability. ^[3]

Here, we present a nano-organized membrane prepared following the same principle. ^[3] The use of a different functional copolymer allows the preparation of membrane with a novel behavior. This triblock copolymer, PS-PSS-PS (poly (styrene)-b-poly (styrene sulfonate)-b-poly (styrene)), was synthesized by Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT). The interaction between the micelles and their cohesion were studied. Furthermore, the effect of the negatively charged sulfonate groups on the filtration properties was investigated.

^[1] P. Aptel- *Filtration membranaire (OI, NF, UF)- Application en traitement des eaux.* [j2794]. *Traité Génie des Procédés (2006)*. ^[2] D. Quémener, A. Deratani, *Macromolecules*, **2010**, 43, 5060. ^[3] P. Tyagi, D. Quémener, *Angewandte Chemie-International*, **2012**, 51, 7166.

AF-12-1350

Synthesis and characterization of Fe_{100-x}Ni_x nanoparticles obtained by high-energy ball milling

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1350

A. Djekoun.

Laboratoire LM2S. Université d'Annaba - Annaba (Algérie).

Synthesis and characterization of Fe_{100-x}Ni_x nanoparticles obtained by high-energy ball milling

A. Djekoun¹, N. Boudinar¹, A. Chebli¹, A. Otmani², Bouzabata¹, J. M. Greneche³

¹ Laboratoire de Magnétisme et de Spectroscopie des Solides, Faculté des Sciences, Université Badji Mokhtar, B.P 12, 23000 Annaba, Algérie

² Laboratoire de Physico-chimie des Surfaces et Interfaces Université du 20 Août 1955, Bp 26 (21000) Skikda Algérie

³ Institut des Molécules et Matériaux du Mans, UMR CNRS 6283, Université du Maine, Faculté des sciences 72085 Le Mans Cedex 9, France

Abstract

In recent years, nanocrystalline materials have been the subject of scientific interest because of their attractive properties often superior to those of conventional polycrystalline materials. A number of synthesis techniques have been developed to produce these novel materials such as mechanical alloying. During the last years the mechanical alloying technique has been found to very effective in producing powders with interesting properties. By this means it is possible to synthesize alloys or composite materials with highly dispersed components far away from thermal equilibrium state like amorphous or nanocrystalline materials. In most cases mechanical alloying leads to material transformation of the crystalline structure by solid state reactions. The interaction between milling balls and powder particles can be characterized by process like cold-welding, plastic deformation and further fragmentation of particles.

The Fe–Ni alloy system boasts excellent soft magnetic properties and in this work the mechanical alloying of FeNi alloys from elemental powders was studied. Structure and phase composition as well as hyperfine magnetic structure of mechanically alloyed (MA) $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ compositions ($x = 22, 26, 30$ at%) were investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry and Mössbauer spectroscopy. It is observed a gradual formation of mixture of phases as gamma-fcc a-bcc (with a nanoscale grain size). The diffraction patterns were fitted using the Maud program. The procedure combines Rietveld and Fourier transform to describe broadened Bragg peaks, allowing thus the lattice parameter, the grain size, and proportions of the different phases to be estimated. Mössbauer spectra analysis has shown the presence of magnetic bcc-phase and paramagnetic g-phase (i.e.taenite), not detected by X-ray diffraction for $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ system. The concentration ranges of existence of single-phase solid solutions for samples prepared by MA technique were extended comparing with the equilibrium alloys.

AF-12-1407

Une étude XMCD deux précurseurs moléculaires d'analogues photomagnétiques du bleu de Prusse aux seuils L_{2,3} du Fer : observation d'un moment magnétique d'orbite élevé

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1407

S. Fatima ¹, D. Mitcov ², M.A. Arrio ¹, A. Juhin ¹, O. Bunau ¹, V. Schuler ¹, C. Mathonière ², R. Clérac ³, E. Otero ⁴, P. Ohresser ⁴, C. Cartier Dit Moulin ⁵, P. Sainctavit ¹.

¹IMPMC, CNRS UMR 7590 - Paris (France), ²ICMCB, CNRS UPR 9048 - Bordeaux (France), ³CRPP, CNRS UPR 8641 - Bordeaux (France), ⁴Synchrotron SOLEIL - Saint-Aubin (France), ⁵IPCM, CNRS UMR 7201 - Paris (France).

Le photomagnétisme des analogues du bleu de Prusse FeCo est un phénomène complexe. Afin de développer des nano-aimants moléculaires possédants des propriétés photomagnétiques spécifiques, il faut étudier les propriétés électroniques et magnétiques des précurseurs correspondants. Ces précurseurs sont les blocs de construction des aimants moléculaires. Nous présentons nos résultats obtenus sur deux précurseurs portant Fe (fig. 1) de deux analogues FeCo photomagnétiques du bleu de Prusse, un de forme cubique, l'autre de forme carrée.

Nous avons réalisé des mesures en spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) et en dichroïsme magnétique circulaire à rayons X (XMCD) aux seuils L_{2,3} du fer sur la ligne de lumière DEIMOS à SOLEIL. Les mesures de XAS et XMCD apportent un grand nombre d'informations pouvant être reliées aux moments magnétiques de spin et d'orbite. Une interprétation détaillée des données XAS et XMCD collectées est réalisée grâce aux calculs issus de la théorie des multiplets (LFM). Nous avons ainsi pu déterminer pour les deux précurseurs, un moment magnétique orbital des ions Fe^{III} élevé, équivalent à 1.24μ_B, plus important que le moment magnétique de spin de 0.98μ_B. La valeur exceptionnellement grande du moment magnétique d'orbite, s'avère être un paramètre crucial dans le couplage des propriétés magnétiques du fer avec sa structure cristalline. Cet aspect joue certainement un

rôle majeur dans le transfert de charge thermo-induit observé dans l'analogue de bleu de Prusse associé.

Fig. 1 : Structure des complexes anioniques de deux précurseurs $(\text{NEt}_4)[(\text{pzTp})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3]$ (à gauche) et $(\text{NEt}_4)[(\text{Tp}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3]$ (à droite). Les atomes de fer sont représentés en rouge, les atomes de carbone en noir, les atomes d'azote en bleu et ceux de bore en gris. Les contre-ions et les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés par soucis de clarté.

AF-12-1413

Caractérisation et étude électrochimique d'alliage nanostructure Fe-Co-Al élaboré par mécanosynthèse

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1413

A. Haddad ¹, S. Brickchaouche ², D. Miroud ².

¹centre de recherche en soudage et controle - Cheraga (Algérie), ²Faculté de Génie Mécanique et Génie de Procédés, U.S.T.H.B - Alger (Algérie).

Les propriétés d'un matériau sont fonction de ses éléments constitutifs, mais aussi de sa structure à l'échelle micro- et nano-métrique. Si la taille du cristal diminue, la taille des domaines diminue et la structure des domaines peut changer. Tout changement dans la structure du matériau engendre des modifications du comportement magnétique (Fe-Co) tel que le champ coercitif qui est fonction de la taille grains. Ce comportement reste il valable et a le même comportement à l'échelle nanostructure?

L'addition d'élément non magnétique au Fe-Co entraîne, par la diminution de la résistivité électrique, l'obtention d'alliages de bonnes propriétés électriques et magnétiques ; ce qui n'était pas possible dans le cas des matériaux microcristallins classiques. L'ajout d'Aluminium a, de plus, un effet de protection anticorrosion pour ces matériaux naturellement très corrosifs.

Une série d'échantillons a été élaborée par mécanosynthèse (le broyage à haute énergie), l'obtention d'un matériau bien défini nécessite le contrôle d'un certain nombre de paramètres du broyage et aussi le bon conditionnement du matériau pour sa caractérisation.

La caractérisation des poudres nanostructurées fait appel à différentes techniques (la diffraction des rayons X, la microscopie à balayage électronique, la mesure magnétique a base et a haute fréquence ...) dont le choix repose tout d'abord sur leur faisabilité, leur sensibilité et leur complémentarité.

Une caractéristique importante des matériaux a été observée lors de l'utilisation des différentes techniques de caractérisation, c'est la variabilité des réponses obtenues selon la technique appliquée d'où la nécessité de cerner correctement le domaine et de préciser les conditions d'application de chaque matériau nanostructuré.

CM-12-1436

Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de revêtements semi-conducteurs nanostructurés de type n et p pour la détection d'hydrocarbures lourds

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1436

M. Arab Pour Yazdi ¹, J.B. Sanchez ², E. Monsifrot ³, P. Briois ¹, F. Berger ², A. Billard ¹.

¹IRTES-LERMPS, UTBM, Site de Montbéliard, - Belfort (France), ²Institut chrono-environnement, UMR CNRS 6249, Université de Franche Comté, 16 Route de Gray, - Besançon (France), ³SARL DEPHIS, 75 Ave. Oehmichen, Bat. Q, - Etupes (France).

Résumé

Les hydrocarbures sont largement utilisés comme combustible et comme matière première pour la fabrication industrielle de nombreux produits organiques. Ils sont classés dans la catégorie des matériaux inflammables avec une faible limite d'explosivité. Ils sont également considérés comme gaz polluants et le contrôle de leur émission dans l'environnement est réglementé dans de nombreux pays. Par conséquent, une surveillance continue de leur concentration dans l'atmosphère est essentielle et il existe un intérêt considérable pour développer des capteurs fiables et à faible coût avec une réponse rapide pour la détection d'hydrocarbures divers.

Au cours de ces dernières années, un intérêt considérable a été porté à l'étude des oxydes semi-conducteurs pour des applications de capteurs de gaz. L'oxyde de zinc (ZnO), un semi-conducteur de type-n, et les pérovskites à base de cobaltite de lanthane (LaCoO₃), des semi-conducteurs de type-p, ont attiré l'intérêt de nombreux scientifiques.

La performance des couches actives dans les capteurs de gaz est fortement liée à leur surface spécifique. L'objectif de cette étude est de développer des capteurs d'hydrocarbures lourds par un procédé de dépôt physique en phase vapeur. Des revêtements d'oxyde de zinc et de cobaltite de lanthane doublement substituée (La_{1-x-y}Sr_xAg_yCoO_{3-α}) avec différentes morphologies (nano-arbres, dense et nano-fils) ont été élaborés. Après une brève description

des dispositifs expérimentaux et des conditions de synthèse des différentes couches, nous présentons les résultats de la caractérisation des revêtements en relation avec leurs paramètres de dépôt. Enfin, les performances de ces revêtements comme détecteurs de dodécane ($C_{12}H_{26}$) seront discutées en fonction de la concentration de dodécane et de la température de la surface sensible du capteur en vue d'une comparaison de ces performances.

CM-12-1477

Etude par microscopie électronique in-situ de la diffusion des nanoparticules d'oxyde de fer sur des nanostructures carbonées

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1477

S. Moldovan ¹, K. Dembele ¹, O. Ersen ¹, W. Baaziz ², C. Pham-Huu ².

¹IPCMS CNRS - Strasbourg (France), ²ICPEES CNRS - Strasbourg (France).

Le développement de nouveaux matériaux constitués des nanoparticules déposées sur un support nanostructuré est en plein essor, en raison de leurs propriétés originales d'intérêt dans diverses applications : en catalyse, nano-magnétisme etc. Ces propriétés sont induites par la taille et la forme des particules, ainsi que par leur dispersion et interaction avec le support. L'utilisation des nanostructures carbonées comme support est très attractive en raison de leurs propriétés physico-chimiques, en particulier leur stabilité dans des conditions extrêmes de température. Concernant les nanoparticules qui sont généralement responsables de nouvelles propriétés, un système très étudié est celui à base d'oxyde de fer, en partie grâce à la diversité des phases possibles. Leurs propriétés dépendent de la taille des particules, du degré d'oxydation et de l'interaction avec le support. Pour quantifier cette interaction, une possibilité est de réaliser des études de diffusion par le suivi in-situ à haute température dans un microscope électronique. Des nanoparticules d'oxyde de fer (taille 5 nm) sont déposées sur différents substrats en carbone : carbone amorphe, nanotubes, nanofibres et graphène multifeuillets. Pour chaque échantillon, les caractéristiques géométriques des nanoparticules (taille, forme et position sur le support) ont été suivies jusqu'à 700°C (Figure). Leur analyse nous a permis de déterminer le type de mécanisme de diffusion et certains paramètres typiques du processus de diffusion, comme la longueur caractéristique et les directions préférentielles, en fonction de la topographie du substrat. La comparaison entre les résultats obtenus sur différents types de substrat nous a fourni des premières informations sur l'énergie d'interaction entre les particules d'oxyde de fer et les différents types de carbone, à comparer par la suite avec des modélisations.

CM-12-1554

Croissance de nanofils de silicium par pulvérisation cathodique DC magnétron

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1554

M. Kechouane ¹, I. Lachebi ¹, T. Mohammed-Brahim ², T. Hadjersi ³.

¹Laboratoire de Physique des Matériaux, Equipe « Couches Mincees et Semiconducteurs », Faculté de physique, USTHB, BP 32, El Alia 16111 Bab-Ezzouar - Alger (Algérie), ²IETR, Université de Rennes I, Bâtiment 11B, 263 AV. Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex - Rennes (France), ³CRTSE, 2 Bd F. Fanon BP 140 Alger-7 merveilles 16200 Alger - Alger (Algérie).

Le silicium est un matériau sur lequel la quasi-totalité de l'électronique actuelle est basée mais dont les propriétés optiques sont relativement médiocres. La formation de nanostructures de silicium sous forme de réseaux poreux ou de nano-cristaux permet d'obtenir des propriétés d'émission dans le visible particulièrement intéressantes pour leurs applications à l'optoélectronique. Le silicium sous forme de nano-fils peut être utilisé dans de nombreux domaines en raison de ses propriétés spécifiques et de son important rapport surface/volume. Leur structure unidimensionnelle induit des propriétés structurales et électriques particulières. La synthèse de nanofils peut être réalisée de deux manières :

- approche "Top-down", en sélectionnant les zones de matière à éliminer (procédé de lithographie et d'attaque chimique/plasma),
- approche "Bottom-Up", en localisant l'apport de matière afin de créer les nanofils (mécanisme de croissance catalysée).

Parmi les techniques bottom-up, la technique VLS (vapeur-liquide-solide) est sans doute la plus utilisée pour réaliser la synthèse de nanofils. C'est une méthode de croissance qui rend possible la synthèse de nanofils de matériaux semiconducteurs d'une qualité remarquable. La réalisation des nanofils de silicium par pulvérisation cathodique est très peu utilisée. De ce fait, la littérature est peu fournie en articles sur le sujet.

L'objectif de ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation de nanostructures, plus particulièrement la synthèse des nano-fils de silicium par pulvérisation cathodique DC assistée d'un magnétron. Des couches d'or de différentes épaisseurs (2 et 5 nm) sont déposées sur des substrats de verre corning et silicium par évaporation thermique et par canon à électrons. Ces couches sont recuites sous vide à 450°C pendant 30 minutes. Lors de ce traitement thermique, le film solide du métal passe à l'état liquide en formant de petites gouttelettes sur le substrat qui serviront comme catalyseur à la croissance des nano-fils de Silicium.

L'étude de la structure, de la microstructure et des propriétés optiques fera appel à un large panel de techniques expérimentales de caractérisation (diffraction des RX, microscopie

électronique à balayage (MEB), microscope à force atomique (AFM), photoluminescence et spectroscopie Raman).

CM-12-1557

Comprendre la structuration des charges au sein de matrices liquides par des mesures électriques et diélectriques

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1557

M. Badard ¹, L. Flandin ¹, A. Combessis ², A. Allais ².

¹LEPMI - Le Bourget-Du-Lac (France), ²Nexans - Lyon (France).

Afin de satisfaire une demande industrielle de plus en plus forte, de nombreux matériaux ont été conçus et améliorés au cours du vingtième siècle. Parmi ceux-ci, les composites offrent des possibilités de synthèse quasi infinies en raison d'une large gamme de matrices et de charges.

L'utilisation de charges carbonées, notamment les nanotubes de carbone, permet une augmentation significative de la conduction des matériaux dans lesquels elles sont incluses. Ces propriétés ne dépendent pas seulement du taux de charge mais surtout de leur arrangement au sein de la matrice. La compréhension des phénomènes qui régissent l'organisation des nanotubes est nécessaire afin de contrôler et ainsi optimiser les propriétés de ces matériaux.

L'objectif de ces travaux est de comprendre les différents mécanismes de structuration de charges au sein de matrices polymères. La présence de réseaux percolants est ainsi déterminée par une étude des propriétés électriques du composite. L'originalité de ces travaux réside dans l'utilisation de matrices liquides au lieu de matrices solides, les charges présentent une meilleure mobilité et les procédés de mise en oeuvre sont bien plus rapides et moins contraignants.

Les travaux ont été ainsi réalisés sur des huiles de silicone chargées en NanoTubes de Carbone (NTC). La nature liquide des matériaux nous a permis d'étudier une importante quantité de taux de charge par simple dilution du composite. Les propriétés électriques ont été mesurées avec un spectromètre diélectrique en fonction du temps pour chaque taux de charge.

Les seuils de percolation ainsi déterminés sont très faibles (de l'ordre de 0.02% massique) comparés aux valeurs obtenues habituellement pour des polymères solides. Les mesures électriques au cours du temps révèlent une auto-organisation des NTC en fonction du temps : pour des matériaux faiblement chargés et initialement isolants, nous observons la

formation d'un réseau percolant de tubes qui se traduit par une agmentation de plusieurs ordres de grandeur de la conductivité.

AF-12-1594

Effet de la durée de broyage à très haute énergie sur la structure et les propriétés thermiques de la Clinoptilolite

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1594

T.D. Stavraka ¹, O. Bouchenafa ², R. Hamzaoui ², A. Bennabi ², N. Hytiris ³.

¹Université Paris-Est,IRC-ESTP,Glasgow Caledonian University - Paris (France),

²Université Paris-Est,IRC-ESTP - Paris (France), ³Glasgow Caledonia University - Glasgow (Royaume-uni).

Le traitement des sédiments utilisant la technique de Solidification/Stabilisation est très répandu en France. L'objet de cette technique est la décontamination de sédiments pollués par l'addition des différents liants comme de la chaux et des zéolithes. Les zéolithes sont des minéraux microporeux de la famille des aluminosilicates et elles sont utilisées dans une multitude d'applications grâce à leurs propriétés. En effet, leur forte charge négative, leur capacité d'échange cationique très élevée et leur grande surface spécifique, fonction de leur taille, leur confèrent un fort pouvoir d'adsorption.

Le présent travail consiste à étudier l'influence des conditions de broyage d'un broyeur planétaire sur la structure et les propriétés thermiques d'une zéolithe naturelle, la clinoptilolite. Pour cela, un broyage de la clinoptilolite a été effectué avec différentes durées de broyage (1h, 3h, 6h et 9h) pour diminuer la taille des particules constitutive. Des essais physico-chimiques et thermiques ont également été effectués tels que, la détermination de la surface spécifique et la distribution des pores (méthode BET), la diffraction des rayons X, la spectroscopie IR, la Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'Analyse thermogravimétrique (ATG).

AF-12-1624

Structural and hyperfine study of the Fe₂O₃/Mg nanocomposite

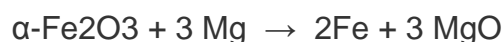
12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1624

B. Bouzabata, N. Boutabia, A. Djekoun, S. Allag.

Université Badji Mokhtar de Annaba - Annaba (Algérie).

In this study, the structural and local Fe environment changes during mechanochemical alloyed Fe₂O₃/Mg powders have been investigated. Mechanochemical alloying was performed in a Fritsch P7 planetary ball mill using hardened steel balls and vials. The starting materials were elemental powders of hematite (α -Fe₂O₃) and magnesium (Mg) enclosed in the vial under argon atmosphere. Milling process was carried during varying times up to 30h , a velocity of 250 rpm and a ratio of ball to powder weight set to 16:1 . The deformation process of the powders are expected to induce at low temperature the chemical reaction:



The milled powders were characterized by X-rays diffraction (XRD) and Mössbauer spectrometry (MS).

The solid state reaction between α -Fe₂O₃ and Mg starts rapidly. Milling for 1 hour leads to the formation of two bcc-Fe structures (substituted bcc-Fe1 and pure bcc-Fe2), magnesium oxide MgO , and the ulvöspinel MgFe₂O₄ phase , with a very weak concentration of a remained hematite from the initial mixture. For higher milling times , it is seen a large increase of the concentration of the MgFe₂O₄ nanophase that can be due to the induced chemical reaction between the Fe and MgO phases and the formation of a magnetite phase obtained from the probable oxidation of Fe . At 30 h, the final ratio is about 17% for the substituted and pure Fe phase , 28% for the MgO phase , 43 % for the ulvospinel alloy and about 10% of magnetite . The decreasing of the grain sizes in the two bcc-Fe structures and MgO phase attains at 30h the mean values of 37 nm (bcc-Fe1), 15 nm (bcc-Fe2) and 16 nm respectively.

Mössbauer spectra of the milled powders show the presence of four components: two central paramagnetic doublets ascribed to the ulvöspinel MgFe₂O₄ and magnetite nanophases

both in a superparamagnetic state and two ferromagnetic sextets . Mean values of the hyperfine magnetic field and isomer shift indicate the influence of the substituted Mg atoms in the first and next coordination shells of the Fe site.

CM-12-1635

REVETEMENTS HYBRIDES O/I A BASE DE POLYESTERS HYPERBRANCHES

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1635

J.F. Gerard, A. Houel, A. Charlot, J. Galy.

IMP UMR 5223 CNRS - Villeurbanne (France).

Des matériaux hybrides organiques-inorganiques ont été synthétisés par voie sol-gel en considérant la co-condensation du tétraéthoxysilane avec des polyesters hyperbranchés. L'influence de la masse molaire des polyesters hyperbranchés ainsi que le rapport entre polyester et précurseur alcoxysilane ont été étudiés en s'intéressant notamment aux mécanismes de condensation par RMN ^{29}Si . Les matériaux hybrides O/I élaborés sont analysés en combinant analyse des solubilités, calcination des condensats, analyse des morphologies par diffusion des rayons X (SAXS) et spectroscopie mécanique dynamique. Il est montré une forte compatibilité entre la phase inorganique générée et la phase polymère liée à la l'architecture moléculaire du polyester hyperbranché avec une structure sphérique et la présence de nombreux groupements hydroxyle. Aussi, une morphologie faite d'un continuum inorganique est générée même si une faible fraction d'alcoxysilane est impliquée. Ces matériaux hybrides O/I possèdent alors une très bonne stabilité thermique mais aussi une haute température de transition vitreuse et un module de conservation restant très élevé à hautes températures. Ainsi, de tels matériaux peuvent trouver leur application pour des revêtements soumis à des expositions aux hautes températures et à des sollicitations mécaniques de surface aigues comme aux rayures.

CM-12-1666

Nanoparticules hybrides à transition de spin

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1666

C. Chaneac.

UPMC-CNRS - Paris (France).

Nanoparticules hybrides à transition de spin

Benoit FLEURY^a, Aurélie Paquirissamy^{a,b}, Alexander RUYACK^{a,b}, Rodrigue LESCOUEZE^{Ca}, Corinne CHANEAC^b.

^aSorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, CNRS, UMR 8232, Institut Parisien de Chimie Moléculaire, F-75005, Paris, France

^bSorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, CNRS, Collège de France, UMR 7574, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, F-75005, Paris, France

L'électronique moléculaire reste une longue quête vers l'électronique à l'échelle nanométrique et l'informatique quantique. Dans le domaine du stockage de données, les bits d'information doivent être réduits à l'échelle nanométrique afin d'accéder à des capacités toujours plus élevées. Dans ce contexte, une série de commutateurs moléculaires ont été développées à partir de complexes présentant des états redox ou des états de spin commutables. Parmi ces exemples, les composés à transition de spin sont de bons candidats dans les dispositifs de stockage de l'information. Néanmoins, les composés moléculaires à transition de spin sont assez difficiles à manipuler et à intégrer dans des dispositifs sans en altérer ou modifier leur propriété.

C'est dans ce contexte que nous avons réalisé la synthèse de nanoparticules hybrides à transition de spin (TS). Elles sont constituées d'un noyau de silice sur lequel des complexes de coordination à TS du Fe(II) ont été édifiés. La fonctionnalisation est décrite en trois étapes impliquant la silanisation de la surface des colloïdes de silice, l'ancrage de ligands bis (1-méthylimidazolyle) et enfin la coordination du fer(II). Cette procédure étape par étape permet une parfaite maîtrise des architectures moléculaires construites à la surface des nanoparticules avec un taux de couverture des complexes à TS optimisé. Les propriétés magnétiques des nanostructures hybrides révèlent une transition de spin abrupte proche de la température

ambiante, ce qui démontre que ces nouveaux matériaux peuvent également être utilisés comme unités de mémoire.

AF-12-1668

Local coordination of silicon in silicene sheets

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1668

D. Beato-Medina, E. Salomon, G. Le Lay, T. Angot.

Aix-Marseille Université, CNRS, PIIM UMR 7345 - Marseille (France).

The synthesis of silicene, the silicon equivalent of graphene, can be achieved by thermal evaporation of silicon on a Ag(111) surface. At monolayer completion, several phases are observed, of which the most stable exhibits a (4x4) reconstruction with respect to the bare Ag(111). This phase, which has been intensively studied, consists in a puckered layer of Si atoms with a honey-comb arrangement, as described by the model proposed by P. Vogt et al. as well as R. Arafune et al.[1,2]. While this model clearly matches the "flower pattern" observed by STM, as recently confirmed in Reflection High Energy Positron Diffraction [3], the geometrical environment of the different Si atoms remains to be further precised, at least from an experimental point of view. To this end, we performed X-ray photoelectron diffraction (XPD) in order to determine the local coordination of each type of Si atoms at the silicene/Ag(111) interface. The experimental results are compared to simulations performed within the framework of multiple scattering theories using the Electron Diffraction for Atomic Cluster (EDAC) code.

[1] P. Vogt et al., Phys. Rev. B 108 (2012) 155501

[2] R. Arafune et al., Surf. Sci. 608 (2012) 297

[3] Y. Fukuya et al., Phys. Rev. B 88, 205413 (2013)

CM-12-1677

Synthèse de monolithes et de microparticules nanocomposites silice/maghémite et silice/ferrite de cobalt par méthode sol-gel assistée par champ magnétique

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1677

N. Daffé, S. Abramson, V. Dupuis, S. Neveu.

PHENIX-UPMC - Paris (France).

Les matériaux composites magnétiques sont souvent constitués par des nanoparticules magnétiques qui se répartissent de manière isotrope dans une matrice polymère se présentant sous forme d'un monolithe, d'un film ou de microsphères. Toutefois la préparation de matériaux magnétiques avec une nanostructure et une mise en forme plus élaborée présente un intérêt croissant.¹ Une méthode élégante permettant de préparer ces architectures complexes consiste à utiliser un champ magnétique durant la synthèse du matériau.² Dans ce travail nous présentons la préparation par sol-gel sous champ magnétique de silices contenant des nanoparticules de maghémite ou de ferrite de cobalt. Les matériaux obtenus peuvent se présenter sous forme de monolithes ou de microparticules selon les conditions opératoires (dépôt du sol dans un moule en téflon ou ajout du sol dans une huile afin de former une émulsion inverse). Nous montrons que si les nanoparticules possèdent une énergie d'anisotropie magnétique suffisante, elles s'autoorganisent sous forme de chaînes s'orientant dans la direction du champ magnétique à l'intérieur de la matrice de silice. La forme des microparticules est également influencée par la présence du champ, celui-ci pouvant conduire à des microellipsoïdes au lieu de microsphères (voir images MEB de la figure). La structure originale de ces matériaux a un effet sur leurs propriétés physicochimiques. Pour les monolithes, l'utilisation d'un champ magnétique durant la synthèse permet d'augmenter de manière appréciable leur aimantation rémanente. Pour les microparticules, les échantillons synthétisés sous champ possèdent un moment magnétique permanent élevé qui influence leur comportement colloïdal dans l'eau. Ces matériaux pourraient finalement être utilisés dans des dispositifs magnéto-optiques.

¹ S. Behrens, Nanoscale 2011, 3, 877

² E. M. Furst et al., Langmuir 1998, 14, 7334

AF-12-1767

Etude Microstructurale des poudres nanostructurées (Fe₆₅Co₃₅)_{100-x}Al_x obtenues par mécanosynthèse

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1767

Z. Boutaghou ¹, A. Haddad ¹, D. Miroud ².

¹Welding and NDT Research Centre (CSC) - Chéraga, Alger (Algérie), ²Laboratoire des Sciences et de Génie des Matériaux, Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés –USTHB - Bab Ezzouar, Alger (Algérie).

Résumé

Les matériaux nanostructurés présentent des propriétés magnétique, physique et mécanique exceptionnelles par rapport aux matériaux massifs [1-3]. Ces propriétés résultent à la fois de la réduction de la taille des cristallites à l'échelle du nanomètre et de la densité accrue des défauts où jusqu'à 50% des atomes sont situés dans les joints de grains [1].

L'intérêt porté au système Fe₆₅Co₃₅ est lié au fait que ce dernier a un moment magnétique moyen, une température de curie et un champ magnétique hyperfin maximum [4,5].

Notre travail a pour objectif de voir l'effet de l'ajout de l'Al sur le système Fe₆₅Co₃₅. Nous avons élaboré une série de poudres nanostructurées (Fe₆₅Co₃₅)_{100-x}Al_x (x = 0, 10, 30, 40, 50, 60 et 70) par mécanosynthèse à partir de poudres élémentaires de grande pureté en Fe, Co et Al, dans un broyeur planétaire à haute énergie (Retsch PM 400), après 36 h de broyage. Des variations morphologiques et microstructurales sont observées par le microscope électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X (DRX). Nous avons aussi effectué des mesures de la résistivité. L'addition de l'Al semble favoriser la formation d'une phase intermétallique Al₅Co₂.

Références bibliographiques

[1] S. Alleg, S. Kartout, M. Ibrir, S. Azzaza, N.E. Fenineche, J.J. Suñol, "Magnetic, structural and thermal properties of the Finemet-type powders prepared by mechanical alloying", Journal of Physics and Chemistry of Solids 74, 2013, 550–557.

[2] A. Haddad, M. Zergoug, M. Azzaz, A. Tafat and S. Bergheul, "Monitoring of metal powder by eddy current", Int. J. Microstructure and Materials Properties Vol. 5, No. 1, 2010.

[3] S. Alleg, S. Azzaza, R. Bensalem, J.J. Suñol, S. Khene, G. Fillion, "Magnetic and structural studies of mechanically alloyed $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{62}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ powder mixtures", *Journal of Alloys and Compounds* 482, 2009, pp. 86–89.

[4] A.V. Trifu, E. Doroltia, A.F. Takacs, I. Chicinas, O. Isnard, V. Pop, "Magnetic and structural properties of $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ alloys obtained by melting, high-energy milling and heat treatment", *Materials Science and Engineering B* 178, 2013, 1352– 1355.

[5] M. DelshadChermahinia, H. Shokrollahi, "Milling and subsequent thermal annealing effects on the microstructural and magnetic properties of nanostructured $\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10}$ and $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ powders", *Journal of Alloys and Compounds* 480, 2009, 161–166.

01774

Caractérisation, par de nouvelles techniques basées sur le rayonnement synchrotron, de nanomatériaux utilisables en oncologie

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

J. Avila, M.C. Asensio.

Synchrotron SOLEIL - Gif-Sur-Yvette (France).

Le cancer est une cause majeure de décès dans le monde dont l'incidence n'a cessé de croître depuis 1980. Plus de 90 % des décès liés au cancer sont déterminés par l'expansion des cellules malignes aux organes vitaux appelées métastases. En oncologie actuelle, le traitement local, c'est-à-dire celui de la tumeur maligne dans sa niche, est dominé par deux grandes approches que sont la chirurgie et la radiothérapie, cependant la nanotechnologie.

En particulier, les nanoparticules suscitent un fort intérêt dans le domaine médical. C'est le cas en particulier des nanoparticules magnétiques. Dans le corps humain, les plus petits capillaires ont un diamètre de 6-10 nm. Les particules réparties dans le sang doivent être nettement plus petites que 5 nm. Les nanoparticules peuvent être utilisées pour délivrer des médicaments, des protéines, des vaccins, etc. Ces médicaments peuvent être formulés pour l'administration ciblée vers le cerveau, les parois des artères, les poumons, le foie, la rate, et d'autres organes.

Composées d'un cœur enrobé d'une enveloppe protectrice résistante au milieu biologique, ces particules sont particulièrement biocompatibles. D'une taille de quelques dizaines de nanomètres, elles sont capables d'identifier des cibles spécifiques et se fixer sélectivement sur des cellules malades. Une fois cette mission d'ancrage réussie, les nanoparticules métalliques magnétiques manifestent leurs propriétés thérapeutiques : par exemple la détection ultrasensible par l'imagerie moléculaire du volume tumoral, le traitement par hyperthermie magnétique, ou la livraison de médicament pilotée par une augmentation de température.

En conséquent, il existe un besoin pour un outil non destructif de sonder non seulement la forme des nanomatériaux (traditionnel microscopes), mais aussi de leurs propriétés structurales et électroniques. La ligne ANTARES est une ligne de lumière de radiation de synchrotron dédié à la caractérisation morphologique et électronique des nanomatériaux. Elle combine efficacement les techniques basiques de radiation de synchrotron avec une approche microscopique, à l'aide de l'absorption de Rayon X ou la photoémission pour générer des images nécessaires pour visualiser les nanoparticules dans les milieux biologiques. Cette innovatrice station expérimentale est particulièrement appropriée pour la détermination des propriétés électroniques et l'identification chimique des spécimens mésoscopiques.

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

13

Procédés d'assemblage

Inclut les 9^{es} Journées

Nationales du Soudage

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^e Journée Nationales du Soudage

00012

Renforcement en flexion des poutres rectangulaire en béton armé par collage externe des plaques en matériaux composites

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^e Journée Nationales du Soudage

T. Hassaine Daouadji ¹, R. Benferhat ², H. Lazreg ².

¹Université Ibn Khaldoun - Tiaret (Algérie), ²Université Hassiba Benbouali de chlef - Tiaret (Algérie).

La technique de renforcement et/ou de réparation des ouvrages en béton armé par collage de matériaux composites est utilisée avec succès. Dans cette optique, nous nous proposons d'apporter une contribution à l'analyse du comportement des poutres en béton armé renforcées en flexion par collage de plaque en matériaux composites. Dans ce contexte, une étude analytique portant sur l'évaluation du gain en résistance des poutres en béton armé renforcées par matériaux composites ainsi que les paramètres influençant le comportement en rigidité et de contribuer à l'amélioration des règles de dimensionnement des poutres en béton armé réparées en flexion par composites. L'ensemble des résultats a mis clairement en évidence l'influence du composite en particulier sur la capacité portante des poutres qui peut être augmentée et peut contribuer à la réparation rapide et efficace des structures, comme elle peut aussi rendre aux éléments porteurs leur résistance, leur rigidité et leur portance.

CM-13-30

.MODELISATION DU SOUDAGE TIG ROBOTISE EN MODE DYNAMIQUE 4D

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9è Journée Nationales du Soudage

#CM-13-30

T. Trantien.

Institut de Soudure Industrie - Villepinte (France).

~~La maturité industrielle du système de vision laser a permis de repousser les tolérances de la géométrie du joint (ex : jeu et dénivellation) en soudage MAG robotisé auto-adaptatif : les paramètres de soudage sont corrigés en temps réel pour absorber les défauts d'accostage mesurés par le capteur de vision, y compris dans des conditions extrêmes de préparation du joint, et manuellement impossible à souder du fait de nombreux paramètres à jouer au même moment. C'est ainsi que l'Institut de Soudure (IS) a développé une 1ère application industrielle en mode dynamique 3D en soudage MAG auto-adaptatif destinée à la fabrication des aimants du grand collisionneur de hadrons (LHC) à Genève. Des travaux ont permis de relever le défi du modèle auto-adaptatif 4D en soudage TIG robotisé, assurant un aspect contrôlé et une pénétration totale de la soudure sur des pièces de production en aéronautique de grande dimension. Les modèles dynamiques de soudage comme par exemple $I(A) = f(e_1, e_2, \alpha)$, l'épaisseur e_1 et e_2 varient donc indistinctement de chaque côté du joint bout à bout, α étant la position variable de la trajectoire du joint. Cette réussite technique est le fruit du logiciel de modélisation conçu et développé par l'IS, dédié au soudage.~~

CM-13-31

Assemblage bimétallique hétérogène pour ultra vide

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9è Journée Nationales du Soudage

#CM-13-31

A. Lozach.

SOMINEX - Bayeux (France).

Sominex a développé sur les deux dernières années un procédé de fabrication permettant de produire une bride bimétallique associant un alliage d'aluminium (série 5000 ou 6000) et un acier inoxydable (316L). Cette bride de type bride à couteau (CF100) est destinée à l'ultravide. Sa partie extérieure est réalisée en acier inoxydable et sa partie intérieure en alliage d'aluminium. . La partie extérieure est destinée à recevoir le couteau destiné à garantir l'étanchéité des brides entre elles et la partie intérieure permet d'effectuer un raccordement pas soudeure sur une chambre à vide en aluminium. Un exemple de chambre à vide simple constituée de 2 brides et d'un tube est joint en fichier image. Cette chambre à été testée positivement à l'ultravide sur un banc d'étuvage.

Le procédé employé pour assembler les deux matériaux est double :

- une première liaison mécanique par filetage entre les deux matériaux, permettant d'obtenir une résistance mécanique importante
- une deuxième liaison par soudure par friction malaxage par transparence, permettant d'obtenir une étanchéité parfaite entre les deux matériaux.

Cette dernière technologie de soudure est innovante dans ce cadre de jonction de deux matériaux hétérogènes très difficilement soudables par voie liquide. Elle vient en concurrence directe de la seule forme d'assemblage existante actuellement pour ce produit : La soudure par explosion.

Sominex a déposé un brevet pour cette innovation et continue de travailler pour améliorer ce type d'assemblages hétérogènes afin de pouvoir les effectuer uniquement avec une solution simple ou hybride employant la soudure par friction malaxage ou par friction.

Nous pensons que ce procédé est employable pour d'autres couples de matériaux non soudables entre eux, et qu'à terme il est possible d'obtenir des résistances mécaniques plus importantes et cela pour des applications diversifiées.

CM-13-35

Soudabilité de l'acier S460ML : Cas du soudage hybride Laser-MAG

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée Nationales du Soudage

#CM-13-35

F. Chaussé ¹, P. Paillard ², E. Bertrand ², M. Carin ³, G. Rückert ⁴.

¹IRT Jules Verne - Bouguenais (France), ²IMN Jean Rouxel - Nantes (France), ³UBS - Lorient (France), ⁴DCNS Research - Lorient (France).

L'allègement et l'amélioration des performances des structures navales développent de plus en plus l'intérêt des industriels pour les aciers à Haute Limite d'Élasticité dits « HLE ». Parmi ces aciers, les grades dits thermomécaniques, comme l'acier S460ML, acquièrent leurs propriétés mécaniques par laminage thermomécanique qui conduit à un affinage de la taille des grains. Ils ont la particularité d'être pauvres en carbone et en éléments d'alliages ce qui leur offre une bonne soudabilité. Les nuances ML ont également pour caractéristique de conserver une bonne résilience à basse température (supérieure à 16 J/cm² à -50°C). Cependant, lors des opérations de soudage, le cycle thermique subi provoque un abattement de propriétés mécaniques du matériau dans la Zone Affectée Thermiquement (ZAT) par grossissement de grains. Un procédé de soudage à forte densité d'énergie minimisant la taille de la ZAT est donc à privilégier pour l'assemblage des aciers HLE. C'est le cas du soudage hybride Laser-MAG (Metal Active Gas).

Le soudage hybride est devenu commercialement compétitif depuis une dizaine d'année et connaît un succès grandissant dans l'industrie navale où le soudage de pièces épaisses et les grandes longueurs de soudure permettent de rendre le procédé compétitif par rapport aux procédés conventionnels. Le nombre important de paramètres à maîtriser reste encore un frein à la diffusion de cette technologie, cependant un véritable effort de recherche et développement est actuellement en cours à travers le monde pour en assurer un transfert efficace du milieu académique vers l'industrie.

À ce jour, aucune publication n'a porté sur la soudabilité de l'acier S460ML par procédé hybride Laser-MAG. Nos travaux ont donc deux objectifs principaux : l'étude métallurgique du comportement de l'acier S460ML après soudage par le procédé hybride Laser-MAG en comparaison avec des procédés de soudage plus conventionnels (TIG, MAG, Laser). Nous confrontons également nos résultats expérimentaux à des simulations numériques de soudage hybride.

CM-13-75

Simulation numérique d'essais de qualification de produit d'apport de revêtement de plaques tubulaires

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée Nationales du Soudage

#CM-13-75

F. Gommez ¹, V. Villaret ², V. Robin ¹.

¹AREVA NP - Lyon (France), ²AREVA NP - Chalon Sur Saône (France).

Lors de la qualification de produit d'apport de plaque tubulaire de générateur de vapeur, le code RCC-M permet d'effectuer des lignes de refusion circulaires sur la surface du revêtement ou des soudures circulaires avec tube pour qualifier le comportement du revêtement lors du soudage.

Les analyses métallurgiques réalisées sur ces deux configurations d'essai mettent en évidence des différences de résultats pour un même produit d'apport. En effet, des indications de type fissuration à chaud apparaissent sur les lignes de fusion uniquement. L'hypothèse avancée porte sur l'influence de la configuration géométrique sur l'apparition de ces défauts.

La configuration "ligne de fusion" n'est pas assez représentative de la fabrication et la configuration "soudure avec tube" est couteuse et longue à mettre en œuvre. Il est donc envisagé de tester une nouvelle configuration de soudage: soudure circulaire sur une plaque avec alésage sans tube.

L'étude présentée dans cet article a pour but de confirmer l'hypothèse émise et de valider cette nouvelle configuration vis-à-vis de sa représentativité d'une soudure avec tube.

Les travaux ont été réalisés par simulation numérique du soudage, qui permet de comparer efficacement ces différentes configurations et d'aider à la compréhension des phénomènes pouvant conduire à l'apparition d'indications de type fissuration à chaud. Il est en effet possible de suivre les évolutions temporelles et spatiales de différentes grandeurs physiques: contraintes, déformation plastique et température et de discriminer une configuration de soudage ou une zone particulière par rapport à une autre.

La comparaison des différentes configurations étudiées est réalisée sur la zone courante du soudage. Dans un premier temps, un calcul tridimensionnel transitoire non linéaire thermo métallurgique avec déplacement pas à pas d'une source de chaleur équivalente est réalisé.

Ensuite, un calcul thermo-mécanique est réalisé sur un modèle axisymétrique afin de réduire le temps de calcul.

L'évanouissement de l'arc de soudage est ensuite simulé afin de comparer les résultats numériques obtenus en zone courante et dans la zone de l'évanouissement, mais aussi d'étudier l'impact des paramètres gérant l'évanouissement d'arc en vue de leur optimisation. Pour cette phase, des calculs tridimensionnels sont utilisés.

Les résultats ont permis de mieux appréhender les phénomènes observés et d'envisager une optimisation des essais.

CM-13-87

Robotisation du FSW - Evolution des efforts lors de la réalisation de soudures non linéaires par friction malaxage (FSW)

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^e Journée Nationales du Soudage

#CM-13-87

A. Ben Attar ¹, L. Langlois ², S. Zimmer Chevret ², N. Jemal ², G. Abba ³, R. Bigot ².

¹Institut de Soudure - Goin (France), ²Arts et Métiers Paristech - Metz Cedex 03 (France), ³ENIM - Metz (France).

L'utilisation de robots poly-articulés rend possible le soudage FSW de pièces de formes complexes. Cependant, les robots se déformant sous l'action des efforts exercés sur l'outil par les pièces à souder, la consigne de positionnement angulaire par rapport à la surface des pièces et le positionnement de l'outil par rapport au plan de joint ne sont pas respectés. La combinaison de ces défauts de positionnement se retrouve lors du soudage de pièces de formes complexes et peut conduire à des défauts dans les soudures voire à l'impossibilité de réaliser des liaisons soudées. L'objectif des travaux de recherche décrits ici est de compenser, par leur lois de commande, les déformations des robots générées lors du soudage. L'étude présentée porte sur la validité de l'extrapolation des efforts mesurés pour une soudure circulaire.

Le rayon de courbure de la ligne de joint et la position du côté avance par rapport au centre de l'arc de cercle soudé ont été identifiés comme étant les paramètres principaux pour l'étude. Les essais réalisés avec une trajectoire circulaire fermée ont montré que l'influence du rayon de courbure de la trajectoire sur les efforts de soudage est faible. Les résultats issus des essais à trajectoire circulaire ouverte présentent une différence substantielle de la valeur de l'effort transverse entre un même arc parcouru avec deux positions différentes du côté avance (l'effort transverse étant plus important lorsqu'on place le côté avance de la soudure à l'extérieur de la courbure).

Finalement, la morphologie de la pièce influe sur l'amplitude des efforts de soudage. Le modèle établi devra donc prendre en compte les aspects tridimensionnels de la géométrie des pièces à souder afin de permettre la correction de la trajectoire pour l'assemblage FSW robotisé de pièces complexes.

CM-13-92

Caractérisation de joints de brasures intermétalliques Cu-Sn, formés en phase liquide transitoire (TLPB) : brasage intermétallique à basse température pour des applications à haute température.

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^e Journée Nationales du Soudage

#CM-13-92

E. Feuillet ¹, J.L. Diot ², R. De Langlade ², Y. Lu ³, J.F. Silvain ¹.

¹Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-CNRS) - Pessac (France), ²Novapack SAS - Saint-Egrève (France), ³Department of Electrical Engineering, University of Nebraska-Lincoln - Lincoln (États-unis).

Le brasage en phase liquide transitoire est un procédé d'assemblage par diffusion, alternatif aux brasures hautes températures. Cette technique est très attractive car elle permet la réalisation, à bas coûts, de joints intermétalliques ayant d'excellentes propriétés thermiques et mécaniques.

Le procédé repose sur l'utilisation d'un système binaire, composé de deux métaux ayant des points de fusion différents : un métal d'apport à bas point de fusion (par exemple Sn), déposé entre deux substrats à haut point de fusion (par exemple Cu). Le métal d'apport est déposé sous forme de couche-mince par pulvérisation. Dans des conditions adaptées (faible température 260°C et pression 3 MPa), l'interdiffusion des deux métaux permet la formation d'un composé intermétallique aux interfaces substrats/métal-d'apport. L'objectif est de transformer entièrement le joint en intermétallique qui possède une température de fusion (676°C pour Cu₃Sn) plus élevée que la température d'élaboration (260°C).

Des joints intermétalliques de 2µm d'épaisseur ont été développés afin de réduire la durée d'assemblage ainsi que la résistance thermique du joint. Une faible épaisseur est également bénéfique pour la tenue mécanique des joints. Les paramètres d'assemblage (température, temps, pression) ont été optimisés afin de former un joint composé d'une seule phase intermétallique stable à microstructure contrôlée (cf. Fig. 1).

La structure et la composition chimique des différentes phases intermétalliques ont été analysées respectivement par Microscopie Electronique et Spectroscopie d'Electrons Auger. La

tenue mécanique des joints a été analysée par des essais mécaniques en cisaillement. Enfin, les contraintes thermomécaniques, engendrées lors du report, ont été simulées par éléments finis. Pour cela, les propriétés mécaniques des joints intermétalliques ont été déterminées par Nano-Indentation.

CM-13-107

Simulation numérique thermomécanique du soudage tandem Laser-MIG d'un acier Superduplex de 20 mm d'épaisseur

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée Nationales du Soudage

#CM-13-107

A. Mathieu, I. Tomashchuk.

Laboratoire ICB, UMR 6303 - Le Creusot (France).

Les travaux présentés concernent les procédés d'assemblage et rentrent dans le thème de la prédiction des déformations et des contraintes. L'assemblage est celui de deux plaques d'acier de 20 mm d'épaisseur en UR 2507Cu par le procédé combiné Laser-MIG. Le faisceau laser est focalisé en avant, par rapport au sens de soudage, de l'arc électrique MIG. Une distance de 20 mm sépare le point d'impact du faisceau laser de l'extrémité du « stick-out » dans le but d'éviter tout effet synergique entre les deux sources. Afin de prédire les déformations résiduelles, une simulation numérique, en 3D et en mode instationnaire, a été développée sur COMSOL. Une source volumique de chaleur a été identifiée au moyen de mesures par thermocouples de type K, implantées à l'intérieur de la pièce. L'extrémité du thermocouple est positionnée de telle manière à « voir » arriver les deux bains de soudage. La source équivalente se compose de 3 sources. La première source, de type GOLDAK, représente le bain MIG. La seconde source représente le faisceau laser pénétrant, il s'agit d'un cylindre à section elliptique. La troisième est une source surfacique qui représente l'énergie rayonnée par l'arc et interceptée par la pièce. Pour la simulation, un comportement mécanique élasto-plastique avec écrouissage isotrope a été défini. Un couplage faible entre la thermique et la mécanique est obtenu grâce à l'introduction d'un coefficient de dilation linéaire dépendant de la température. Les résultats montrent que les retraits angulaires et longitudinaux peuvent être obtenus numériquement avec les hypothèses simplificatrices employées. Ces résultats sont comparés aux déplacements mesurés par la méthode de corrélation d'image. Les contraintes résiduelles sont déterminées par la méthode du trou, réalisé en milieu d'assemblage à une distance de 5 mm de la ligne de fusion et sur une profondeur d'environ 2 mm.

CM-13-113

Modélisation 3D thermohydraulique du procédé de soudage A-TIG

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée Nationales du Soudage

#CM-13-113

A. Benoit ¹, M. Carin ², P. Paillard ³, F. Christien ³, G. Rückert ⁴.

¹IRT Jules Verne, chemin du Chaffault - Bouguenais (France), ²Univ. Bretagne Sud, EA 4250, LIMATB - Lorient (France), ³Institut des Matériaux Jean Rouxel, rue Christian Pauc - Nantes (France), ⁴DCNS Research, CESMAN - Indret (France).

Le procédé de soudage à l'arc Tungsten Inert Gas (TIG) est largement répandu dans l'industrie pour sa simplicité, sa polyvalence et la qualité des soudures obtenues. Il souffre cependant d'une faible productivité puisque la pénétration maximale atteignable est d'environ 3 mm pour les aciers. Afin d'accroître ses capacités, une évolution nommée Activated TIG (A-TIG) a été développée. Cette technique utilise des composés tensio-actifs pour inverser les courants de convection du bain fondu et ainsi changer sa forme et accroître sa pénétration. Si le procédé A-TIG est connu depuis les années 1960, l'étude des phénomènes activant est plus récente et la compréhension des mécanismes physiques sous-jacents est encore incomplète.

Cette étude cherche à déterminer les contributions des phénomènes physiques intervenant dans les mouvements du bain de fusion. Un modèle multiphysique sous COMSOL Multiphysics® a été développé incluant la mécanique des fluides, l'électromagnétisme et les transferts de chaleur au sein de l'anode. L'accent est porté sur les forces de Marangoni (thermocapillaires) et de Lorentz. Des essais TIG, A-TIG, Laser et A-Laser ont été effectués pour dissocier les forces de Marangoni et de Lorentz, calibrer les sources thermiques, électriques et le coefficient thermocapillaire et enfin valider les simulations numériques. Pour ce faire, ils ont été instrumentés (caméra rapide, infra-rouge et mesure de courant) et les cordons ont été analysés via des macrographies

L'étape de calibration a été effectuée sur une configuration 2D axisymétrique (source statique). La littérature fait d'ailleurs état essentiellement de modèles 2D statiques. Ces modèles simples sont éloignés des applications rencontrées dans l'industrie. Aussi, un modèle 3D dynamique a été mis en œuvre afin de simuler une opération de soudage.

KN-13-139

Procédés de soudage MIG-MAG avancés : principes et applications

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^e Journée Nationales du Soudage

#KN-13-139

F. Scandella ¹, L. Jubin ².

¹Institut de Soudure - Yutz (France), ²CETIM - Nantes (France).

Le procédé de soudage MIG-MAG a fait l'objet de nombreuses évolutions ces dix dernières années avec d'une part des variantes à faible énergie ou à forte pénétration ou encore le développement de procédés hybrides tels que le procédé plasma/MIG-MAG. Chaque constructeur propose des solutions spécifiques, généralement basées sur l'utilisation d'onduleurs, qui offrent un contrôle très précis des formes d'ondes (tension et intensité), ainsi que leur synchronisation.

Ainsi, certains procédés de soudage MIG-MAG à faible énergie permettent de souder des pièces très fines (à partir de 0,6 mm). Les vitesses de soudage peuvent dans certains cas atteindre 5 m/min. Des variantes MIG-MAG à forte pénétration ont également été développées récemment, dans le but d'augmenter la productivité : réduction de l'angle d'ouverture des chanfreins, de la quantité de produits d'apport et du temps de soudage. Les déformations des assemblages peuvent être sensiblement réduites et dans certains cas, l'usinage d'un chanfrein n'est plus nécessaire. Des assemblages MAG bout à bout sur bords droits peuvent être obtenus en une seule passe jusqu'à une épaisseur de 15 mm. De nombreux procédés de soudage hybrides ont également été développés dans le but de réaliser des gains en termes de soudabilité opératoire et métallurgique. Outre les procédés hybrides comprenant un faisceau laser, de multiples combinaisons sont possibles en associant des procédés de soudage à l'arc. Par exemple, deux technologies de soudage hybride plasma/MIG-MAG sont commercialisées, l'une coaxiale, l'autre tandem. Une pré-évaluation des deux technologies a été réalisée en 2011 à l'initiative des membres de la Commission Interprofessionnelle Soudage de la Fédération des Industries Mécaniques. Les technologies plasma / MIG-MAG présentent plusieurs avantages : augmentation de la productivité (vitesse de soudage plus élevée, soudage monopasse jusqu'à 10 mm d'épaisseur), généralement un très bel aspect visuel des cordons de soudure et suivant la technologie, il est possible de ne pas utiliser de latte support. Les limites de ces procédés sont - comme pour tous les procédés hybrides - liées à leur complexité: il y a beaucoup de paramètres de soudage à gérer et la mise au point des modes opératoires de soudage est plus longue.

CM-13-151

Simulation numérique du soudage par résistance en bout pour limiter la modification de la structure d'un acier ODS en cours de soudage

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^e Journée Nationales du Soudage

#CM-13-151

B. Le Gloannec ¹, O. Doyen ¹, A. Poulon-Quintin ², C. Pouvreau ³.

¹CEA - Saclay (France), ²ICMCB - Pessac (France), ³LIMATB - Lorient (France).

Les Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au sodium (RNR-Na) constituent en France un des concepts les plus avancés pour les réacteurs de quatrième génération. Des alliages ODS (Oxide Dispersion Strengthened) sont identifiés comme des matériaux candidats pour la réalisation du gainage combustible. Leurs propriétés mécaniques à haute température sont assurées par une dispersion d'oxydes nanométriques qui peut être modifiée sous l'effet de la température et/ou des contraintes mécaniques, notamment présentes en cours de soudage.

Le procédé préconisé est le soudage par résistance. Les caractérisations métallographiques des pièces soudées permettent de localiser les zones où la microstructure est modifiée tout en visualisant la morphologie de la pièce déformée. Afin de mieux comprendre les phénomènes en cours du soudage, une simulation numérique du procédé est développée à l'aide du logiciel MARC. Cette simulation électro-thermo-mécanique prend notamment en compte la grande déformation des pièces ainsi que le contact à l'interface initiale. Les essais effectués sont simulés numériquement dans le but d'évaluer localement les variations de température et de déformation dans les zones spécifiques de la pièce soudée (zone affectée thermiquement et zone affectée thermo-mécaniquement).

CM-13-207

Soudage par friction rotative de tubes en alliages de Titane et de Nickel pour application aéronautique

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée Nationales du Soudage

#CM-13-207

P. Paillard ¹, E. Bertrand ¹, P. Romilly ².

¹Institut des Matériaux Jean Rouxel UMR 6502 - Nantes (France), ²ACB - Nantes (France).

Le soudage par friction rotative permet le soudage rapide en phase solide sans préparation préliminaire importante. Des essais de soudage par friction rotative sur des éprouvettes de grandes dimensions ont été réalisés sur des pièces cylindriques en Ti-6Al-4V ainsi qu'en Inconel 718 à l'aide d'une machine de soudage par friction à entraînement direct.

Durant le soudage, les assemblages ont été caractérisés thermiquement par thermographie infrarouge rapide (figure 1), permettant ainsi d'évaluer la température maximale à laquelle une zone est soumise ainsi que la durée de refroidissement.

Les macrostructures et microstructure résultantes du soudage ont été étudiées.

Les résultats montrent que les propriétés mécaniques (figure 2) du Ti-6Al-4V changent peu en zone affectée thermiquement (ZAT) ainsi qu'en zone affectée thermomécaniquement (ZATM). Le flash engendré lors du soudage présente une forme particulière qui sera expliquée.

Le soudage de l'Inconel 718 s'avère plus difficile avec une chute plus importante des propriétés mécaniques en ZAT, posant la question d'un traitement thermique après soudage.

Les changements métallurgiques ayant lieu lors de l'opération de soudage seront expliqués en regard des températures atteintes par le matériau.

CM-13-249

La compréhension de la formation des assemblages titane-aluminium réalisés par faisceau laser

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée Nationales du Soudage

#CM-13-249

I. Tomashchuk, P. Sallamand, M. Duband, E. Cicala, D. Grevey.

Université de Bourgogne, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne - Le Creusot (France).

La réalisation de jonctions hétérogènes entre un composant en alliage d'aluminium et un composant en alliage de titane ouvrirait des potentialités d'applications intéressantes pour l'aéronautique, grâce aux possibilités d'allègement de la structure et d'amélioration de la résistance à la corrosion. Cependant, l'assemblage de ces matériaux par fusion conduit classiquement à la formation de composés intermétalliques fragiles dans la zone de mélange. Le procédé d'assemblage par laser présente malgré tout un fort intérêt du fait des cinétiques rapides en chauffage/refroidissement et du fait de la limitation du volume fondu.

La présente étude, à la fois expérimentale et numérique, est dédiée à la compréhension des facteurs influençant la formation et la résistance mécanique des assemblages entre un alliage de titane et un alliage d'aluminium réalisés par laser Yb:YAG. Deux configurations de soudage sont présentées :

- 1) le soudage bord à bord Ti6Al4V/AA5754, en mode capillaire, avec fusion simultanée des deux matériaux ;
- 2) le soudo-brasage T40/AA5754 avec un fil d'apport en aluminium.

En configuration bord à bord, le cycle de soudage le plus court permet d'éviter le mélange excessif entre les deux matériaux fondus. La stabilité de l'assemblage est alors définie par la morphologie de l'interface qui dépend elle-même du temps de coexistence des matériaux fondus et des phénomènes convectifs et diffusifs. L'étude numérique multiphysique basée sur l'utilisation de la méthode des éléments finis (Logiciel COMSOL Multiphysics) et traitant les transferts de chaleur, les mouvements du fluide et le transport des espèces, a permis de qualifier l'impact des conditions opératoires sur la qualité de la liaison.

Le soudo-brasage utilise deux spots laser en vue de contrôler la température à l'interface entre le titane et la zone fondue. Cependant, l'homogénéisation de la structure dans cette zone est

difficile à atteindre à cause de l'instabilité de la position du fil. Une tentative de corrélation numérique entre le cycle thermique et les distances de diffusion du Ti dans la zone fondue a été réalisée.

CM-13-274

Soudage à l'arc sous protection gazeuse électrode fil fusible : Premiers retours d'expérience et potentialités dans la maintenance et la fabrication nucléaire

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée
Nationales du Soudage

#CM-13-274

J. Chapuis, S. Fautrat, A.J. Petit, H. Nicolas, W. Michaud, F. Thumerel, S.
Garnier, F.R. Huguet.

AREVA - Chalon Sur Saône (France).

Dans les opérations de fabrication et de maintenance des composants d'une centrale nucléaire, AREVA met en œuvre de nombreuses opérations de soudage. Les développements en cours au sein d'AREVA ont pour enjeux d'améliorer la reproductibilité des soudures, de mieux maîtriser les énergies de soudage appliquées, d'améliorer les conditions d'hygiène et sécurité, de compenser la raréfaction des soudeurs, et d'augmenter la productivité. Ces enjeux mènent à la mécanisation des procédés d'assemblage. De plus, ces 30 dernières années, la technologie des postes à souder connaît des évolutions importantes par l'introduction de l'électronique et du numérique. Par exemple, l'apparition des technologies MIG-MAG CMT (Cold Metal Transfer) de Fronius, RMD (Regulated Metal Deposition) de Miller ou encore le STT (Surface Tension Transfer) de Lincoln Electric est liée à cette évolution. Ces nouveaux procédés peuvent apporter des réponses pour la maîtrise de la pénétration et/ou dilution (soudabilité opératoire et soudabilité métallurgique / revêtement) par les énergies de soudage, l'amélioration de la productivité, l'amélioration des caractéristiques mécaniques, l'optimisation des déformations et contraintes résiduelles.

Cette présentation illustrera comment ces évolutions des procédés MIG-MAG ont pu être mises à profit pour deux applications AREVA, une première sur site pour le remplacement de générateur de vapeur bi-blocs, une seconde en usine de fabrication de composants de centrale pour le revêtement d'arrondi de tubulure du fond primaire de générateur de vapeur. Enfin les axes et moyens de développements pour ce type de procédé seront présentés, en vue de fiabiliser l'opération de soudage et d'aider le soudeur dans le suivi de cette opération.

AF-13-277

Corrélation statistique des propriétés de traction et de dureté des joints soudés des aciers à haute limite élastique

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée Nationales du Soudage

#AF-13-277

A. Saoudi, L. Atoui.

Laboratoire de Métallurgie et Génie des Matériaux, Université Badji Mokhtar B.P12, 23000 - Annaba (Algérie).

L'objectif principal des concepteurs de pipelines et les opérateurs, est de garantir le transport ininterrompu de gaz jusqu'au client tout au long de la durée de vie de la conduite. Les efforts visant à assurer le fonctionnement fiable du gazoduc peuvent aboutir si les exigences imposées au pipeline sont réunies pendant la fabrication et l'installation. La détermination précise de la limite élastique comme une indication de la résistance des matériaux à la déformation plastique est d'une grande importance pour les ingénieurs de pipeline.

Dans cette étude, 144 tubes en aciers à haute limite élastique API X70, soudés en spirale par le procédé de soudage à l'arc submergé, ont été utilisés. L'essai de traction a été mené afin d'évaluer les caractéristiques mécaniques et l'essai de dureté Vickers a été réalisé, afin de détecter la présence des points durs dans l'acier contrôlé, et d'utiliser les données de dureté pour la prédiction des propriétés de traction.

L'objectif de cette étude est la mise en place d'une relation empirique pour la prédiction de la limite d'élasticité du métal de base à partir des données de dureté mesurées dans les différentes sous-zones du joint soudé. Les données obtenues ont été analysées statistiquement, et leur valeur moyenne dans les différentes sous-zones ont été calculés et comparés aux exigences de service prévues par la norme de construction API. Toutes les données obtenues à partir des essais ont été décrites par la fonction de densité de probabilité, et les zones ayant la plus grande variance ont été déterminées. Il est à noter que toutes les valeurs de propriétés mécaniques obtenues à partir des essais mécaniques de traction et de dureté ont été conformes aux exigences imposé par le code de construction API 5L. Il a été montré que les données de dureté peuvent être utilisées pour la prédiction de la limite d'élasticité des aciers HLE avec une bonne corrélation linéaire ($R^2 = 0.96$). La valeur absolue de l'erreur entre les données expérimentales et celles calculées par le modèle proposé varie entre 0.01 et 0.38%. Ceci peut être utilisé comme modèle servant de déterminer les propriétés de traction des aciers à partir des valeurs de dureté Vickers qui reste un essai simple, nécessitant

peu de matière et peu d'investigation par rapport à l'essai de traction. Une discussion sur la relation structure-propriétés des joints soudés a conclu cette étude.

CM-13-365

Soudage des aciers HLE - Fissuration à froid

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée Nationales du Soudage

#CM-13-365

L. Jubin ¹, A. Ferrari ², J. Haouas ², D. Le Bras ³.

¹Expert Référent Soudage CETIM - Nantes (France), ²Ingénieur - Yutz (France), ³Ingénieur - Nantes (France).

Le recours aux aciers HLE permet d'améliorer les capacités, d'optimiser les épaisseurs des ensembles mécanosoudés et le cas échéant de réduire les coûts de fabrication. Ces aciers, dont les limites d'élasticité s'échelonnent entre 460 et 1300 MPa, sont produits selon différents modes d'élaboration (normalisation, trempe et revenu, laminage thermomécanique). De ce fait, les compositions chimiques sont aussi très variables et sont fonction des options prises par les aciéristes. De même, grâce aux traitements de qualité utilisés, les aciers HLE peuvent être moins alliés que les produits d'apport utilisés pour les assembler, reportant ainsi les risques de fissuration vers la zone fondue.

L'aciériste peut, quant à lui, prendre des options diverses (nuance à très basse teneur en carbone – inférieure à 0,080% ; ajout classique de chrome, molybdène ou présence d'éléments de micro-alliages et d'affineurs du grain) qui conduiront à des soudabilités métallurgiques qui ne peuvent en aucun cas être reliées à la limite d'élasticité du métal de base ou à un simple carbone équivalent (CE_{IIS} , CET).

L'ingénieur-soudeur doit aller au-delà des approches classiques pour optimiser ses modes opératoires de soudage. En particulier, le recours à l'augmentation de l'énergie de soudage est souvent limité par les caractéristiques mécaniques à atteindre avec l'augmentation de la limite d'élasticité des matériaux de base. La compilation de nombreux essais de soudage permet de définir une méthodologie pour évaluer les conditions de soudage optimales en fonction de divers éléments :

- Limite d'élasticité du métal d'apport, teneur en hydrogène diffusible pour définir la zone à risque (ZAT ou Zone Fondue) ;
- Teneur en carbone, teneur en hydrogène diffusible, présence des éléments d'alliage pour définir la température de préchauffage ;
- Prise en compte d'un post-chauffage pour réduire les températures de travail (et optimiser ainsi les caractéristiques mécaniques).

AF-13-510

Assemblage par diffusion de l'alliage de Zirconium (Zircaloy-4) et de l'acier inoxydable (AISI 304L) en présence d'un eutectique à 1050 °C.

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée Nationales du Soudage

#AF-13-510

S. Lebaili ¹, M. Taouinet ².

¹USTHB, Fac de Génie Mécanique et Procédés BP 32 El Alia 16111 Bab Ezzouar - Alger (Algérie), ²Centre de Recherche Nucléaire de Draria, BP 43 Draria - Alger (Algérie).

L'assemblage de l'alliage de zirconium (Zircaloy-4) avec l'acier inoxydable (304L) est utilisé dans certaines conceptions en technologie nucléaire. La liaison est réalisée par diffusion à l'état solide à la température de 1050°C pour une durée variable de 5 à de 45 minutes sous une pression dynamique et dans une atmosphère contrôlée. Les observations fines et analyses chimiques réalisées par MEBE-EDX, microsonde de Castaing et DRX montrent la formation d'une jonction hétérogène composite entre l'acier et le Zircaloy-4 (fig.1). Les phases formées se localisent dans les trois zones suivantes :

- La zone du côté acier inoxydable est une solution solide (FeCr) α en forme un liseré riche en Cr qui s'étend d'une manière homogène le long de l'interface. Sa dureté moyenne est de 700HV.
- La zone II adjacente au liseré, est constituée principalement du composé intermétallique Zr(Fe, Cr)₂ sous forme de grains facettés de taille variable entre 2 à 10 microm. Sa dureté moyenne de 1380 est la plus élevée dans la jonction.
- La troisième zone, du côté Zy4 est bi-pasée. Elle constituée de la solution solide Zr- α et du composé intermétallique Zr₂(Fe, Ni). Sa dureté est de l'ordre de 610 HV. La forte diffusion du Fe dans l'alliage de zirconium favorise la présence d'une phase liquide transitoire entre les deux matériaux, engendrant au refroidissement la formation de l'eutectique Zr(Fe, Cr)₂-Zr α dans les zones II et III.

La filiation des microduretés à l'interface du couple des matériaux soudés par diffusion est très hétérogène. Les analyses des faciès de rupture obtenus par l'essai de résilience, ont montré un comportement fragile avec un mode de rupture par clivage qui se localise dans la zone III de l'interface contenant des microfissures d'origine thermomécanique.

CM-13-522

Modélisation des distorsions et des contraintes résiduelles dans des assemblages mécanosoudés

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée Nationales du Soudage

#CM-13-522

C. Ramard ¹, P. Pilvin ¹, D. Carron ¹, F. Bridier ², G. Rückert ².

¹Université de Bretagne-Sud - Lorient (France), ²DCNS Research / CESMAN - La Montagne (France).

La fabrication de structures mécano-soudées soumet les matériaux métalliques à des cycles thermiques sévères, principalement lors des phases d'assemblage par soudage. Sous l'effet des cycles de soudage la dilatation thermique contrariée et la plasticité près des zones de liaison génèrent des distorsions globales et des contraintes résiduelles locales. Quand cela est possible, il est nécessaire de minimiser les distorsions car leur réduction après soudage augmente les coûts de fabrication. Par ailleurs les contraintes résiduelles jouent un rôle important dans la durée de vie des structures soudées car leur présence augmente le risque de fissuration et/ou de corrosion sous contrainte. Une meilleure compréhension de ces phénomènes et une prédiction fiable des déformées et des contraintes résiduelles dans les grands ensembles soudés constituent donc un sujet d'intérêt majeur pour les industriels. Si la simulation numérique du soudage est arrivée à une maturité suffisante pour traiter les problématiques et configurations industrielles, des difficultés persistent en terme de temps de calcul pour les grands composants et/ou les opérations de soudage complexes et notamment multipasses. L'utilisation de solveurs parallèles n'est pas toujours suffisante et la réduction des temps de calculs nécessite des hypothèses simplificatrices dont l'influence est à étudier. Dans cette optique, ce travail s'intéresse à :

- la mise en place d'une méthodologie de caractérisation expérimentale (thermique, métallurgique et mécanique) pour l'obtention d'une base de données pertinente pour la simulation du soudage ;

- la définition de stratégies de calcul optimales pour prévoir les distorsions et/ou les contraintes résiduelles dans les grands ensembles soudés (en particulier pour la construction navale).

CM-13-639

Modélisation microstructurale de la précipitation en soudage par friction malaxage Application à l'alliage d'aluminium 2024

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^e Journée Nationales du Soudage

#CM-13-639

V. Legrand, S. Gastebois, G. Guillemot, C.A. Gandin, L. Fourment.

Cemef - MINES ParisTech - Sophia-Antipolis (France).

Le procédé de soudage par friction malaxage (FSW) permet l'assemblage à l'état solide d'alliages sans apport de matière et sans défaut de type fissuration à chaud. Il est développé depuis une vingtaine d'années et se présente, dans le domaine aéronautique, comme une alternative intéressante au rivetage tout en permettant un allègement des structures. La garantie d'une tenue mécanique fiable, dans le cadre d'alliages à durcissement structural, nécessite de connaître l'histoire thermique lors de la mise en forme par FSW ainsi que l'évolution microstructurale. La simulation est utilisée pour suivre les processus de germination, croissance et coalescence des précipités. Le modèle de classe proposé dans cette étude était initialement développé par Myhr et Grong [Myhr & Grong, 2000]. Il est couplé à un logiciel de calcul des équilibres thermodynamiques et appliqué à l'étude de l'évolution de la précipitation de la phase S lors dans un alliage d'aluminium 2024 (Al - 3.07%pds Cu – 2.01%pds Mg – 0.08%pds Fe – 0.4%pds Mn). Une calibration préalable de ce modèle est effectuée par une analyse DSC sur des échantillons prétraités. La simulation de ces essais est couplée à l'évolution du flux de chaleur pour une validation de différents traitements anisothermes. Dans un second temps, le modèle est couplé à la simulation de l'évolution thermomécanique de pièces soudées. Différents cellules du modèle, correspondant à des évolutions thermiques spécifiques (Fig1), permet de cartographier et prédire l'état de précipitation afin d'en déduire les propriétés mécaniques finales du joint soudé.

Myhr, O. R., & Grong, Ø. (2000). Modelling of non-isothermal transformations in alloys containing a particle distribution. *Acta Materialia*, 48(7), 1605–1615. doi:10.1016/S1359-6454(99)00435-8

00643

Procédé d'assemblage de modules thermoélectriques Silicium-Germanium



13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^e Journée Nationales du Soudage

T. Baffie, V. Salvador, K. Romanjek, S. Noël, H. Duchemin.

CEA - LITEN - Grenoble (France).

L'assemblage de pièces à base de Silicium nécessite de surmonter deux difficultés : i) lors d'un brasage à haute température, les alliages Si-Ge réagissent chimiquement avec la plupart des métaux de transition liquides et forment des siliciures fragiles ; ii) le différentiel de coefficient de dilatation thermique entre Si-Ge et les métaux d'électrodes conduit à une forte déformation des pièces chauffées. Lors du refroidissement après brasage, des contraintes thermomécaniques élevées sont générées dans les joints et les pièces voisines. Plus la température d'assemblage est élevée, plus les contraintes sur les thermoéléments sont fortes. Si les modules survivent à l'étape d'assemblage, ils auront à supporter de nouvelles contraintes une fois montés dans un thermogénérateur du fait des gradients thermiques et du cyclage thermique.

Nous avons étudié un procédé d'assemblage de modules thermoélectriques Si-Ge basé sur le frittage d'alliages d'argent. Son avantage principal, comparé au brasage, est que la température du procédé peut théoriquement être plus faible que la température de fonctionnement. Des dizaines de modules de différentes tailles ont été assemblés à 250°C ; l'adhérence des joints a été caractérisée par microscopie acoustique à balayage. La planéité, le parallélisme et l'épaisseur des modules ont été évaluées par mesures tridimensionnelles. Les joints et interfaces ont été analysés par MEB-EDX après assemblage et après recuit. Des modules de dimensions 50x50mm² et 20x20mm² ont été testés sous gradient thermique sur un banc dédié de façon à mesurer leur puissance électrique maximale (P_{MAX}), leur résistance interne (R_{INT}) et leur résistance de contact. Certains ont été recuits et cyclés pour investiguer leur fiabilité. Des échantillons « sandwichs » Si-Ge/Joint/Si-Ge ont été assemblés pour étudier l'effet des paramètres du procédé.

La P_{MAX} d'un module 20x20mm² est de 3,6W sous  $T=500^{\circ}C$ ($T_{CHAUD}=580^{\circ}C$). Lors d'un recuit à 400°C pendant 100 heures, l'augmentation linéaire de la R_{INT} indique une dégradation de Si-Ge et des contacts. Après 25 cycles sous  $T=450^{\circ}C$ ($T_{CHAUD}=470^{\circ}C$), une dégradation de 3% de la R_{INT} est mesurée.

Un transfert technologique est en cours vers une PME pour l'industrialisation du procédé.

CM-13-779

Etude expérimentale du soudage hétérogène par laser Nd-YAG d'alliages nickel - cobalt

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée Nationales du Soudage

#CM-13-779

J. Graneix ¹, C. Bellot ², T. Masri ¹, F. Pardheillan ³, J. Alexis ¹.

¹Université de Toulouse, LGP, ENIT/INPT - Tarbes (France), ²ACRDM - Tarbes (France), ³EXAMECA - Serres-Castet (France).

Les exigences des pièces aéronautiques mécanosoudées sont de plus en plus sévères, notamment en termes de reproductibilité de géométrie et de qualité métallurgique des cordons. Les alliages base nickel et cobalt, utilisés dans les parties chaudes des réacteurs, nécessitent une élaboration parfaitement maîtrisée.

Si ces assemblages étaient jusqu'à maintenant essentiellement réalisés par soudage manuel TIG, le soudage laser devient une méthode d'assemblage envisageable de par son automatisation qui permettrait une reproductibilité accrue comparé aux méthodes manuelles. Cependant, la qualité métallurgique des produits élaborés par cette technique reste fortement dépendante des paramètres du procédé utilisé.

Le première partie de cette présentation sera axée sur la définition d'un domaine de soudabilité à l'aide d'un plan d'expérience réalisé avec le logiciel CORICO en balayant les quatre paramètres que sont la puissance, la vitesse de déplacement de la tête de soudage, le diamètre focal et le débit de gaz de protection. Le domaine de soudabilité sera défini à partir de critères géométriques des cordons ainsi que de leurs propriétés mécaniques.

La deuxième partie sera axée sur l'étude métallurgique des cordons optimisés. Les assemblages obtenus ont été caractérisés mécaniquement à l'aide d'essais de dureté et de microtraction. Les microstructures ont également été étudiées à l'aide de différentes techniques expérimentales aux différentes échelles (microscopie optique, MEB). Des analyses EBSD complémentaires ont permis de mettre en évidence la texture des cordons induite lors de leur solidification en fonction des paramètres de soudage. Des mesures EDX révèlent la présence de ségrégations chimiques liées à la solidification. Enfin, des analyses par DRX synchrotron ont également été réalisées dans les sections des cordons, avec un pas de 100 µm, pour étudier l'évolution des précipités présents dans les cordons (carbures, intermétalliques à base de Cr, Mo et W) qui permettent d'expliquer leur comportement mécanique.

CM-13-794

Modélisation des structures de solidification en soudage MIG - Développement d'une approche couplée Automates Cellulaires – Eléments Finis

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée Nationales du Soudage

#CM-13-794

S. Chen, O. Desmaison, G. Guillemot, C.A. Gandin, M. Bellet.

Cemef - MINES ParisTech - Sophia Antipolis (France).

Lors du développement des procédés de soudage à l'arc, une source de chaleur mobile est déplacée à l'interface entre les pièces métalliques à assembler, conduisant à un domaine de fusion commun aux deux éléments. La resolidification de cette zone se traduit par une croissance épitaxiale de grains, dirigée essentiellement selon les gradients de température locaux. Les propriétés mécaniques finales du cordon, l'origine de défauts spécifiques telle que la fissuration à chaud, mais également la qualité des contrôles non destructifs, sont fortement liés à cette structure de grains anisotrope et à ses caractéristiques. La maîtrise des propriétés finales de l'assemblage nécessite ainsi une amélioration de la connaissance de la formation de cette structure. Dans cet objectif, un modèle couplé Automates Cellulaires (CA) – Eléments Finis (FE) est proposé. A l'échelle macroscopique, la résolution des équations de conservation permet la connaissance du champ de température pour un chemin de solidification spécifique. Dans le cadre d'une approche Level Set, cette résolution considère également l'apport de matière, et permet le suivi de l'avancement du cordon. A l'échelle microscopique, la grille de cellules introduite sert de support à la description de la structure de grains, simulant les mécanismes de compétition de croissance. Une structure de grains initiale est préalablement définie, permettant la modélisation du processus d'épitaxie. Ce modèle CAFE est appliqué au soudage multipasse d'aciers de nuance Duplex 2202 pour différents paramètres procédés, dont l'influence est montrée. Les évolutions et orientations de la structure de grains, de même que les dimensions de la zone de fusion, sont retrouvées, en conformité avec les résultats attendus de la littérature et les observations expérimentales.

CM-13-906

Influence des paramètres de soudage FSW sur la microstructure d'aciers

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée Nationales du Soudage

#CM-13-906

M. Allart ¹, A. Benoit ¹, E. Bertrand ², M. Chargy ³, P. Paillard ², G. Rückert ⁴.

¹IRT Jules Verne - Bouguenais (France), ²IMN - Université de Nantes - Nantes (France),
³STX France SA - Saint Nazaire (France), ⁴DCNS Research - Indret (France).

Le projet SIPSAN de l'IRT Jules Verne vise à introduire de nouveaux procédés de soudage dans la construction navale. Cette étude comprend des caractérisations métallurgiques de soudures réalisées par friction malaxage (FSW) sur trois aciers. Ces soudures ont été réalisées en deux campagnes d'essais, les paramètres de soudage (vitesse d'avance, vitesse de rotation,...) ayant été optimisés lors de la seconde campagne par rapport à la première. Nous cherchons à caractériser l'influence de cette optimisation des paramètres sur la structure métallurgique des assemblages.

Des macrographies et cartographies de microdureté, comme celle présentée sur la figure (exemple d'une soudure FSW sur un des aciers de l'étude) nous donnent des informations quant à la forme et la taille du cordon ainsi que sur la taille des zones caractéristiques de la soudure : zone affectée thermiquement, zone affectée thermo-mécaniquement et zone malaxée.

Le recoupement de ces informations avec des micrographies et analyses par diffraction des rayons X permet l'identification des phases en présence.

En comparant les résultats obtenus entre les soudures des deux séries (paramètres de soudage optimisés ou non), nous pouvons déterminer les gains possibles en termes de propriétés métalliques sur les assemblages. Il convient de se focaliser en particulier sur la présence ou non de structures de trempe de type martensite et sur les valeurs de dureté, qui peuvent présenter une influence néfaste en service.

Les informations collectées serviront par la suite à la fois à alimenter un modèle de simulation du soudage par friction malaxage ainsi qu'à envisager l'industrialisation du procédé dans les chantiers navals civils et militaires français.

CM-13-930

Soudage TIG statique : étude in situ des écoulements et de la solidification

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^e Journée Nationales du Soudage

#CM-13-930

A. Chiocca, F.D.B.N. Deschaux-Beaume, C. Bordreuil, F. Soulié.

LMGC - Montpellier (France).

En soudage à l'arc, les phénomènes gouvernant les écoulements et la solidification dans le bain de fusion sont directement liés aux interactions entre la source d'énergie du procédé et la pièce. Ces phénomènes, souvent couplés, déterminent en grande partie les caractéristiques en service des soudures.

Malgré l'intérêt scientifique et industriel de la solidification en soudage, il existe encore peu d'études expérimentales basées sur des observations in-situ. De telles observations permettent d'améliorer la compréhension des phénomènes mis en œuvre et de valider les modèles analytiques et numériques de solidification présents dans la littérature. En réalisant des observations in situ avec les moyens de visualisation actuels, il est alors possible d'analyser les écoulements dans le bain, les mécanismes de solidification, l'évolution des températures et l'apport d'énergie.

Pour ce faire, un bain de fusion statique et pleinement pénétré est initié avec une torche TIG sur une tôle d'acier inoxydable. La face envers du bain est observée par une caméra rapide permettant de filmer à plus de 5000 ips afin de capter les mouvements dans le liquide et l'avancée du front de solidification. La répartition des températures est obtenue grâce à des thermocouples autour du bain et l'énergie de soudage est déterminée à partir des mesures de tension et d'intensité.

Les données vidéo sont analysées avec des méthodes de traitement de l'image. Les écoulements dans le bain sont mesurés par PIV (Particle Image Velocimetry) et la détection du front de solidification est réalisée grâce à une application dédiée développée par le Laboratoire de Mécanique et Génie Civil. L'ensemble de ces mesures synchronisées entre elles, permet la comparaison avec des modèles que l'on retrouve dans des travaux tels que ceux de Ch.-A. Gandin et al. et O. Hunziker et al..

AF-13-956

Effet d'une couche tampon de zinc sur le soudage par points par friction-malaxage de l'aluminium et du cuivre

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée Nationales du Soudage

#AF-13-956

M.N. Avettant-Fenoel ¹, R. Taillard ¹, S. Abdi ².

¹Université Lille 1 - Villeneuve D'asque (France), ²Université Lille 1 - Yniversité D'alger (usthb) (Algérie).

Comparé aux procédés en phase liquide, le soudage par friction-malaxage qui opère en phase solide est réputé réduire la formation des composés intermétalliques nocifs à la résistance mécanique des assemblages entre métaux à forte affinité chimique. La problématique est considérée dans le cas du soudage par points d'une tôle de cuivre de 5mm d'épaisseur avec une tôle d'aluminium de 2mm d'épaisseur. Le travail porte sur l'influence de la profondeur de pénétration d'un pion conique fileté dans la plaque supérieure de cuivre. Trois profondeurs comprises entre 1,5 mm et 6mm sont considérées.

Avec les conditions opératoires imposées (pression axiale, vitesse de rotation, vitesse de pénétration et temps de maintien) l'interposition d'une feuille de zinc de faible épaisseur à l'interface entre les deux matériaux s'est révélée nécessaire afin de conférer une excellente résistance mécanique aux soudures.

La profondeur de pénétration conditionne l'apport d'énergie et partant de façon très évidente l'importance du flux de matière autour de l'outil. Ce travail thermomécanique régit donc la géométrie de l'interface de jonction, la répartition du zinc et l'importance des échanges et des combinaisons entre les atomes de cuivre, d'aluminium et de zinc au niveau de cette interface. La résistance au cisaillement des assemblages est corrélée à la géométrie du point. La distribution, la continuité, la nature et l'épaisseur des couches intermétalliques au niveau du joint ainsi que la différence de microstructure (taille de grains, texture cristallographique) et de résistance mécanique de part et d'autre du joint sont d'autres paramètres déterminants.

Les résultats obtenus ouvrent la voie à une optimisation de cette nouvelle procédure.

AF-13-958

Modélisation hydrodynamique multiphasique multi-composant de la macro-goutte en soudage à l'arc.

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9è Journée Nationales du Soudage

#AF-13-958

T. Mahjoub.

Ecole nationale d'ingénieur de Tunis - Tunis (Tunisie).

L'objectif de notre étude est de présenter une modélisation numérique de l'apport massique et thermique en soudage MIG/MAG GMAW. Une configuration géométrique simplifiée a été choisie: la torche de soudage est statique et dépose un métal fondu sur une cible en acier circulaire de forte épaisseur, conduisant à la formation d'un dépôt axisymétrique. Une modélisation tri-phasique multi-composant non homogène du soudage GMAW a été proposée. Cette modélisation a permis de simuler numériquement le détachement des gouttelettes, en régime globulaire mais aussi en régime pulsé, en introduisant un facteur multiplicatif aux forces de gravité pour prendre en compte artificiellement les forces électromagnétiques. Cette approche permet aussi de simuler de manière assez fidèle à l'expérience l'évolution de la forme d'une macro-goutte formée par le dépôt de plusieurs centaines de gouttelettes en soudage « stationnaire ».

AF-13-1002

Effet des conditions et paramètres de soudage sur le comportement mécanique et caractéristiques microstructurales de la soudure par point de matériaux dissemblables

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^e Journée Nationales du Soudage

#AF-13-1002

K. Tahar Chaouch.

Univ Saad dahl labo LMTS - Blida (Algérie).

Ce travail est consacré à l'étude des propriétés de la soudure hétérogène réalisée par le procédé de soudage par résistance par point. L'une des grandes problématiques rencontrée lors du soudage par point de tôles dissymétriques en nature et/ou en épaisseur est le phénomène de déport du noyau liquide vers la tôle la plus résistive et, au final, formation d'une soudure de moindre qualité. Pour cette étude, nous avons considéré l'assemblage acier inoxydable-acier galvanisé. Les soudures sont réalisées avec une paire d'électrodes à face active plate de 8mm de diamètre. Les propriétés mécaniques (résistance traction-cisaillement, microdureté) et les caractéristiques microstructurales des soudures sont décrites en fonction des paramètres du procédé à savoir l'intensité de soudage, le temps de soudage et la force de compression. Les modes de rupture et les examens des microstructures des soudures ont permis de développer, d'une part, le scénario de développement et de la solidification d'une noyau de soudure et d'autre part, de comprendre l'influence des conditions aux interfaces (présence du revêtement zinc, l'évolution de la résistance de contact au cours du soudage, le rayon de contact électrothermique, ...etc) sur la résistance mécanique de cette configuration d'assemblage.

AF-13-1045

Comportement mécanique d'un joint soudé en acier destiné à des applications cryogéniques

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9è Journée Nationales du Soudage

#AF-13-1045

A. Abderrahmane ¹, H. Bounatiro ².

¹Université SAAD DAHLEB de Blida - Blida (Algérie), ²Centre de Recherche en Soudage et Contrôle CSC - Alger (Algérie).

Ce travail a pour objectif l'étude de la microstructure et du comportement mécanique des joints soudés des pipes utilisées dans les canalisations des stations de raffinage et de transport du GPL (Gaz et pétrole liquéfié). A cet effet, nous avons procédé au soudage d'un tube en acier de diamètre de 6 pouces (15.24 cm) par le procédé SMAW. La qualité du joint soudé a été éprouvée par l'analyse de la microstructure, les tests de contrôle non destructif et les essais mécaniques. Le comportement à la rupture est investigué en effectuant des essais de résilience sur des éprouvettes entaillées au niveau de la zone affectée thermiquement (ZAT) à différentes basses températures jusqu'à -150°. Les différents domaines de rupture ainsi que la température de transition ductile fragile sont clairement établies après analyse des énergies de rupture et l'examen des fractographies microscopiques des faciès de rupture obtenues par la microscopie électronique à balayage (MEB). La température de transition ductile fragile (TTDF) est déterminée proche de -66 C°, cette valeur est très acceptable pour l'objectif dans lequel cet acier est utilisé.

CM-13-1103

influence du procédé de soudage sur les propriétés mécaniques du superalliage base nickel 690

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée Nationales du Soudage

#CM-13-1103

J. Blaizot ¹, D. Nelias ¹, T. Chaise ¹, M. Perez ².

¹Université de Lyon, INSA-Lyon, LaMCoS UMR CNRS 5259, 69621 Villeurbanne, France - Villeurbanne (France), ²Université de Lyon, INSA-Lyon, MATEIS UMR CNRS 5510, 69621 Villeurbanne, France - Villeurbanne (France).

Certains composants des réacteurs à eau pressurisée sont soudés par soudage TIG (Tungsten Inert Gas). Pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques et une bonne résistance à la corrosion sous contraintes, le superalliage base nickel, 690, est utilisé pour fabriquer ces pièces mécaniques. La compréhension des phénomènes physiques impliqués en soudage et la prédiction des contraintes résiduelles induites sont cruciales pour garantir la tenue en service de ces pièces mécaniques.

Le soudage provoque un changement majeur de la microstructure de la zone fondue et de la zone affectée thermiquement (ZAT), particulièrement pour le soudage multi-passes. Ces modifications microstructurales doivent être analysées pour une plus grande robustesse mécanique de l'assemblage de même que les contraintes et les déformations résiduelles. La prédiction des contraintes et déformations résiduelles implique de déterminer une loi de comportement incluant l'écrouissage isotrope et cinématique. Dans le but de reproduire les chargements thermo - mécaniques se produisant dans la ZAT, des expériences sont réalisées sur le simulateur thermo-mécanique Gleeble 3500 pour les essais de traction à chaud et sur une machine de traction hydraulique pour les essais cycliques.

L'alliage de base a tout d'abord été caractérisé par des essais de traction isothermes à différentes températures (de 25 à 1100°C) et vitesse de déformation (de 10⁻⁴ à 5.10⁻³ s⁻¹). A partir de ces résultats, une loi unifiée a été proposée permettant de prédire le comportement mécanique de l'alliage sur toute la plage de températures et de vitesses de déformation étudiée. Dans cette loi, l'influence de la vitesse de déformation sur les phénomènes

d'écrouissage et de restauration est prise en compte. Des essais cycliques représentatifs du procédé de soudage ont également été réalisés pour caractériser l'écrouissage cinématique.

CM-13-1131

Caractérisation expérimentale du transfert de métal en soudage à l'arc MIG-CMT et application du procédé pour l'assemblage acier-aluminium

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^e Journée Nationales du Soudage

#CM-13-1131

B. Mezrag ¹, F. Deschaux Beaume ¹, M. Benachour ².

¹Université de Montpellier 2, Laboratoire de mécanique et génie civil - Montpellier (France), ²Université Abou Bekr Belkaid, Laboratoire d'ingénierie des systèmes mécanique et matériaux - Tlemcen (Algérie).

Le procédé de soudage à l'arc MIG-CMT (Cold Metal Transfer) est un procédé récent permettant de mieux contrôler le transfert de métal en régime court-circuit. Il est ainsi possible, en contrôlant simultanément la forme du courant de soudage et le cycle de dévidage du fil, de minimiser l'énergie transmise par le procédé, ce qui s'avère particulièrement intéressant pour les assemblages acier-aluminium, pour lesquels la température de l'interface de liaison doit rester la plus basse possible pour limiter la formation de composés intermétalliques fragiles. La compréhension fine du mode de fonctionnement du procédé MIG-CMT, et en particulier de l'influence des paramètres du cycle de courant sur le transfert de masse et d'énergie, est une tâche primordiale pour maîtriser le choix des paramètres opératoires de soudage, de manière à garantir la qualité finale de l'assemblage. Pour y parvenir, le transfert en MIG-CMT d'un métal d'apport Al-5%Si sur une tôle d'acier électrozingée est étudié expérimentalement en enregistrant de manière synchronisée l'évolution des paramètres électriques du procédé via une centrale d'acquisition et les images du transfert métallique par caméra rapide. La relation entre l'énergie électrique et la quantité de métal d'apport fondue puis déposée lors des différentes phases du cycle électrique peut alors être étudiée. La corrélation avec les caractéristiques du cordon déposé (largeur, angle de mouillage) et de l'interface avec la tôle acier (distribution d'épaisseur de la couche d'intermétallique) a permis de montrer que certains types de cycles de courant sont mieux adaptés à l'assemblage acier-aluminium.

AF-13-1202

Étude microstructurale d'un multi-matériau obtenu par brasage d'un cermet WC-Co à une matrice WC-5W-5Ni infiltrée. Application : outils de forage monobloc en PDC.

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^e Journée Nationales du Soudage

#AF-13-1202

Z. Boutaghou ¹, H. Bouchafaa ², D. Miroud ², A. Haddad ¹.

¹Welding and NDT Research Centre (CSC) BP 64 CHERAGA, ALGERIA. - Alger (Algérie),

²Laboratoire des Sciences et de Génie des Matériaux (LSGM), Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés –USTHB, BP32 – 16111 El Alia, Bab Ezzouar Alger Algérie. - Alger (Algérie).

Les outils monobloc en taillants PDC (Polycristalline Diamond Compact) sont les mieux adaptés au forage pétrolier des formations géologiques tendres à mi-dures. Le niveau de performance (mètre foré) dépend essentiellement du niveau de cohésion du multi-matériau obtenu conjointement, par les procédés d'infiltration des mélanges de poudres et le brasage du couple matrice infiltrée ainsi formé avec le taillant en PDC.

Notre travail a pour objectif de contribuer à caractériser le multi-matériau WC-5W-5Ni/Ag-Cu-Zn/WC-3Co réalisé successivement par infiltration du mélange de poudres WC-5W-5Ni à l'aide d'un liant en Cu-30Mn-1P, et le brasage du consolidé ainsi formé au cermet WC-3Co constituant le substrat du taillant PDC. Nous nous intéressant particulièrement, à l'aspect microstructurale de l'interface afin de mettre en évidence les éventuelles interactions entre les systèmes très complexes constituant la zone de cohésion.

La microstructure et la répartition des éléments chimiques à l'interface ont été établies par microscope électronique à balayage couplée à l'EDS (cartographies X et des analyses ponctuelles). Nous avons discuté particulièrement, l'effet de la dissolution des particules de Ni sur la microstructure du consolidé et le niveau de dureté.

CM-13-1251

Mesure in-situ de la température en cours de soudage : Application au calcul de la tension superficielle

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée Nationales du Soudage

#CM-13-1251

R. Monier ¹, F. Thumerel ¹, J. Chapuis ¹, G. Philippe ², F. Soulie ³, C. Bordreuil ³.

¹AREVA NP - Saint Marcel (France), ²AREVA NP - Paris, La Défense (France),

³Laboratoire de mécanique et génie civil, Université de Montpellier 2 - Montpellier (France).

Le soudage assure l'assemblage complet entre deux pièces en réalisant la fusion locale des pièces à assembler. Le soudage est un procédé d'assemblage clef pour la société AREVA NP. En effet, il est le seul à permettre la continuité de la matière nécessaire à la sécurité des composants lourds des installations nucléaires. Dans cette optique de sécurité, la qualité métallurgique et géométrique des assemblages soudés sont au cœur des préoccupations du groupe. C'est pourquoi de nombreuses études sont orientées vers le contrôle des procédés et leur amélioration.

L'estimation du champ de température des différentes zones liquides en soudage à l'arc représente un des facteurs permettant de contrôler le transfert d'énergie. Dans ce travail, une technique de mesure de température in situ du champ de températures dans les zones liquides est présentée. Cette technique une fois calibrée, permet de déterminer la température en surface. Sur des gouttelettes en vol libre, un dispositif expérimental couplant cette mesure avec la détermination comportement dynamique d'une gouttelette dans le plasma est mis au point. La mesure du comportement dynamique est réalisée à l'aide d'une méthode de détection de contour.

Ce dispositif permet d'estimer la tension superficielle à partir de la fréquence d'oscillation des zones liquides et de connaître la température en surface en cours de soudage. En variant les paramètres procédés, la tension superficielle en fonction de la température peut être estimée. Une mesure de cette propriété devrait contribuer à une meilleure compréhension et description des mécanismes participant à l'intégrité du joint soudé.

CM-13-1268

Soudage MAG des tôles revêtues

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée Nationales du Soudage

#CM-13-1268

F. Smigielski.

co-auteur - Maizières-Les-Metz (France).

Le soudage MAG des tôles revêtues

Le soudage à l'arc des tôles revêtues de zinc est un problème bien connu par les soudeurs à l'arc. Malgré la connaissance du problème depuis le début des années 90, peu d'activités de recherche ont été engagées à ce jour sur ce sujet. Les principales difficultés rencontrées sont les projections pendant soudage, et la présence de porosités dans la soudure, qui peuvent en affecter la résistance mécanique.

Dans le secteur des carrosseries automobiles, les pièces qui sont concernées par le soudage MAG sont celles qui sont susceptibles d'être fortement sollicitées en statique, en fatigue ou en résistance au crash. Il s'agit évidemment de tôles épaisses (1,5 à 4 mm) pour la fabrication de châssis moteur, de liaisons au sol, de bras de suspension etc...

Actuellement la plupart des pièces évoquées précédemment sont fabriquées en tôles nues. Ce choix est en grande partie imposé par la problématique du soudage MAG. Pour pallier cette difficulté, certains constructeurs automobiles pratiquent la post-galvanisation au trempé sur pièces mais investissent, depuis peu, dans des activités de recherche sur la thématique du soudage MAG des tôles revêtues.

Il s'agira de présenter l'état de l'art et les derniers résultats obtenus sur ce thème.

AF-13-1404

Etude comparative en courant pulsé et alternatif par le procédé de soudage TIG sur l' alliage d'aluminium 2024

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9è Journée Nationales du Soudage

#AF-13-1404

L. Belgacem, N. Bensaid, A. Boutaghane, N. Hamouda.

Welding and NDT reseach centre (CSC) - Alger (Algérie).

L'aluminium 2024-T3 est un alliage typiquement aéronautique, utilisé pour les éléments structurels comme le fuselage ou les surfaces des ailes dû à sa très bonne tolérance aux dommages et haute résistance à la propagation des fissures de fatigue. Cependant, ce matériau présente une faible aptitude au soudage par les procédés conventionnels.

Le but de cette étude est d'évaluer les propriétés microstructurales et mécaniques des plaques soudées en alliage d'aluminium 2024-T3 à faible épaisseur, par le procédé TIG en courant alternatif puis en courant pulsé. Les assemblages soudés ont été réalisées à une fréquence de 2 Hz . Les détails des essais de traction, la microscopie optique (OM), les observations de la micro-dureté et la microscopie électronique à balayage (MEB) fractographie sont discutés.

KN-13-1480

Application soudage laser hybride dans l'automobile

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^e Journée Nationales du Soudage

#KN-13-1480

C. Brémont, E. Catteau, P. Charrier, A. Chobeaux.

Renault - Le Mans (France).

Le développement du procédé de soudage laser hybride a suscité un grand intérêt et de très grandes attentes dans l'industrie. De nombreuses études en laboratoire ont été réalisées, et cette technologie a commencé à être déployée dans la construction navale. Cependant son expansion n'a pas été à la hauteur des attentes suscitées. En particulier dans l'industrie automobile le procédé ne s'est pas imposé. Une application industrielle grande cadence dans l'industrie automobile sera ici présentée. On insistera notamment sur les facteurs influents dans le choix de cette technologie et sur les conditions de sa mise en œuvre pour garantir une performance industrielle.

AF-13-1491

Scellement par traitement thermique assisté par micro-ondes de surconteneurs en matériau céramique pour déchets radioactifs– Etude des propriétés physico-chimiques

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^e Journée Nationales du Soudage

#AF-13-1491

N. Peillon ¹, D. Goeuriot ¹, S. Saunier ¹, C. Meunier ¹, M. Fattahi ², A. Abdelouas ², C. Poulhier ³, N. Texier-Mandoki ⁴.

¹LGF ENS MINES de ST-Etienne - Saint-Etienne (France), ²SUBATECH ENS MINES de Nantes - Nantes (France), ³PACT - Limoges (France), ⁴ANDRA - Paris (France).

Les déchets radioactifs de haute activité (HA) résultent de la vitrification des produits de fission issus du traitement des combustibles usés. Ces déchets vitrifiés sont coulés dans des fûts en acier inoxydable qui constituent les colis primaires. Ces colis sont destinés à être stockés au futur centre de stockage géologique profond « Cigéo » Ils seront pour cela eux-mêmes conditionnés dans des surconteneurs étanches afin de protéger les déchets vitrifiés d'une arrivée d'eau pendant la durée de la phase thermique (environ un millier d'années).

La société PACT a mis au point une céramique alumineuse, permettant de constituer des surconteneurs pour ces déchets (projet co-financé par l'Andra, PACT et la région Limousin). La problématique est de sceller hermétiquement le corps et le couvercle de ces surconteneurs après insertion du colis primaire. Les propriétés chimiques du verre nucléaire étant garantie tant que celui-ci n'est pas soumis à une température supérieure à 450°C, les technologies de scellement développées ne doivent pas engendrer de température supérieure à 600°C à la surface externe du surconteneur. Le travail exposé explore une nouvelle voie d'assemblage, en utilisant l'interaction des matériaux céramiques et verre avec les micro-ondes, pour chauffer très localement au niveau de la jonction, jusqu'à la fusion, pour obtenir une soudure étanche. Ce process nécessite d'investiguer l'influence de diverses possibilités et paramètres :

- soudage céramique-céramique direct, si le matériau peut s'échauffer facilement par micro-ondes (couplage)

- adjonction d'une phase intermédiaire, à bas point de fusion (verre)
- paramètre du process : puissance, temps, permettant d'ajuster la température locale au niveau du joint ; la possibilité de traiter les pièces sous charge uniaxiale, parallèlement au traitement micro-ondes, sera étudiée.

Le poster présentera les avancées du projet SCELLMO, financé par le réseau NEEDS Déchets, travail collaboratif entre la société PACT, le Laboratoire Georges Friedel et Subatech, alliant des compétences en matériaux céramiques, traitements thermiques en champ micro-ondes, et tenue sous irradiation.

CM-13-1492

Les répliques métallographiques : une méthode non destructive pour contrôler la santé métallurgique de fabrications soudées

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9è Journée Nationales du Soudage

#CM-13-1492

P. Le Port.

Institut de Soudure - Villepinte (France).

La méthode des répliques métallographiques est une méthode de contrôle non destructif de surface permettant d'évaluer la santé métallurgique d'un équipement sur site, sans avoir recours à un prélèvement de matière. Cette méthode est particulièrement bien adaptée au contrôle de pièces lourdes et massives ne pouvant être transportées en laboratoire (structures mécanosoudées, appareils chaudronnées). C'est une technique normalisée mettant en œuvre un équipement portatif léger et applicable à un grand nombre de matériaux métalliques. Le mode opératoire consiste en une préparation de la surface à examiner, par polissage et attaque chimique, suivie d'une prise d'empreinte de la microstructure. L'empreinte, ou réplique, est ensuite examinée au microscope sur site ou en laboratoire (microscopie optique, MEB). La qualité de l'examen est équivalente à celle d'un examen métallographique de laboratoire.

Depuis plusieurs années, l'Institut de Soudure met en œuvre la méthode des répliques métallographiques dans divers secteurs industriels, notamment celui de la pétrochimie et de la production d'électricité (nucléaire, thermique). Les applications, nombreuses, couvrent toutes les étapes de la vie d'un équipement. Une des applications les plus récentes consiste à détecter les tous premiers stades d'endommagement par fluage, non encore détectables par les méthodes classiques de contrôle non destructif.

AF-13-1526

Simulation numérique de transfert de chaleur et de la mécanique de fluide d'un métal fondu lors d'une opération de soudage TIG.

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée Nationales du Soudage

#AF-13-1526

M. Benzerga ¹, Y. Benkedda ², D. Semmar ².

¹doctorant - Blida (Algérie), ²enseignant - Blida (Algérie).

Simulation numérique de transfert de chaleur et de la mécanique de fluide d'un métal fondu lors d'une opération de soudage TIG.

Benzerga mohammed1, Benkedda younès2, Semmar Djaffar3

1(Laboratoire Aeronef. Institut d'aéronautique. Université BLIDA1.BLIDA. Algérie)

2(Laboratoire Aeronef. Institut d'aéronautique. Université BLIDA1.BLIDA.Algérie)

3(Laboratoire Gremi. UMR 6606. Université Orléans.45067 Orléans Cedex2.France)

Résumé :

Le soudage est largement employé dans le secteur industriel quand il s'agit un assemblage métallique (naval, spatial,...).

La haute qualité du cordon de la soudure nécessite à décrire physiquement le bain fondu en faisant appel aux disciplines du transfert thermique et la mécanique des fluides. Le courant de marangoni issu du gradient thermique et d'espèces chimiques (l'Oxygène et le soufre les plus souvent adoptées) au niveau de la surface libre, domine la migration des particules fluides. L'approximation de la masse volumique issue du gradient de la température et La flottabilité dite aussi approximation de Boussinesq.

Dans cette optique, une modélisation consiste à décrire l'histoire thermique de l'objet, de plus le mouvement thermo-capillaire dans le bain fondu en tenant en compte l'effet de marangoni, et la flottabilité.

Mots-clés : GTAW, transfert de la chaleur, tension superficielle, bain fondu, élément tensio-actif

Références

- [1] A.Traidia, F. Roger, A computational investigation of different helium supplying methods for the improvement of GTA welding. *Journal of material processing technology* 211 (2011) 1553-1562.
- [2] W.Dong, S. Lu, D.Li, Y.Li, GTAW liquid pool and the weld shape variations under helium gas shielding. *International journal of heat and mass transfer* 54 (2011) 1420-1431.
- [3] A.B Murphy, M. Tanaka, K. Yamamoto, S. Tashiro, Modeling of arc welding: The importance of including the arc plasma in the computational domain. *Vacuum* 85 (2010) 579- 584.
- [4] S.Mishra, T.J. Lienert, M.Q. Johnson, T.DebRoy, An experimental and theoretical study of gas tungsten arc welding of stainless steel plates with different sulfur concentrations. *Acta Materialia* 56 (2008) 2133-2146.
- [5] F. Lu, X. Tang, H. Yu, S. Yao, Numerical simulation on interaction between TIG welding arc and weld pool, *Computational Materials science* 35 (2006) 458-465.

CM-13-1569

Transformé de Fourier de Courte durée pour l'analyse des signaux longs : Application au contrôle par ondes guidées

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée Nationales du Soudage

#CM-13-1569

S. Yaacoubi, W. Yaacoubi, M. El Mountassir.

Institut de Soudure - Yutz (France).

Le contrôle par la technique des ondes ultrasonores guidées de longue portée, en tant que technique de contrôle non destructif, connaît un essor croissant notamment dans la maintenance des tuyauteries et canalisations. Les données des ondes guidées peuvent être analysées dans le domaine temporel, fréquentiel ou tempo-fréquentiel. Une certaine complémentarité entre ces différents types d'analyse existe. Cet article est consacré à l'introduction de l'analyse Temps-fréquence et à la spécificité de son application aux signaux de longue portée. Dans une première phase de cet article, on essaye d'apporter une lecture pragmatique de ce type d'analyse en appuyant les principes fondamentaux de l'analyse temps-fréquence par des exemples simples et parlants. Des exemples industriels sont déclinés avec de plus amples détails, argumentant le pouvoir de cette technique de traitement de signal, qui a la spécificité d'assurer le trait d'union entre le domaine temporel et le domaine fréquentiel.

CM-13-1595

Analyse ultrasonore de sandwichs collés en vue de qualifier des éprouvettes d'adhésion variable

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée Nationales du Soudage

#CM-13-1595

J. Moysan ¹, N. Massacret ², N. Ylla ³, J. Galy ³.

¹AMU - Aix En Provence (France), ²LMA - Aix En Provence (France), ³IMP - Lyon (France).

Un des objectifs du projet ANR ISABEAU (Innovating for Structural Adhesive Bonding Evaluation and Analysis with Ultrasounds) est de produire des pièces étalons collés avec des niveaux d'adhésion variable. Il s'agit donc d'aller au delà des méthodes usuelles d'implantations de défauts localisés afin de produire des pièces dites étalons pour le Contrôle Non Destructif. Le projet ISABEAU fera appel à toute la panoplie des méthodes ultrasonores pour chercher à caractériser un niveau d'adhésion variable. A ce stade du projet des échantillons collés de sandwich aluminium-époxy-aluminium ont été réalisés au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (UMR CNRS 5223) avec trois traitements de surface. Les traitements de surface et le choix de l'adhésif doivent permettre une réticulation à l'ambiante au vu des dimensions escomptées pour les plus grands assemblages prévus. Les traitements de surface se décomposent en dégraissage, sablage et silanisation. Selon le niveau de conversion, partiel ou total, 5 types d'assemblages peuvent être produits avec les mêmes substrats. Les épaisseurs de colle sont constantes pour les échantillons de même taille. D'autre part des essais de cisaillement selon la norme NF EN 2243-1 sur des éprouvettes fabriquées avec les mêmes matériaux que les sandwichs permettront de valider le choix de ces traitements de surface. Les résultats d'imagerie ultrasonore haute fréquence en transmission et en réflexion qui sont présentés permettent de discuter de la qualité des éprouvettes obtenues et d'indiquer comment les utiliser au mieux pour les essais ultrasonores comme les ondes guidées.

KN-13-1672

Procédés de soudage: évolution des procédés : Le CMT Twin

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée Nationales du Soudage

#KN-13-1672

S. Roy, G. Hardy.

TSN - Roissy En France (France).

Le CMT Twin est équipé de deux sources de courant numériques travaillant de manière totalement indépendante. Il est ainsi possible d'adapter individuellement les process de soudage aux exigences de l'application et de choisir librement les vitesses d'avance du fil dans le cadre des limites physiques. Grâce à cette grande plage de vitesses d'avance et à la flexibilité dans le choix des modes opératoires de soudage, l'utilisateur peut désormais piloter l'apport de chaleur et le taux de dépôt avec une grande précision pour obtenir une vitesse, et une qualité de soudage optimale, dans quasiment toutes les positions de soudage et combinaisons de matériaux, acier, aluminium, inox, cladding...

Le CMT Twin constitue ainsi le complément idéal au mode opératoire de soudage à grande capacité à deux fils TimeTwin et complète la gamme de produits Fronius vers le segment supérieur. Le TIME Twin utilise deux arcs électriques (« Lead » et « Trail »), pulsés si nécessaire, et synchronisés avec un décalage des phases de 180°. Des limites comparables sont ainsi fixées à la vitesse d'avance. Le TimeTwin est en conséquence le bon choix lorsque les vitesses de soudage et de dépôt doivent être augmentées. Cependant, avec les soudures pour lesquelles une section de soudure importante est nécessaire, un apport de chaleur trop élevé peut représenter un problème, ainsi que le montre l'exemple de la soudure d'angle : si le bain de fusion est trop liquide, la soudure s'effondre. Ces cas nécessitent un mode opératoire de soudage dans lequel l'apport de chaleur est moindre avec des possibilités de réglage plus précises.

CM-13-1776

Présentation de l'initiative nationale MACS et de sa feuille de route

13 - Procédés d'assemblage - Inclut les 9^è Journée Nationales du Soudage

#CM-13-1776

E. Chauray.

Herakles groupe SAFRAN - Le Haillan (France).

Après une introduction sur des exemples d'assemblages collés dans le groupe SAFRAN, l'initiative nationale MACS pour « Maîtrise des Assemblages Collés Structuraux » est présentée. MACS est construit autour d'une feuille de route nationale fédératrice visant la maîtrise des assemblages collés structuraux. Cette initiative est soutenue par les 4 pôles Aerospace Valley, Astech, Pegase et EMC2.

Le collage structural est déjà largement utilisé dans le domaine du spatial et de la défense, et va sans doute se développer davantage dans le domaine de l'aéronautique, d'une part du fait de l'objectif de réduire la masse des aéronefs, et d'autre part du fait de la généralisation de l'emploi des composites. C'est pourquoi cette thématique figure naturellement dans les feuilles de route des pôles. Au delà de nos filières, il y a des applications et des développements dans d'autres domaines, par exemple le nautisme, le ferroviaire ou l'automobile.

Cependant, bien qu'il s'agisse d'une technique ancienne, il reste beaucoup à faire pour la maîtriser en conditions industrielles, la rendre plus robuste (reproductibilité), l'adapter aux évolutions des réglementations (Reach ...), lui donner des fonctions supplémentaires (conduction thermique / électrique, démontabilité...), et la faire accepter par les autorités de certification (prédiction, contrôle, vieillissement, ...).

Les objectifs que se donnent les promoteurs de cette feuille de route sont :

- mener les projets de R&D adressant les problématiques rapidement évoquées ci-dessus
- mettre en place une filière nationale
- contribuer à la formation

Trois axes de travail principaux ont été identifiés : Matériaux et procédés, Contrôles non destructifs et méthodologies et modélisation mécanique et physico-chimique

Une feuille de route détaillée incluant ces 3 axes a été élaborée et évolue au fil des projets qui sont lancés.

**Matériaux carbonés :
synthèse, caractérisation,
propriétés et applications**

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

CM-14-99

Caractérisation des défauts de surface d'un graphène obtenu par exfoliation de graphite oxydé.

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-99

C. Cavallari ¹, S. Rols ¹, M. Jiménez-Ruiz ¹, D. Pontiroli ², M. Riccò ², M. Gaboardi ², M. Aramini ².

¹Institut Laue Langevin - Grenoble (France), ²dipartimento di Fisica e Scienza della Terra - Parma (Italie).

L'étude des processus d'interaction entre l'hydrogène (atomique et moléculaire) et des monocouches de carbone (graphène) revêt un intérêt important dans plusieurs domaines de la communauté scientifique. En particulier, la présence d'hydrogène moléculaire dans l'espace interstellaire requiert une chimie spécifique qui fait intervenir des catalyseurs plans formés d'atomes de carbone [1]. D'autres études du graphène hydrogéné portent sur des thématiques plus appliquées, allant de l'électronique du spin [2] au stockage de l'énergie [3].

Les récentes méthodes de production du graphène en grande quantité, ont rendu possibles les investigations expérimentales de ce système par des techniques qui sont généralement réservées aux échantillons massifs.

Dans cette contribution, nous présentons des résultats obtenus par diffusion inélastique des neutrons sur la dynamique d'atomes d'hydrogène à la surface d'oxyde de graphite exfolié, un graphène riche en défaut produit par voie chimique. Nous montrerons que l'environnement local des l'hydrogènes peut-être sonder grâce à son influence sur la dynamique de celui-ci. L'analyse des données expérimentales est supportée par des modélisations de type DFT, qui nous ont permis d'attribuer la réponse spectrale liée aux défauts structuraux spécifiques du graphène, et permettant ainsi une caractérisation statistique de la surface des plans carbonés. Enfin, nous discuterons l'évolution des spectres en fonction de la température en perspective avec des résultats obtenus par RMN du proton [4].

- [1] Horneaker L. et al., PRL (2006)
- [2] Pesin D. et al., Nat. Mat. (2012)
- [3] Lee H. et al., Nano Lett. (2010)
- [4] Pontiroli D. et al. J. Phys. Chem. C (2014)

AF-14-364

Production of activated carbons for methane storage

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#AF-14-364

M. Belhachemi.

Université de Béchar - Béchar (Algérie).

~~Adsorbed natural gas (ANG) has recently become competitive to compressed natural gas (CNG) for storage and transportation purposes with high energy density and at much lower pressure than CNG.

The main objective of this work is to study the relation between the textural parameters and the methane adsorption capacity of activated carbons.

For this propose, three activated carbons were prepared from date pits by physical activation. The prepared materials showed high specific surface area and micropore volume. The CH₄ storage capacity was determined from the adsorption isotherms of CH₄ at 298°C and at pressures of 0–45 bar. The results show that there is a good correlation between the methane uptake (at 298K and 3.5 MPa) and the micropore volume obtained from the adsorption of N₂. So, the N₂ adsorption parameters can be used to estimate activated carbon capacity for natural gas storage.

CM-14-405

Etude de la croissance de nanotubes de Carbone par PECVD en fonction du temps selon différents paramètres expérimentaux.

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-405

T. Labbaye ¹, M. Gaillard ¹, K. Eva ¹, L. Thomas ¹, S. Nadjib ¹, B.L.O.F. Chantal ¹, A. Mohamed-Ramzi ², C. Aurélien ², G. Guillaume ², R. Nicole ², S. Patrick ².

¹GREMI CNRS-Université d'Orléans - Orleans (France), ²CEMHTI CNRS - Orleans (France).

Cette étude s'adresse à la croissance des nanotubes de carbone par CVD assistée par plasma (PECVD) avec un focus particulier sur l'influence de la nature du substrat et du catalyseur sur la morphologie des nanostructures obtenues.

Pour cette croissance, une très fine couche (environ 9nm) de catalyseur (Fe, Ni) est déposée sur un substrat (Si, Si₃N₄/Si, TiN/Si, Al, AlCu) par ablation laser dans un enceinte mise sous un vide secondaire et à température ambiante. Le porte substrat est ensuite porté à des températures variant de 500 °C à 700 °C puis un recuit à température constante sous flux d'hydrogène (pour réduire l'oxyde éventuel) est effectué pour démouiller la couche métallique et obtenir des nanoparticules. Il apparaît à ce stade que la taille des nanoparticules n'est pas dans la même gamme selon le binôme catalyseur/substrat.

L'intérêt est de pouvoir obtenir des tapis de nanotubes denses d'une hauteur de l'ordre de 20µm aux températures les plus basses possible. Plusieurs applications potentielles sont envisagées et celles-ci nécessitent des procédés basse température.

A la suite de cette étape, dans le même réacteur, un plasma radiofréquence en mélange éthylène-hydrogène ou éthylène-ammoniac est créé entraînant la croissance des nanotubes. Différents ratios entre les débits de gaz éthylène/hydrogène ont été utilisés jusqu'à obtenir un point de fonctionnement « idéal » entre croissance des nanotubes et gravure du carbone excédentaire. Les tapis obtenus sont observés au MEB en coupe transverse, les nanotubes sont imagés au TEM, leur composition chimique est donnée par des analyses NEXAFS et XPS.

Selon les conditions expérimentales, la cinétique de croissance, la densité, la nanostructure (multi-feuillets droits ou forme bambou), et leur qualité (en termes de C sp²) sont déterminées.

Les résultats sont associés à ceux obtenus par spectroscopie Raman in situ permettant d'obtenir les rapports de pics D/G en fonction du temps de croissance. Pour corroborer ces résultats, les analyses ex-situ ont été faites à des temps de traitement plasma allant de quelques secondes à la dizaine de minute.

De l'ensemble des résultats obtenus, les modes de croissance selon les binômes catalyseur/substrat se dégagent et permettent de mieux comprendre les mécanismes de croissance des nanotubes de carbone.

AF-14-422

Propriétés de perméabilité de polyènes dans un nanotube de carbone

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#AF-14-422

K. Boukari ¹, F. Picaud ¹, G. Tijani ¹, S. Balme ², J.M. Janot ³, F. Henn ³.

¹Laboratoire de Nanomédecine, Imagerie et Thérapeutique, Université Franche-Comté, Centre Hospitalier Universitaire de Besançon - Besançon (France), ²Institut Européen des Membranes, UMR5635 CNRS-UM2-ENSCM - Montpellier (France), ³Institut Européen des Membranes, UMR5635 CNRS-UM2-ENSCM - Montpellier (France).

La réalisation de nanopores synthétiques suscite un intérêt considérable pour le développement des canaux ioniques biomimétiques. Parmi les stratégies développées, l'insertion directe de canaux biologiques dans des nanopores solides ou de polyènes est probablement le plus prometteur. Dans les membranes biologiques, plusieurs études ont déjà été effectuées dans le but de comprendre les propriétés des canaux ioniques dans leur milieu naturel. La sélectivité et la perméabilité de ces canaux sont liées à la structure tridimensionnelle des protéines et par conséquent, ils sont très sensibles au changement de leurs structures secondaire et tertiaire. Parmi ces canaux ioniques, nous pouvons citer les polyènes tels que l'Amphotéricine B ou la nystatine, bien connu pour leurs propriétés antifongiques. Ces derniers présentent un grand intérêt du fait de leur capacité de s'auto-organiser au sein des membranes biologiques afin de créer spontanément des nanocanaux qui sont responsables de la diffusion des ions monovalents au profit des ions divalents, créant ainsi un déséquilibre ionique au sein de la cellule et à terme sa mort. Cette distribution irrégulière des ions dans la cellule est à l'origine de leur fonction antifongique et antibiotique.

Le transfert de ces propriétés dans les nanopores artificiels tels que les nanotubes de carbone présente un intérêt scientifique et technologique important. En effet, les procédés industriels pour créer des membranes filtrantes ultra performantes, nécessitent des propriétés mécaniques que les membranes lipidiques n'ont pas. Pour construire des nanodispositifs capables de différencier précisément les ions et les molécules, il faut donc être capable de transférer les propriétés du monde biologique dans des nanopores solides et résistants afin de démontrer un impact fort dans les applications nano technologiques.

Ce biomimétisme est délicat à réaliser. Nous étudions ici sur la base de simulations de dynamique moléculaire la possibilité de confiner des molécules de nystatine dans un nanotube de carbone. Les propriétés du nanotube de carbone fonctionnalisé par les polyènes permettent de démontrer des propriétés de perméabilité aux ions remarquables qui ont été déjà montrées

expérimentalement dans des expériences de nanofiltration. Ce travail ouvre de belles perspectives pour les applications novatrices basées sur les propriétés du monde biologique.

CM-14-434

Influence de l'incorporation de Titane sur les propriétés mécaniques et structurales des revêtements DLC (diamond-like carbon) déposés par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma basse fréquence

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-434

I. Bouabibsa, S. Lamri, F. Sanchette.

Université de Technologie de Troyes - Chaumont (France).

Les revêtements DLC (Diamond Like Carbon) de Carbone amorphe hydrogéné sont connus pour leur excellente résistance à l'usure abrasive et leur très faible coefficient de frottement avec de nombreux matériaux. Ces revêtements ont un fort potentiel d'attractivité pour les applications mécaniques où frottements et usure entraînent des pertes de rendement et une limitation de la durée de vie des pièces. En outre, ces dépôts sont chimiquement inertes aux environnements les plus agressifs et procurent une protection anticorrosion remarquable.

Le dopage de couches minces de DLC par des éléments métalliques a connu depuis quelques années un intérêt croissant. Les dopants les plus courants sont : le tantale, le nickel, le cuivre, le tungstène, le cobalt et le titane. Pour cette étude, le précurseur de titane l'isopropylate de titane TTIP $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ a été utilisé pour doper les revêtements DLC déposés par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma basse fréquence (bf-PECVD). L'influence des paramètres de dépôt et l'effet de l'incorporation de Ti sur les propriétés structurales, tribologiques et mécaniques des films de DLC ont été étudiés.

La composition chimique des films DLC a été étudiée par une méthode d'analyse par détection des atomes de recul (ERDA). Les revêtements ont systématiquement été analysés par spectroscopie Raman. Le module d'Young et la dureté des revêtements ont été déterminés par la technique de nanoindentation et le coefficient de frottement a été mesuré en utilisant un tribomètre CSM haute température.

CM-14-457

Synthèse de graphène texturé par ablation laser pulsée. Application à la détection de pesticides par SERS

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-457

T. Tite¹, C. Donnet¹, A.S. Loir¹, S. Reynaud¹, J.Y. Michalon¹, F. Vocanson¹, V. Barnier², F. Garrelie¹.

¹Université Jean Monnet, Laboratoire Hubert Curien UMR 5516 - Saint-Etienne (France),

²Ecole des Mines de St-Etienne, Laboratoire Georges Friedel UMR 5307 - Saint-Etienne (France).

La synthèse de structures à base de graphène, éventuellement modifié (texturation, fonctionnalisation) connaît des développements importants. En particulier, du graphène décoré par des nanoparticules métalliques constitue un matériau hybride utilisé en catalyse ou comme biocapteur. Il amplifie aussi la diffusion RAMAN de molécules organiques adsorbées, permettant l'analyse SERS (surface-enhanced Raman scattering).

Nous avons publié [1] la synthèse de feuillets de graphène par ablation laser pulsée, obtenus par traitement thermique de couches de Diamond-Like Carbon (a-C), en présence d'un catalyseur Ni. Une couche de Ni a été déposée par évaporation thermique soit après (Système I), soit avant la couche a-C (Système II). Des feuillets de graphène ont été identifiés par SEM et par spectroscopie RAMAN à 442 nm (mode 2D à 2750 cm⁻¹). La figure 1 montre une image SEM du système a-C a-C(5nm)/Ni/Si, avec des zones texturées d'aspect varié, ainsi que la signature RAMAN. La texturation des feuillets de graphène est expliquée par la diffusion du Ni dans le substrat Si durant le traitement thermique, formant des silicules de nickel identifiées par spectroscopies RAMAN et AUGER. Ces surfaces texturées ont été décorées par des nanoparticules d'or obtenues par réduction chimique de sels d'or, en vue de constituer une plate-forme SERS. La rhodamine 6G utilisée comme molécule sonde à 10⁻⁶ M a été détectée. Deux molécules intervenant dans la composition de pesticides, la deltaméthrine et le méthyl Parathion (MP), ont été détectées à des concentrations de 10⁻⁵ M et 10⁻⁴ M avec une haute sensibilité. Ces résultats démontrent l'intérêt du graphène texturé et fonctionnalisé par des nanoparticules d'or pour la détection chimique à faible concentration de molécules organiques toxiques.

1. T. Tite et al., Appl. Phys. Lett., 1045(2014), 041912.

AF-14-470

CARBONES ULTRA-DURS

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#AF-14-470

C. Meunier ¹, S. Mikhailov ², S. Vives ³, G. Berthout ⁴, Y. Sheleh ⁵, T. Gharbi ⁶.

¹Université de Franche-Comté - Montbéliard (France), ²NCI-Swissnanocoat - Yverdons Les Bains (Suisse), ³Université de Franche-Comté - Belfort (France), ⁴CSM instruments SA - Peseux (Suisse), ⁵NCI-Swissnanocoat - Smorghon (Biélorus), ⁶Université de Franche-Comté - Besançon (France).

Ce travail présente des résultats obtenus sur la synthèse par arc filtré de films de carbone amorphe non hydrogéné ultra-dur c'est-à-dire avec des duretés allant jusqu'à 85 GPa (8700 Vickers). Trois films de carbone déposés sur silicium (100) sont présentés pour trois conditions de dépôt dans lesquelles deux variables sont balayées : la fréquence d'arc (1Hz, 8Hz) et la rotation planétaire du carrousel porte-échantillon, pour une énergie de 100eV/ion. Ces mesures sont complétées par la détermination expérimentale du profil de densité de ces films. Les mesures de dureté sur des matériaux si durs sont sources de nombreuses difficultés car leurs duretés avoisinent celle du diamant utilisé comme indenteur et les limites des calculs basés sur les modèles de Hertz, Nix, Battacharya ou d'Oliver et Pharr (utilisé ici [1]) sont atteintes. Dans notre cas, les mesures de dureté sont réalisées avec un ultra nano indenteur (CSM Instruments-Anton Parr) et la densité est obtenue par réflexion spéculaire des rayons X à partir du profil de la densité électronique. La densité est modélisée par l'approximation de l'onde distordue de Born selon le modèle proposé par Sanyals [2] grâce au code de MAUD [3]. Les caractérisations structurales (réalisées par rétrodiffusion Rutherford de l'hélium, détection de recul élastique du silicium (RBS-ERDA) spectrométrie Raman (I_D/I_G 0.7-0.9), photoémission X (XPS), absorption UV-Visible (80%sp³, 20%sp²)) montrent des carbones très tétraédriques sans domaines graphitiques, purs (%at.O<2%, %at.H<2%) répondant au domaine des ta-C et homogènes en épaisseur. Ici les films ont des épaisseurs de 150 nm à 200 nm. Les profils de dureté montrent que la dureté est diminuée à 35 GPa lorsque le dépôt est statique s'expliquant facilement par une croissance plus rapide (10nm/min), plus inhomogène et des mécanismes de relaxation d'énergie à l'impact de l'arc donnant lieu à un échauffement local et une rupture de liaisons sp³ conduisant à une modification de la répartition des environnements sp². Augmenter la fréquence d'impact de l'arc augmente la dureté de 75 GPa à 1 Hz à 85 GPa pour 8 Hz sans accroître la vitesse de croissance (de 2.6nm/min à 2.8 nm/min).

[1] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 4,(1992),1564.
[2] M.K. Sanyal, S.K. Sinha, A. Gibaud, K.G. Huang, B.L. Carvalho, M. Rafailovich, J. Sokolov, X. Zhao,

W. Zhao, *Europhys. Lett.* 21 (1993) 691.
[3] Lutterotti, L., *CPD-IUCr NewsLetter*, 32, (2005), 53.

CM-14-493

Fonctionnalisation de surface de nanodiamants par des dérivés d'acides phosphoniques

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-493

J. Alauzun, C. Presti, P.H. Mutin.

Université Montpellier 2 - Montpellier (France).

Les nanodiamants (ND), aux propriétés exceptionnelles (mécaniques, tribologiques, optiques...), sont l'objet d'un intérêt croissant. Ils sont utilisés dans de nombreuses applications telles que le polissage, la lubrification, la vectorisation de médicaments, le bio-marquage ou encore dans la préparation de nanocomposites.[1]

Récemment, nous avons pu améliorer significativement la stabilité thermique de nanodiamants par une simple fonctionnalisation de leur surface par des groupements phosphates. La phosphorylation (suivie par RMN-³¹P solide) était effectuée par réaction de POCl₃ avec les ND commerciaux. Suivant les conditions expérimentales, nous avons greffé jusqu'à 1,7 mmol de phosphore par gramme de ND. Nous avons également pu démontrer que la stabilité thermique des ND sous air était augmentée d'environ 190°C et la vitesse d'oxydation était divisée par un facteur 160. [2]

Dans cet exposé, nous présenterons une nouvelle méthode de modification de surface de nanodiamants par des dérivés d'acides phosphoniques ainsi que les caractérisations physico-chimiques des matériaux obtenus. Nous montrerons que cette méthode permet d'introduire, en une seule étape, un fort taux de molécules organiques à la surface de nanodiamants (jusqu'à 1,3 mmol par gramme de ND) tout en maintenant une bonne stabilité à l'oxydation thermique et une relative stabilité à l'hydrolyse.

Afin de prouver les différentes possibilités offertes par cette voie de fonctionnalisation, nous montrerons également la possibilité de post-modifier la surface.

[1] A. Krueger, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 2445; V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi, *Nat. Nano.*, **2012**, 7, 11.

[2] C. Presti, J. G. Alauzun, D. Laurencin, P. H. Mutin, *Chem. Mater.*, **2013**, 2051.

CM-14-496

Nanotubes de carbone alignés synthétisés par CCVD : optimisation de rendement de synthèse et extension sur grandes surfaces pour matériaux multifonctionnels

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-496

E. Charon¹, J. Descarpentries¹, T. Gabard¹, G. Bourdeau¹, D. Porterat¹, M. Pinault¹, C. Reynaud¹, P. Boulanger², M. Mayne-L'hermite¹.

¹CEA - Gif Sur Yvette (France), ²NAWATechnologies - Gardanne (France).

Les tapis de nanotubes de carbone alignés verticalement (VACNT) sont des candidats potentiels pour une large gamme d'applications dans les nanotechnologies. Le principal obstacle à une production industrielle est le contrôle de leurs caractéristiques (longueur, diamètre, structure...) à travers un procédé à faible coût applicable aux grandes surfaces. Dans ce contexte, le dépôt chimique en phase vapeur catalytique (CCVD) apparaît comme un processus polyvalent qui offre une croissance rapide et continue des NTC multi-parois alignés en injectant simultanément précurseurs carbonés (hydrocarbures liquides) et catalyseur (ferrocène). Nous avons démontré à l'échelle de four de laboratoire qu'en ajustant les conditions de synthèse, les caractéristiques de NTC peuvent être contrôlées dans une large gamme, et que les tapis peuvent être formés directement sur différents substrats (silicium, quartz, métaux, fibres de carbone [1-3]).

Afin d'optimiser la croissance de ces NTC alignés en termes de rendement, de vitesse de croissance, de pureté et de qualité structurale, nous avons étudié l'influence de certains paramètres de synthèse sur les caractéristiques de la croissance et des NTC. Ainsi, la diminution de la concentration en ferrocène a été testée et un protocole spécifique de simple ou de double injection a été mis en œuvre. En changeant la composition de la phase gazeuse dans une large gamme, le rendement catalytique et la vitesse de croissance ont été significativement augmentés et optimisés, permettant la formation de NTC de grande pureté ($\geq 99.5\%$) et peu défectueux (Raman ID/IG ~ 0.3).

En concevant un nouveau four [4], nous avons étendu le procédé sur de grandes surfaces avec une bonne homogénéité et une polyvalence similaire. Ce pilote est considéré comme une nouvelle étape vers une production en ligne de VACNT plus sûre à grande échelle et à faible coût par CCVD assisté aérosol. Les propriétés de ces nanomatériaux et composites 1D sont en cours d'évaluation, et une grande variété d'applications, telles que les matériaux pour l'aérospatial [2] ou les nanocomposites pour le stockage électrochimique [5], sont envisagées.

References:

1. M. Delmas, et al., *Nanotechnology* 23, 105604 (2012)
2. S. Patel et al., *Journal of Physics: Conference Series* 429 012053 (2013)
3. C. Castro et al., *Carbon* 61, 585-594 (2013)
4. P. Boulanger et al., *Journal of Physics: Conference Series* 429, 012050 (2013)
5. S. Lagoutte et al. *Electrochimica Acta*, accepted

CM-14-659

Synthèse et caractérisation de nitrure de carbone graphitique (C₃N₄-g)

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-659

P. Gibot ¹, P. Fioux ², F. Schnell ¹, D. Spitzer ¹.

¹Nanomatériaux pour Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E) UMR 3208 CNRS-ISL-UdS - Saint-Louis (France), ²Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) UMR 7361 CNRS - Mulhouse (France).

Depuis quelques années, le nitrure de carbone à structure graphitique (C₃N₄-g) connaît un véritable engouement de la part de la communauté scientifique en raison de ses nombreuses propriétés valorisables dans un nombre important et varié de domaines d'applications. Le matériau C₃N₄-g présente en effet d'excellentes stabilités chimiques et thermiques, de très bonnes propriétés catalytique, tribologique, électronique et optique. A titre d'exemples, il peut être utilisé comme matériau de stockage de gaz, matériau photoactif dans la conversion lumière-électricité, matériau photocatalytique dans la dégradation de polluants organiques ou encore catalyseur dans les réactions de Friedel-Crafts. Récemment, l'application la plus prometteuse concerne la production d'hydrogène par dissociation photocatalytique de l'eau sous irradiation de lumière visible.

Lors du congrès Matériaux 2014, des travaux de synthèse de C₃N₄-g à partir de dérivés de la guanidine et autres molécules riches en azote seront présentés et discutés. L'intérêt de ces nouvelles molécules est qu'elles sont beaucoup moins toxiques et présentent des solubilités dans divers solvants bien supérieures aux molécules largement utilisées de nos jours (cyanamide, mélamine, dicyandiamide,..). La synthèse consiste à pyrolyser les molécules choisies jusqu'à des températures de 300 – 600°C (3h) sous flux de gaz inerte. Les techniques de caractérisations usuelles (DRX, IR, XPS, adsorption d'azote, MEB...) ont été mises en œuvre afin de caractériser précisément le matériau formé. Afin de développer la surface active du C₃N₄-g, des « templates » durs de différentes natures ont été utilisés.

CM-14-670

Dépôt de fer sur nanotubes de carbone multi-parois par CVD en lit fluidisé pour applications aéronautiques

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-670

P. Lassegue ¹, L. Noé ², M. Monthieux ², B. Causat ¹.

¹Université de Toulouse, Laboratoire de Génie Chimique, ENSIACET/INP Toulouse/ UMR CNRS 5503, 4 allée Émile Monso, BP 44362, 31432 Toulouse Cedex 4 - Toulouse (France),

²CEMES, UPR CNRS 8011, 29 rue Jeanne Marvig, BP94347, 31055 Toulouse Cedex 4 - Toulouse (France).

A la suite de l'allègement de la structure de ses appareils, le secteur aéronautique recherche désormais à réduire la masse des équipements électroniques embarqués. Les matériaux composites de type polymères, associés à des nanotubes de carbone (CNT), matériau aux propriétés mécanique, thermique et électrique exceptionnelles [1], peuvent constituer une solution technologique prometteuse.

L'objectif de cette étude est de déposer sur la surface externe de CNT Multi-Parois (MWCNT), de métaux tels que le fer et le cuivre, en utilisant le procédé de Dépôt Chimique à partir d'une phase Vapeur en lit fluidisé par sublimation d'un précurseur organométallique. Ce procédé permet de former des dépôts uniformes sur poudres [2] et peut être transposable à l'échelle industrielle. Ces CNT revêtus de métaux serviront ensuite de charges pour les polymères.

Les MWCNT (Graphistrength®) correspondent à des tubes enchevêtrés sous forme de pelotes de taille moyenne comprise entre 500 et 600 µm, dont l'aptitude à fluidiser a été au préalable vérifiée.

Les premières expériences se sont focalisées sur le dépôt de fer. Le précurseur employé est le ferrocène FeC₁₀H₁₀ (poudre pure à 98%, STREM CHEMICALS Inc.). L'influence des paramètres opératoires clés a été étudiée, en particulier la température, la durée des dépôts et

la présence ou non d'hydrogène dans le gaz de fluidisation, visant à améliorer la pureté des dépôts.

Parmi les premiers résultats obtenus, les pelotes de CNT ont été analysées par MEB-EDX après un dépôt à 650°C visant à déposer 10% en masse de fer. D'après les spectres EDX, le fer semble se déposer du bord jusqu'au cœur des pelotes de MWCNT, ce qui est l'objectif visé pour améliorer les conductivités thermique et électrique des nanotubes de carbone.

Ces premiers résultats prouvent la faisabilité de déposer un matériau à base de fer sur MWCNT par CVD en lit fluidisé à partir de ferrocène, voie de dépôt sur MWCNT qui est à notre connaissance originale. Des analyses sont en cours pour déterminer l'influence des conditions opératoires sur la composition chimique, la morphologie (nanoparticules ou films continus) et la structure cristalline des dépôts.

Références :

[1] KRUEGER, A., Carbon Materials and Nanotechnology, Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, 1 vol., ch. 3, p. 186-217.

[2] N. COPPEY, L. NOE, M. MONTHIOUX, B. CAUSSAT, Chemical Engineering Research and Design (ChERD), Vol. 91, 2491–2496 (2013).

CM-14-673

Sur l'intercalation de feuillets d'or dans le graphite

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-673

M. Fauchard, S. Cahen, J.F. Marêché, P. Lagrange, C. Hérold.

Institut Jean Lamour - Vandoeuvre-lès-Nancy (France).

Ce sont, parmi les espèces donneurs d'électrons, les métaux alcalins lourds qui ont été pour la première fois insérés sous forme de feuillets mono-couches entre les plans de graphène qui structurent le graphite. Depuis cette date ancienne, d'autres métaux purs suffisamment électropositifs comme Li, Ca, Sr, Ba, Eu, Yb ont conduit également à des composés binaires lamellaires de même type.

Les métaux moins électropositifs restent insuffisamment réducteurs pour permettre un phénomène analogue. Toutefois, il est possible pour ce faire de les associer à un alcalin lourd, qui va dès lors jouer à la fois les rôles d'écarteur des plans de graphène et de vecteur d'intercalation. Il s'agit d'une méthode qui consiste à faire agir sur le graphite l'alliage fondu correspondant. C'est ainsi que divers métaux et semi-métaux tels que Hg, Tl, Bi, Sb, As ont été insérés en présence d'un alcalin lourd, mais en conduisant cette fois à des phases ternaires. Les feuillets intercalés y apparaissent ainsi comme des poly-couches au centre desquelles se situent un ou plusieurs plans du métal peu électropositif, qu'encadrent deux plans de métal alcalin.

Parmi l'ensemble de ces phases binaires et ternaires, certaines présentent des propriétés remarquables sur le plan électronique, comme par exemple la supraconductivité de KHgC_4 ou de CaC_6 .

Tout récemment, nous avons réussi à intercaler dans le graphite par la méthode de l'alliage fondu un métal de transition tout-à-fait particulier, car très nettement électronégatif : il s'agit de l'or. En choisissant convenablement les conditions réactionnelles, il a en effet été possible d'isoler une phase ternaire de formule $\text{K}_{1,3}\text{Au}_{1,5}\text{C}_4$. L'espèce insérée y est constituée d'un triple feuillet d'or, qu'encadrent deux plans de potassium. Les cinq couches superposées entre les plans de graphène génèrent bien sûr une forte dilatation du graphite au cours de l'intercalation (environ 290 %).

Par ailleurs, un second composé ternaire a été observé, mais non encore isolé. L'insérat y est moins épais et contient une moindre quantité de métal. Sa formule s'écrit $\text{K}_{1,6}\text{Au}_{0,7}\text{C}_4$, il ne

comporte qu'une seule couche d'or centrale au lieu de trois, de sorte que la dilatation consécutive à la réaction n'atteint plus que 185 %.

Enfin, un troisième composé ternaire, dont l'insérat est particulièrement peu épais, a également été observé. Il reste aujourd'hui encore assez mal connu, mais il pourrait être de nature nettement différente de celle des précédents.

AF-14-702

Traitement ultrasonore de graphite et de carbone vitreux pour l'exfoliation et la production de nanoparticules

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#AF-14-702

L. Duclaux ¹, J.M. Lévêque ², L. Reinert ¹, L. Alvarez ³, S. Los ⁴, J.N. Rouzaud ⁵.

¹Univ. Savoie LCME - Chambéry (France), ²Univ. Savoie LCME - Seri Iskandar (Malaisie), ³Laboratoire Charles Coulomb UMR 5221 UM2-CNRS - Montpellier (France), ⁴IFMPAN, Poznan - Poznan (Pologne), ⁵Laboratoire de Géologie de l'Ecole normale supérieure (Ens) - Paris (France).

Le graphite et le carbone vitreux peuvent présenter un intérêt industriel lorsqu'ils sont sous forme de nanoparticules. Le graphite peut être exfolié théoriquement jusqu'à son stade ultime : le graphène. Nous avons étudié l'effet du broyage ultrasonore à 20 kHz de poudre de matériaux carbonés en suspension: graphite de Ceylan purifié (GN4, diamètre~130 µm), graphite broyé TIMREX KS4 (diamètre~ 5 µm, TIMCAL, Suisse) et carbone vitreux (particules micrométriques). Une sonde ultrasonore (20 kHz, 500 W, diamètre 19 mm ou 13 mm, Sonics and Materials) a été utilisée dans deux types de réacteur : "rosette" ou cylindrique (refroidis à 5-8 °C).

L'irradiation ultrasonore du carbone vitreux a été étudiée dans de l'eau, et dans une solution aqueuse de bromure de 1-octyl-3 méthyl imidazolium (OMImBr, 0,5% massique) pour des durées variables (<10h). La sonication du graphite a été effectuée entre 1h et 22h dans différents solvants : eau, peroxyde d'hydrogène (35 %), du cyclohexane, et une solution d'OMImBr (0,5% mass.). La sonication (20 kHz) du graphite de Ceylan a aussi été effectuée directement dans une solution sulfonitrique (30% mass.).

Les distributions de taille de particules des matériaux ont été étudiées par granulométrie laser. Les échantillons de graphites soniqués ont été caractérisés par diffraction des rayons X, MET, et spectroscopie Raman. L'analyse des bandes 2D en Raman suggère la présence d'un mélange de graphite, de carbone turbostratique et de nanographite [1]. La sonication en présence de surfactant favorise la formation de nanographite.

La réduction de taille de particule par irradiation ultrasonore de poudres de carbone vitreux micronique (10 µm) augmente avec le temps et de la puissance d'irradiation. Des séparations par sédimentation ou par centrifugation des suspensions de carbone vitreux soniquées ont

permis d'obtenir des nanoparticules de carbone (diamètre dans la gamme < 100 nm). Les nanoparticules de carbone ont été caractérisées par MEB, MET, diffraction des rayons X et spectroscopie Raman. La sonication du carbone vitreux induit une amorphisation de la structure expliquée par le phénomène de cavitation et les chocs interparticulaires. Pour des longues durées de traitement ultrasonore, nous avons observé une délamination des plans aromatiques et une reconstruction sous forme de nanoparticules. Le traitement ultrasonore du carbone vitreux a généré une fonctionnalité de surface.

[1] Szymon Łos et al. Carbon 55, 53-61 (2012).

AF-14-760

Influence de paramètres expérimentaux sur la genèse de feuillets de graphène en conditions solvothermales

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#AF-14-760

S. Fontana, L. Speyer, S. Cahen, C. Hérold.

Université de Lorraine - Vandoeuvre-Lès-Nancy (France).

En raison de ses propriétés physiques et chimiques exceptionnelles, le graphène est devenu l'un des matériaux carbonés les plus étudiés au cours des dernières années. De nombreuses méthodes ont été développées pour préparer des feuillets de graphène isolés : parmi celles-ci figurent l'exfoliation mécanique de graphite, l'exfoliation de composés d'intercalation du graphite, le dépôt chimique en phase vapeur ou encore la décomposition thermique de carbure de silicium [1]. Afin de produire de grandes quantités d'échantillons de graphène et sur la base de travaux antérieurs [2], l'élaboration de ce matériau est explorée à travers une approche solvothermale, également utilisée par certains groupes pour préparer d'autres nanomatériaux carbonés[3]. Dans les présents travaux, du sodium et de l'éthanol sont placés dans un réacteur de type bombe Parr sous atmosphère inerte. Le mélange est porté en conditions supercritiques (220°C, 200 bar) pendant 72h, conduisant à la formation d'un intermédiaire réactionnel solide et sensible à l'air, probablement sous forme d'un clathrate d'éthanolate de sodium. Ce composé est ensuite pyrolysé sous azote, et le matériau carboné résultant est lavé dans de l'éthanol et de l'acide chlorhydrique. Nous présentons une étude sur l'influence de différents paramètres relatifs à la pyrolyse, tels que la température (750°C – 950°C) et la durée (2h – 24h), et à l'étape de lavage (lavage à l'éthanol, passage du produit dans un bain à ultrasons) sur le matériau final. Diverses techniques d'analyse à différentes échelles (diffraction des rayons X, MET, EELS, volumétrie d'adsorption à l'azote, ATG sous air) permettent de caractériser les échantillons synthétisés, et révèlent l'obtention d'un mélange de few-layer graphène (2 à 15 plans) et de carbone amorphe. En particulier, les surfaces spécifiques de ces matériaux peuvent atteindre 2600 m².g⁻¹ et comptent ainsi parmi les plus élevées reportées pour les matériaux de type graphène.

[1] K.S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo et al., Nature 490 (2012)192

[2] M. Choucair, P. Thordarson, J. A. Stride, Nature nanotechnology 4 (2009) 30

[3] M. Zheng, Y. Liu, S. Zhao et al., Inorganic Chemistry 49 (2010) 8674

AF-14-764

Propriétés texturales d'échantillons de nanotubes de carbone monoparois purifiés et désassemblés

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#AF-14-764

S. Fontana, F. Valsaque, E. Remy, J.F. Marêché, A. Desforges, C. Hérold, B. Vigolo.

Université de Lorraine - Vandoeuvre-Lès-Nancy.

Les nanotubes de carbone (CNTs) et, en particulier, les nanotubes de carbone monoparois (SWNTs) sont reconnus pour avoir un énorme potentiel dans de nombreux domaines d'applications comme l'énergie ou l'électronique. Néanmoins la production à grande échelle d'échantillons de CNTs de haute pureté sans défaut est toujours difficile. La présence de particules métalliques et l'assemblage de ces nanotubes en faisceaux constituent des obstacles à leur utilisation. Lors de cette étude, nous avons mis en œuvre différents traitements chimiques visant à purifier et à désassembler des échantillons de CNTs. L'effet de ces traitements sur les poudres de SWNTs a été étudié par volumétrie d'adsorption. Afin d'appréhender parfaitement leur texture poreuse, plusieurs gaz possédant des propriétés physiques différentes ont été utilisés (azote et krypton à 77,3 K et dioxyde de carbone à 298 K). Afin d'exploiter les résultats expérimentaux, nous avons utilisé dans le cas de l'azote et du dioxyde de carbone des modèles classiques comme les modèles BET, BJH, HK ou NLDFT. Les isothermes d'adsorption de krypton à 77,3 K étant plus complexes, un modèle spécifique a été développé. Nous avons calculé les énergies d'interaction entre le krypton et les nanotubes à l'aide d'un modèle continu et nous avons estimé les proportions de krypton dans chaque site d'adsorption par une modélisation géométrique des faisceaux.

Cette étude nous a permis d'estimer l'accessibilité des différents types de sites : elle montre, en particulier, que le taux d'ouverture avant et après le traitement de purification n'est pas modifié alors que la proportion de rainures (fraction de surface entre deux nanotubes à la périphérie des faisceaux) accessibles est nettement améliorée. Cette modélisation permet également d'en déduire la taille moyenne des faisceaux et montre que ceux-ci sont typiquement deux fois plus petits après le traitement de désassemblage.

AF-14-768

Mesure quantitative et résolue en espace de l'orientation locale et de l'anisotropie optique de carbones à partir de microscopies en lumière polarisée

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#AF-14-768

A. Gillard, V. Gérard L., W. Patrick, C. Guillaume, C. François.

LCTS - Pessac (France).

La microscopie optique en lumière polarisée a été une des premières techniques utilisées pour la caractérisation des carbones anisotropes, qui sont biréfringents. Une technique très populaire est la détermination des angles d'extinction entre polariseur et analyseur croisés, qui a été assez récemment rendue quantitative [1].

Nous proposons une méthode d'analyse qui permet d'obtenir une mesure de l'anisotropie optique (par exemple, l'angle d'extinction « classique », i.e. lorsque les plans basaux du carbone sont à 45° de l'axe du polariseur) résolue en espace, c'est-à-dire obtenue en chaque point de la zone micrographiée. Cette méthode repose sur la détermination préliminaire de l'orientation locale des plans basaux, également résolue en espace. Ces déterminations sont possibles à partir d'un ensemble de clichés de la même zone, obtenus d'abord sans analyseur pour plusieurs orientations du polariseur, puis avec un polariseur fixe et pour plusieurs orientations de l'analyseur. Les images sont repositionnées les unes sur les autres par une procédure automatisée ; ensuite, l'orientation locale des plans graphitiques est obtenue en chaque pixel par ajustement du modèle décrivant l'intensité du faisceau polarisé puis réfléchi. Pour finir, l'angle d'extinction « classique » est déterminé également en chaque pixel par ajustement du modèle décrivant l'intensité du faisceau polarisé, réfléchi et analysé.

Il est donc possible de créer des « cartes d'orientation » et des cartes de degré d'anisotropie en superposition à une simple micrographie de matériau carboné. La figure 1 illustre les possibilités de la procédure sur un composite C/C contenant une matrice en deux couches (Laminaire Lisse-MT et Laminaire Rugueux-HT).

[1] A. Pfrang, T Schimmel, Surface and Interface Analysis 2004;36(2):184-188.

CM-14-840

Adsorption et transport dans des modèles réalistes de schistes gazeux

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-840

C. Bousige ¹, R. Pellenq ¹, F.J. Ulm ², B. Coasne ¹.

¹MIT-CNRS - Cambridge (États-unis), ²MIT - Cambridge (États-unis).

Les gaz et huiles de schistes appartiennent à la classe des réservoirs d'hydrocarbures non conventionnels et représentent une ressource potentielle très importante. Les schistes riches en matière organique sont des composites naturels puisqu'ils sont une mixture de différents minéraux inorganiques ainsi que de matière carbonée poreuse et désordonnée, appelée kérogène. Afin de comprendre et prédire les propriétés d'adsorption, de transport, de résistance mécanique de tels carbones poreux, il convient d'élaborer des modèles atomiques réalistes permettant d'établir un lien fiable entre la structure et ses différentes propriétés. De tels modèles atomiques peuvent être obtenus par le biais de simulations Hybrid Reverse Monte Carlo (HRMC) [1,2]. Dans ces simulations, un modèle atomique numérique est produit en utilisant à la fois un champ de force réactif, permettant de décrire la chimie du matériau, et en utilisant une contrainte expérimentale sur la fonction de distribution de paires.

Dans cette présentation, des structures de kérogènes de maturités variées seront présentées. Après caractérisation standard de ces structures en termes de chimie et de distribution de tailles de pores, les modèles atomiques de kérogènes seront testés par rapport à un panel de mesures accessibles à la fois par la simulation et l'expérience, comme les isothermes d'adsorption d'azote ou d'autre gaz, densités d'états vibrationnelles et propriétés mécaniques. Ces modèles seront ensuite inclus dans des systèmes de grande taille cumulant diverses porosités afin de simuler les propriétés de transport d'hydrocarbures.

[1] R. McGreevy and L. Pusztai, Mol. Sim. 1, 359 (1988)

[2] S. Jain et al., Langmuir 22, 9942 (2006)

CM-14-881

Membranes de nanotubes de carbone monofeuillets fonctionnalisés pour l'extraction liquide-solide

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-881

J. Nicolle, H. Kaper, A. Grandjean, J. Cambedouzou.

ICSM - Bagnols Sur Cèze (France).

Les nanotubes de carbone monofeuillets (SWNTs) représentent un candidat prometteur comme matrice solide pour l'extraction sur support solide d'effluents contenant des ions polluants [1]. Ils combinent en effet une importante surface spécifique avec d'excellentes propriétés mécaniques, une grande résistance chimique, et des propriétés électriques intéressantes. De plus, ils peuvent être mis sous la forme de « papiers » qui constituent des membranes solides faciles à manipuler (Figure 1a).

Dans cette communication, nous décrivons une procédure simple pour fonctionnaliser les SWNTs par réaction de Diels Alder avec des molécules organiques possédant au moins une double ou une triple liaison carbone-carbone [2]. Nous considérons l'exemple du greffage de la molécule de diméthylacétylène dicarboxylate (DMAD) [3]. Grâce à une caractérisation minutieuse des SWNTs greffés, nous avons été capables de quantifier le taux de fonctionnalisation et d'estimer l'homogénéité du greffage. Le taux de fonctionnalisation s'est avéré modéré, avec une moyenne d'un greffon DMAD par nm de longueur de nanotube. Nous montrons qu'un tel greffage préserve les propriétés électroniques des SWNTs.

Nous présentons finalement les résultats des expériences de sorption des ions Cs⁺. Après un traitement préliminaire visant à échanger les groupements méthyles des DMAD par des atomes de sodium, nous avons mesuré l'isotherme de sorption des ions Cs⁺ (Figure 1b). Une capacité de sorption maximale de 250 mg de Cs⁺ par gramme de nanotubes a été déterminée sur nos échantillons, ce qui ouvre des perspectives stimulantes dans le domaine de la capture d'ions en milieu liquide.

[1] F. Belloni et al., *Envir. Sci. Technol.* 43, 1205 (2009).

[2] J. Cambedouzou et al., Brevet français FR 1351360.

[3] J. Nicolle et al., Mater. Chem. Phys. (2014, in press).

CM-14-960

Identification et caractérisation multi-analytique de nanocomposites carbonés naturels dérivés d'aérosols atmosphériques

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-960

M.A. Courty ¹, R. Benoit ², S. Bonnamy ³, P. Colombari ⁴, H. Glenat ¹, J.M. Martinez ⁵.

¹CNRS-UPR 8521 PROMES - Perpignan (France), ²CRMD Univ. Orléans - Orleans (France), ³CRMD Univ. Orléans - Orleans (France), ⁴LADIR UMR 7075 - Orleans (France), ⁵UPVD-UPR 8521 PROMES - Perpignan (France).

Les retombées au sol de carbone particulaire atmosphérique sont considérées comme essentiellement constituées de black carbon d'origine primaire. Peu d'études se sont intéressées aux matériaux carbonés solides créés en altitude. Cette lacune pourrait expliquer l'origine non élucidée de matériaux carbonés nanostructurés tracés dans des archives géologiques et archéologiques. Le travail présenté ici expose la démarche élaborée pour identifier des retombées récentes de nanomatériaux carbonés semblables à ceux des enregistrements anciens, remonter aux sources d'aérosols, aux mécanismes et aux conditions de synthèse. L'étude s'appuie sur un suivi de dépôts récents d'aérosols corrélatives de rentrées atmosphériques haute vélocité (météore, météorite), d'épisodes de précipitation brutale (neige, pluie, grêle) associés à des rentrées atmosphériques de masses d'air atlantique ou sahariennes, et l'analyse de filtres à particules d'avion. Toutes ces situations présentent une famille de matériaux carbonés solides constituée de filaments, fibres, films, et sphérules de couleurs variées, de taille millimétrique et infra-mm, identiques aux polymorphes carbonés des enregistrements anciens. La similitude des composés carbonés entre situations actuelles et anciennes est confirmée par les données multi-analytiques. L'analyse isotopique permet de reconnaître deux sources de carbone, pur ou mélangées: combustible fossile et biomasse actuelle. Le couplage SEM/ TEM /AFM met en évidence l'architecture nanostructurée de tous les polymorphes carbonés et la présence de nanoparticules non carbonées (métaux, oxydes métalliques, argiles) dispersées au sein de la matrice carbonée. Le couplage DRX, Tof-SIMS et spectrométrie permet de différencier des phases cristallisées (graphite, graphène) de type papier froissé - typiques des noirs d'acétylène – et de carbonés aliphatiques amorphes, souvent hiérarchisés en nanocomposites multicouches adhérant à des films d'aérosols minéraux, marins ou terrestres. Les analyses en ATD et les mesures de nano indentation montrent l'importance de la charge en nanométaux sur les propriétés mécaniques et thermiques des nanocomposites. Ces données suggèrent que les nanocomposites carbonés singuliers

marqueraient une intensification des transformations complexes du carbone atmosphérique (écoulement diphasique, gaz/gaz, gaz/particules, catalyse, nucléation, condensation, coagulation, chute en pluie) lors des rentrées atmosphériques à haute vitesse

CM-14-1003

Optimisation de l'encapsulation de nanoparticules magnétiques dans des nanotubes de carbone et application biomédicale

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1003

D. Begin ¹, X.J. Liu ¹, C. Pham Huu ¹, W. Baaziz ¹, B. Pichon ², G. Melinte ², O. Ersen ², C. Wilhelm ³, F. Gazeau ³, S. Bégin-Colin ⁴.

¹CNRS - UdS - Srasbourg (France), ²UdS - CNRS - Srasbourg (France), ³Paris Diderot - CNRS - Paris (France), ⁴UdS - CNRS - Strasbourg (France).

L'association de nanoparticules d'oxydes métalliques et de nanostructures carbonées (nanotubes, nanofibres, graphènes multi-couches), fait à l'heure actuelle l'objet de nombreuses recherches du fait du potentiel énorme de tels composites (batteries, magnétisme, nanoélectronique, vectorisation de médicaments...). Nous reportons une synthèse originale en une ou deux étapes de tels nanomatériaux pour le remplissage (à fort taux) de nanotubes de carbone avec des particules magnétiques d'oxydes de fer et de cobalt présentant une taille et une forme uniformes. Le remplissage des nanotubes se fait de manière sélective lorsque ceux-ci ont subi un traitement thermique adapté afin d'éliminer l'oxygène présent à leur surface. La synthèse des nanoparticules est réalisée in situ dans les nanotubes de carbone qui jouent en fait le rôle de "nanoréacteurs". Avec le précurseur à base de fer, des nanoparticules de Fe₃O₄ sphériques et monodisperses en taille sont obtenues et nous notons que le diamètre des NPs à l'intérieur des NTCS est de 13 nm alors que les NPs synthétisées à l'extérieur ont un diamètre de 8 nm. Dans le cas du cobalt, la stabilité du précurseur de cobalt est très élevée et le rendement en NPS est très faible sans CNTS. Quand la synthèse est réalisée dans les NTCS, des polyèdres très bien définis de taille proche de 50 nm sont obtenus avec un fort rendement massique. De plus le confinement des particules de cobalt dans les NTCS les protège de l'oxydation.

Enfin une synthèse in situ en deux étapes (synthèse en présence du précurseur de fer puis synthèse répétée avec le précurseur de cobalt) a permis d'incorporer des NPs magnétiques avec un rendement massique élevé. La seconde étape impliquant le précurseur de cobalt permet de stabiliser et de bloquer les nanoparticules magnétiques dans le canal interne des nanotubes. Nous avons d'ailleurs démontré que de tels CNTs magnétiques ont des applications potentielles dans le domaine biomédical : ils sont internalisés par des cellules, sont

manipulables par un champ magnétique externe et ont du potentiel en imagerie par IRM et en hyperthermie.

Baaziz et al... Chem. Mat., 24 (2012) 1549-1551

Baaziz et al... J. Mat. Chem. A 1 (44 (2013) 13853-13861

CM-14-1005

Inkjet printing of orientated arrays of single-wall carbon nanotubes

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1005

F. Torres-Canas ¹, C. Zamora-Ledezma ², C. Blanc ¹, P. Silva ², E. Anglaret ¹.

¹L2C-UM2 - Montpellier (France), ²IVIC - Caracas (Venezuela, république bolivarienne du).

Nanotube-based patterns and films have exciting potential applications in electronics and optoelectronics. One of the key issues to optimize the electrical and optical properties of nanotube arrays is the control of their orientation. So far, orientation of nanotubes in thin films was achieved i) directly during CVD growth [1], ii) using liquid dispersions: by dielectrophoresis [2], in an hydrodynamic flow [3,4], in the field of an host liquid crystal [5], by formation of a liquid crystal in concentrated suspensions [6], or iii) by stretching composites [7]. However, versatile and industry-compatible methods are still needed, and inkjet printing appears to be a good candidate. Recently, Denneulin et al. reported an heterogeneous orientation of SWNT in inkjet printed lines, with a preferential orientation parallel to the lines at the edges and perpendicular in the sub-surface [8]. On the other hand, Beyer et al. reported an homogeneous alignment parallel to the lines for inkjet printed SWNT, and assigned it to the formation of a nematic phase for special printing rates [9].

Here, we present a coupled Raman/SEM study of the alignment of SWNT during inkjet printing of aqueous suspensions as a function of temperature, nanotube concentration and printing conditions. We report a very good alignment of the nanotubes, especially at the edges of the printed patterns, and we discuss the contributions of hydrodynamics and thermodynamics to the orientation.

References

[1] K. Hata et al, Science (2004), 306, 132002 ; [2] S. Shekhar et al. ACS Nano (2011), 5, 1739 ; [3] C. Zamora-Ledezma et al, Nano Lett., (2008), 8 (12), 4103 ; [4] Q. Li et al, J. Phys. Chem. B (2006), 110, 13926 ; [5] N. Ould-Moussa et al, Liq. Cryst. (2013), 40, 12 ; [6] C. Zamora-Ledezma et al, Phys. Rev. E. (2011), 84, 062701 ; [7] C. Zamora-Ledezma et al, Phys. Rev. B. (2009), 80, 113407 ; [8] A. Denneulin et al, Carbon (2011), 49, 2603 ; [9] S.T. Beyer et al. Langmuir (2012), 28, 8753.

AF-14-1094

Nanostructures de Carbone Dopées pour l'Emission de Champ

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#AF-14-1094

R. Wang ¹, R. Arenal ², A. Masseboeuf ¹, M. Monthieux ¹.

¹CEMES - Toulouse (France), ²INA - Zaragoza (Espagne).

Les remarquables propriétés physiques et chimiques des nanotubes de carbone (C-NT) ont fait que ces nanostructures (NS) ont attiré un très grand intérêt ces vingt dernières années (1-4). A titre d'exemple, nous soulignons les qualités exceptionnelles de ces nano-objets dans l'émission de champ (5). Notons également que d'autres NS de C, telles que les nano-cônes (6), se sont aussi révélées comme de très bons émetteurs de champ (7). Par ailleurs, les propriétés électroniques de tous ces nanomatériaux de C peuvent être modulées via l'incorporation des atomes dopants dans leurs structures (2, 8). Dans ces travaux, nous avons donc étudié le dopage (par de N et/ou du B) de différentes sortes des NS de C, sur lesquelles nous étudierons par la suite leurs propriétés d'émission de champ.

Nous avons combiné des études par TEM ((HR)TEM) et STEM-EELS) dans des microscopes corrigés d'aberrations (travaillant à 80 kV pour éviter l'endommagement des NT) avec des mesures de XPS. L'ensemble de ces analyses nous a permis d'étudier la structure de ces nano-objets ainsi que d'identifier et de connaître précisément leur composition élémentaire (même au niveau sous-nanométrique), Figure 1. Tous ces résultats seront discutés en profondeur dans cette contribution.

Ces études sont financées par les projets LASCAR (ANR-13-BS04-0007) et ESTEEM2 (I3-UE, 312483), ainsi que par le LEA-TALEM (CNRS-U. Zaragoza).

Références

1. Iijima, S. Nature (1991).
2. Odom, T. W., et al. J. Phys. Chem. B (2000).
3. Ayala, P., Arenal, R., et al. Rev. Mod. Phys. (2010).
4. Fu, X. N. et al. Solid Films (2013).

5. Liu, C., et al. *J. Nanoeng. & Nanosys.* (2013).
6. Jacobsen, R. L. & Monthieux, M. *Nature* (1997).
7. Houdellier, F., et al. *Carbon* (2012).
8. Lim, S. H. et al. *Phys. Rev. B* (2006).

CM-14-1099

Configuration Atomique des Nanotubes Monoparoi de Carbone Dopés à l'Azote: Etudes Expérimentaux et Théoriques

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1099

R. Arenal ¹, K. March ², C. Ewels ³, X. Rocquefelte ³, M. Kociak ², A. Loiseau ⁴, O. Stephan ².

¹Laboratorio de Microscopias Avanzadas (LMA), Instituto de Nanociencia de Aragon (INA), Universidad de Zaragoza - Zaragoza (Espagne), ²Laboratoire de Physique des Solides (LPS), CNRS UMR 8502, Université Paris Sud XI - Orsay (France), ³Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), CNRS UMR6502, Université de Nantes - Nantes (France), ⁴Laboratoire d'Etude des Microstructures (LEM), UMR 104 CNRS-ONERA - Chatillon (France).

La configuration atomique d'un dopant dans une nanostructure (NS) a un rôle très important dans les propriétés de celle-ci. C'est le cas, par exemple, des nanotubes de carbone dopés à l'azote (CN_x-NT), où leurs propriétés (optiques, électroniques) dépendent de l'arrangement atomique des atomes dopants dans ces NS [1-4]. Il est donc indispensable d'avoir accès à cette information à une échelle locale, voire atomique. Ce genre d'études nécessite des mesures de précision, combinant une haute résolution spatiale et une haute sensibilité spectroscopique. Pour atteindre ces objectifs, nous avons développé des études EELS résolues atomiquement, Fig. 1. Cela nous a permis de détecter des atomes individuels d'azote dans des nanotubes de carbone mono-paroi. Par ailleurs, ces résultats ont été interprétés par des calculs ab-initio, Fig. 1(c-d). Ces études ont permis d'élucider une question cruciale concernant la configuration atomique de l'azote de ces NT-CN_x monoparoi ce qui aura une grande importance pour les potentielles applications technologiques de ces nanostructures [5]. L'ensemble de ces résultats sera discuté en profondeur dans cette contribution.

Ces études ont été financées par les projets ESTEEM2 (I3-UE, 312483) et CNRS (FR3507).

[1] R. Arenal, X. Blase, A. Loiseau, *Adv. Phys.* (2010).

[2] P. Ayala, R. Arenal, et al., *Rev. Mod. Phys.* (2010).

[3] P. Ayala, R. Arenal, et al., *Carbon* (2010).

[4] C.P. Ewels, M. Glerup, J. Nanosci. Nanotech. (2005).

[5] R. Arenal, et al., submitted.

Fig. 1. (a) Image HAADF d'un NT-CN_x, un spectre-image EELS (SI) a été acquis dans la région en rouge. (b) Sélection de 3 spectres individuels extraits du SI ((i)-(iii)), le quatrième spectre est la somme des (i) & (ii). (c) Structures fines près du seuil N-K montrant un pic à ~401 eV. Nos calculs ab-initio (DFT), nous ont montré qu'il correspond à une configuration de N en substitution, (d).

CM-14-1232

Effet de la stoechiométrie et de réactivité des supports sur la morphologie des CNTs croissant sur ceux-ci par CVD assisté par catalyseur

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1232

B. Bouchet-Fabre ¹, M. Pinault ¹, M. Mayne-L'hermite ¹, F. Alvarez ², C. Reynaud ¹, T. Minéa ³.

¹CEA-NIMBE - Saclay (France), ²Unicamp-LIITS - Campinas(sp) (Brésil), ³UPsud-LPGP - Orsay (France).

Nous présentons la forte influence de la stoechiométrie des substrats sur la croissance de nanotubes de carbone CNT par dépôt chimique en phase vapeur CVD à 850° C, assisté de ferrocene comme source de catalyseur.

Des couches minces sous-stoechiométriques de tantale nitruré (TaN_{1-x} , Ta_3N_{5-x}) et de titane nitruré (TiN_{1-x}) ont été déposées par pulvérisation magnétron sur silicium et utilisées pour étudier l'influence du substrat sur la croissance de nanotubes de carbone alignés. Les substrats bruts et les interfaces CNTs/substrat ont été caractérisés par diffusion des RX aux grands angles en incidence rasante GIWAXS, microscopie à balayage et XPS. La morphologie des nanotubes de carbone explorés par microscopie électronique (balayage, transition) dépend fortement des substrats-couches minces : on observe en particulier une discontinuité de leur diamètre et vitesse de croissance au passage à la stoechiométrie des couches minces. On observe aussi une croissance plus ou moins rectiligne des CNTs suivant la nature de la couche mince support. Ces effets seront analysés en fonction de la réactivité de la surface, des échanges atomiques et des phases catalytiques formées durant le processus.

AF-14-1296

Synthèse de nanotubes de carbone (NTCs) dans une matrice d'alumine nanoporeuse(PAA). Etudes de l'impact de la taille de nanopores, du volume et de la morphologie du catalyseur de Ni sur la distribution des NTCs

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#AF-14-1296

L. Sacco, I. Florea, M. Châtelet, C.S. Cojocaru.

Ecole Polytechnique - Palaiseau (France).

Recentement les matrices d'alumine poreuse(AAP) ont commencée d'être utilisée comme support pour la croissance des nanotubes des carbone (NTCs) qui trouvent des applications dans le domaine de l'électronique [1]. Leur particularité dérive du fait qu'en ajustant convenablement les paramètres d'anodisation on peut synthétiser des membranes nanoporeuses avec des caractéristiques bien définies en termes de taille, diamètre et longueur de nanopores. Une fois la matrice synthétisée le dépôt du catalyseur de Nickel à la base des pores se fait en utilisant un procédé d'électrodéposition en mode pulsé qui permet de mieux contrôler le volume des nanoparticules déposés. La croissance de NTC à l'intérieur des nanopores est réalisée en utilisant la méthode de synthèse CVD assistée par filaments-chauds. Le présent travail est consacré à l'étude de l'influence de la taille de pores, le volume du catalyseur et de sa morphologie sur la distribution de NTC synthétisés dans la matrice poreuse. Les différents études réalisées nous ont permis d'observer que le volume et la morphologie de la nanoparticule catalytique a la base des pores sont des paramètres critique pour la croissance de NTCs. La figure montre des images de microscope électronique à balayage enregistrées sur des échantillons où la synthèse de NTC a été effectuée. Pour les matrices support la taille moyenne de pores est de 35nm et respectivement de 50 nm. Concernant le croissance des NTCs on peut deviner à travers les images MEB qu' il y a une différence au niveau de la densité des tubes dans le deux situations ce que nous corrélons a la taille des pores qui détermine la mise en forme de la nanoparticule catalytique. Pour comprendre ce phénomène nous avons effectué des études complémentaires par MEB et MET sur des échantillons en lames minces préparées par FIB après dépôt des nanoparticules et la croissance des nanotubes.

CM-14-1305

Remplissage de nanotubes de carbone hydrophobes par l'eau

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1305

E. Paineau ¹, P.A. Albouy ¹, S. Rouzière ¹, S. Rols ², P. Launois ¹.

¹Laboratoire de Physique des Solides, UMR 8502, Université Paris-Sud, Bât. 510 - 91405 Orsay (France), ²Institut Laue-Langevin, BP 156 - 38042 Grenoble (France).

Le remplissage spontané par l'eau des nanotubes de carbone (NTC), hydrophobes, est un phénomène contre-intuitif et qui n'est pas entièrement résolu. Cependant, certaines études laissent espérer que les membranes à base de NTC pourraient appartenir à la prochaine génération de membranes pour la filtration de l'eau de mer par osmose inverse. Après un rapide résumé des propriétés originales de l'eau confinée dans les nanotubes de carbone, nous nous focaliserons sur la structure de l'eau au cours du remplissage des NTC [1]. Nous présentons ici une étude complète in situ du remplissage de NTC monoparois, réalisée à température ambiante par diffusion des rayons X. Une méthode systématique a été développée pour déterminer les profils de densité radiale de l'eau à partir des variations de l'intensité diffusée. Le remplissage par l'eau est homogène en dessous de 4% en masse tandis qu'au-delà, l'eau se structure en trois couches distinctes. Ces résultats seront discutés par rapport aux études théoriques et de simulations existantes, qui soulignent l'importance des modifications du réseau de liaisons hydrogène de l'eau nanoconfinée et des interactions entre l'eau et la paroi du nanotube.

[1] E. Paineau, P.-A. Albouy, S. Rouzière, A. Orecchini, S. Rols and P. Launois, Nano Lett. 2013, 13, 1751

CM-14-1310

Nanotexture des pyrocarbones: caractérisation et modélisation

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1310

G. Vignoles ¹, J.M. Leyssale ², J.P. Da Costa ³, P. Weisbecker ², M. Monthieux ⁴, C. Germain ³, P. Puech ⁴, H.E. Fischer ⁵, S. Jouannigot ², P. Mallet-Ladeira ⁴, N. Ratel-Ramond ⁴, S. Joulié ⁴, B. Farbos ⁶, R. Urs ⁷, M. Lalanne ¹, A. Gamboa ¹, G. Chollon ².

¹Université Bordeaux - LCTS - Pessac (France), ²CNRS - LCTS - Pessac (France), ³Bx Sci Agro - IMS - Talence (France), ⁴CNRS - CEMES - Toulouse (France), ⁵ILL - Grenoble (France), ⁶Université Bordeaux - LCTS/IMS - Pessac (France), ⁷Université Bordeaux - IMS - Talence (France).

Les carbones pyrolytiques ou pyrocarbones sont des constituants essentiels en tant que matrice ou interphases de matériaux composites destinés à des applications sous hautes températures dans les domaines aérospatial et de l'énergie. Leurs performances dépendent fortement de leur nanotexture, qui est très variée et doit être contrôlée lors de la fabrication par dépôt ou infiltration chimique en phase vapeur (CVD/CVI). Nous récapitulerons ici des travaux récents sur les pyrocarbones.

Trois variétés texturales ont été préparées, avec des tailles de domaines cohérents variant entre 2 et 5 nm : le Laminaire Lisse, avec un degré moyen de texturation, les Laminaires Rugueux et Régénéré, avec un degré élevé de texturation. Ils ont été soumis à des traitements thermiques à des températures croissantes.

Une caractérisation par diffraction de neutrons a permis la production de Fonctions de Distribution de Paires (PDF), qui permettent de bien distinguer ces pyrocarbones les uns des autres, et de facteurs de structure, qui donnent des informations sur les tailles de « cristallites », informations confirmées par spectroscopie Raman.

Sur la base d'images de MET à haute résolution en mode franges de réseau (HRTEM-LF), des indicateurs quantitatifs basés sur la corrélation spatiale des orientations de texture permettent également de distinguer les différents pyrocarbones.

La structure et les propriétés de pyrocarbones hautement texturés ont été simulées par la méthode de reconstruction atomistique guidée image (IGAR), qui combine une analyse et une

synthèse d'images et des simulations de dynamique moléculaire. Des indicateurs structuraux comme des images HRTEM-LF simulées, des facteurs de structure et des PDF sont comparés aux données expérimentales : l'accord est excellent pour les formes les plus texturées, les autres variétés requérant des outils plus performants et des dimensions de modèle supérieures.

Des propriétés mécaniques et thermiques sont calculées sur ces modèles, ce qui donne accès à une corrélation structure/propriétés. On note en particulier l'influence de la distribution de défauts comme les joints de domaines graphéniques, les dislocations-vis et les défauts ponctuels. La comparaison avec des tests de nano-indentation donne un bon accord.

Nous discuterons pour finir de l'applicabilité potentielle de ces méthodes de modélisation à d'autres types de carbones.

Les auteurs remercient l'ANR pour son financement du projet « PyroMaN » (ANR-BLAN-2010-0929).

CM-14-1358

Apports de la spectroscopie Raman et de l'imagerie Raman rapide à l'étude des allotropes .

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1358

B. Beccard ¹, M. Wall ².

¹Thermo Scientific - Villebon (France), ²Thermo Scientific - Madison (États-unis).

La spectroscopie Raman, quoique déjà ancienne, est une technique permettant l'étude des différents allotropes du carbone. Les techniques de cartographies associées à la spectroscopie Raman ont permis des études sur le graphène et différents types de films DLC.

La demande pour des analyses avec des résolutions spatiales de plus en plus grandes et pour l'analyse de surfaces de plus en plus grandes sur des substrats divers a conduit à des développements instrumentaux permettant une plus grande sensibilité et une plus grande vitesse d'analyse.

L'analyse par spectroscopie Raman reste cependant tributaire de la variabilité des spectres en fonction de la longueur d'onde de l'excitatrice et de la puissance laser appliquée à l'échantillon.

Un autre "inconvenient" de la spectroscopie Raman est la forte densité énergétique appliquée à l'échantillon qui peut conduire à des transformations de celui-ci.

Des exemples d'application et des conséquences sur les spectres de ces différents paramètres seront étudiés dans le cas des nanotubes de carbone, du graphène et de films DLC, ainsi que sur des nanocristaux de diamants.

KN-14-1378

Modélisation atomistique de carbones graphéniques nanocristallins 2D et 3D: structure et propriétés élastiques

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#KN-14-1378

B. Farbos ¹, J.P. Da Costa ², P. Weisbecker ¹, C. Germain ², H.E. Fischer ³, G.L. Vignoles ¹, J.M. Leyssale ¹.

¹LCTS - UMR 5801 CNRS-Univ. Bordeaux-Herakles-CEA - Pessac (France), ²IMS UMR 5218 CNRS-Univ. Bordeaux-IPB - Talence (France), ³Institut Laue-Langevin - Grenoble (France).

Les propriétés exceptionnelles - mécaniques, thermiques, électroniques - du graphite et du graphène sont bien connues. Cependant, de nombreux matériaux ou nanomatériaux carbonés, dérivant de ces structures idéales, sont constitués de plans de carbone hexagonal (graphène) de seulement quelques nanomètres, connectés entre eux par des défauts (joints de grains) et pouvant être empilés les uns sur les autres de manière désordonnée (empilement turbostratique). C'est souvent le cas des feuillets de graphène synthétisés par dépôt chimique à partir de la phase vapeur (CVD) ou des carbones pyrolytiques - constituant les matrices ou interphases de matériaux composites pour applications à haute température - également déposés par CVD. On peut également citer le cas de matériaux, initialement cristallins, soumis à un flux prolongé d'électrons, de neutrons ou d'ions. Les propriétés de tels matériaux, pour lesquels le ratio entre cristallites et défauts est proche de 1, sont mal connues.

Nous avons récemment proposé une démarche originale: la méthode IGAR, pour "Image Guided Atomistic Reconstruction" [1,2] permettant de générer des représentations réalistes de ce type de matériaux en combinant analyse (2D) et synthèse (3D) d'images de microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) et simulations de dynamique moléculaire. Dans cet exposé nous présenterons cette méthode ainsi que des résultats obtenus ces dernières années concernant la nano-texture/structure de différents pyrocarbones (PyC). Nous montrerons que cette méthode permet de générer des modèles capables de reproduire à la fois les images HRTEM des matériaux (nanotexture) ainsi que les données de diffraction (nanostructure) dans les espaces réel et réciproque, de manière suffisamment quantitative pour différencier des PyCs dont les tailles de cristallites, obtenues par diffraction, ne diffèrent que de quelques nm.

Nous discuterons ensuite de la relation entre la nano-structure/texture de ces matériaux et leurs modules élastiques en traction, calculés à partir des modèles par dynamique moléculaire. Ces résultats seront comparés à ceux obtenus pour des modèles de graphène poly-cristallin, générés de manière similaire.

Les auteurs remercient l'ANR pour son financement du projet « PyroMaN » (ANR-BLAN-2010-0929).

[1] Leyssale et al. *App. Phys. Lett.* 95, 231912 (2009).

[2] Leyssale et al. *Carbon* 50, 4388 (2012).

AF-14-1420

Cinétique de perte d'hydrogène de a-C:H chauffés : étude par spectroscopie Raman multi longueur d'onde.

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#AF-14-1420

C. Pardanaud ¹, C. Martin ¹, G. Giacometti ¹, P. Roubin ¹, R. Arenal ², R. Fernandez-Pacheco ², P. Puech ³, M. Biggs ⁴.

¹Université Aix-Marseille/CNRS - Marseille (France), ²Universidad de Zaragoza - Zaragoza (Espagne), ³Université de Toulouse/CNRS - Toulouse (France), ⁴Adelaide University - Adelaide (Australie).

La spectroscopie Raman est une technique de choix pour la caractérisation du carbone. La puissance de cette technique ne s'arrête pas à de l'identification puisque par l'analyse des bandes associées aux modes de vibration du matériau étudié, il est également possible d'obtenir d'autres informations : composition chimique, taux de carbone sp^2/sp^3 , présence de défauts, ... L'influence d'un chauffage par un traitement thermique permet également de mieux connaître les matériaux étudiés. La structure électronique des carbones hybridés sp^2 fait également de la spectroscopie Raman une spectroscopie résonante : utiliser plusieurs longueurs d'onde permet d'obtenir plus d'informations sur ceux-ci (les courtes longueurs d'ondes étant résonantes avec les domaines aromatiques de petite taille).

Nous avons par le passé utilisé des traitements thermiques sur des carbones amorphes hydrogénés (a-C:H) et couplé la spectroscopie Raman à d'autres techniques (analyse par faisceau d'ions, spectroscopie de masse) permettant d'étudier leur stabilité thermique et la perte d'hydrogène [1]. Nous avons ainsi pu relier certains paramètres spectroscopique au taux d'hydrogène du a-C:H étudié. Nous avons à la suite de cela mis en évidence le dégazage à long terme de l'hydrogène dans un a-C:H de type « hard » en mesurant sous atmosphère inerte l'évolution en temps réel des spectres Raman du matériau (échelles de temps : jusqu'à 4 jours) [2]. Cette étude est généralisable à une plus vaste gamme de a-C:H ou a-C:D [3]. Nous avons également effectué une étude multi longueur d'onde d'un grand nombre de carbones présentant un large spectre d'état de désordre, qui nous a permis de conclure qu'en fonction de la longueur d'onde étudiée les spectres étaient plus ou moins sensibles à l'état de désordre local [4].

Le travail que nous présentons exploite ce dernier point. Il s'agit d'une analyse Raman multi longueur d'onde couplée à une analyse Raman thermique sur des temps longs de a-C:H afin de mieux caractériser la perte d'hydrogène en fonction de la taille des domaines aromatiques à proximité desquels ces hydrogènes sont liés. Une analyse de perte d'énergie d'électrons (EELS) est également utilisée afin de contrôler le taux de carbone sp^3 .

[1] C. Pardanaud et al., *Diamond Relat. Mater.* 34, 100 (2013).

[2] C. Pardanaud et al., *Diamond Relat. Mater.* 37, 92 (2013).

[3] C. Pardanaud et al., en prép. (2014)

[4] C. Pardanaud, et al., *Vib. Spec.* 70, 187 (2014).

CM-14-1422

Nanostructuration du graphène multifeuillets par voie catalytique : étude par 3D TEM et spectroscopie EELS

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1422

G. Melinte¹, S. Moldovan¹, O. Ersen¹, S. Begin-Colin¹, I. Florea², R. Arenal³, W. Baaziz⁴, I. Janowska⁴, D. Begin⁴, C. Pham-Huu⁴.

¹Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), CNRS - Université de Strasbourg - Strasbourg (France), ²Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM), École Polytechnique - CNRS - Palaiseau (France), ³Instituto de Nanociencia de Aragon (INA), Universidad de Zaragoza - Zaragoza (Espagne), ⁴Institut de chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé (ICPEES), CNRS - Université de Strasbourg - Strasbourg (France).

La nanostructuration du graphène multifeuillets (FLG) par voie catalytique est un processus très étudié de nos jours, en raison des applications potentielles des nanostructures ainsi obtenues. Il peut être induit par l'action catalytique des nanoparticules (NPs) à base de fer déposées sur les FLGs soumises à un traitement thermique sous hydrogène. Le résultat est la création des tranchées dans les feuillets avec une certaine profondeur, largeur et orientation. Pour comprendre ce processus et résoudre les caractéristiques du système final, nous avons utilisé la tomographie électronique combinée à la microscopie à haute résolution et à la spectroscopie EELS [1]. Elles ont permis de déterminer l'orientation des tranchées dans des directions de type « zigzag » et « armchair » et de montrer que l'activité catalytique des NPs est liée à leurs positions initiales par rapport à la topographie du support constituée de bords, marches et terrasses. L'influence des marches sur les caractéristiques du système final a été aussi étudiée : si la hauteur de la marche est inférieure à la taille de la particule, celle-ci continue de découper en restant en contact avec le plan graphitique initial (Figure), tandis que si la hauteur est supérieure à la taille des particules, des tunnels sont créés à l'intérieur de la feuille par l'avancement des NPs. En revanche, si une particule rencontre un bord durant la découpe, son activité par la suite dépend de l'angle d'incidence, ce qui peut s'expliquer par un déséquilibre entre les forces d'interaction entre la particule et les parois latérales de la tranchée.

[1] G. Melinte et al, Nat Commun, in press.

Figure: Etude par tomographie électronique de l'influence d'une marche sur le processus catalytique : a) image TEM; b) coupe longitudinale par la reconstruction; c), d) coupes transverses aux positions indiquées sur l'image TEM.

CM-14-1466

Raman spectroscopy as a tool to study the doping of graphene

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1466

M. Paillet¹, R. Parret¹, M. Rubio-Roy², A. Tiberj¹, J.R. Huntzinger¹, P. Landois¹, M. Mikolasek¹, S. Contreras¹, J.L. Sauvajol¹, E. Dujardin², A.A. Zahab¹.

¹L2C Université Montpellier 2 - CNRS - Montpellier (France), ²CEMES Université de Toulouse - CNRS - Toulouse (France).

In this communication, we will illustrate how Raman spectroscopy can be used to study the doping of graphene. We will first report data recorded by in situ Raman experiments on single-layer (SLG) graphene during exposure to rubidium vapor. By this way, we have been able to follow continuously the changes of the G and 2D bands features over a broad doping range (up to about 10^{14} electrons/cm²). Previous theoretical predictions have shown that the evolution of the G-mode in SLG results from the competition between adiabatic and non-adiabatic effects. We emphasize that a possible substrate pinning effect, which inhibits the charge-induced lattice expansion of graphene layer, can strongly influence the G band position [1].

In the second part, we will show that the charge carrier density of graphene exfoliated on a SiO₂/Si substrate can be finely and reversibly tuned between electron and hole doping with visible photons. This photo-induced doping happens under moderate laser power conditions but is significantly affected by the substrate cleaning method. In particular, it requires hydrophilic substrates and vanishes for suspended graphene. These findings also suggest that Raman spectroscopy is not always as non-invasive as generally assumed [2].

Finally, we will discuss how these results can be useful to extract information about graphene doping and strain from Raman measurements.

References

[1] R. Parret, M. Paillet, J.-R. Huntzinger, D. Nakabayashi, T. Michel, A. Tiberj, J.-L. Sauvajol, A.-A. Zahab, ACS Nano, 7 (2013) 165.

[2] A. Tiberj, M. Rubio-Roy, M. Paillet, J.-R. Huntzinger, P. Landois, M. Mikolasek, S. Contreras, J.-L. Sauvajol, E. Dujardin, A.-A. Zahab, Scientific Reports, 3 (2013) 2355.

CM-14-1511

Graphène nanoporeux stable à l'air

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1511

O. Yuschuk ¹, J. Landers ¹, J. Coraux ¹, M. De-Santis ¹, N. Bendiab ¹, L. Magaud ¹, S. Lamare ², F. Chérioux ².

¹Université Grenoble Alpes, Institut NEEL - Grenoble (France), ²Université de Franche-Comté, Institut FEMTO-ST - Besançon (France).

Des propriétés peu accessibles dans le graphène idéal ont été prédites en présence de nanopores, notamment une bande interdite au niveau de Fermi [1], particulièrement intéressante dans l'objectif d'une électronique logique, et des bandes électroniques plates, propices au développement du magnétisme [2]. Les méthodes rapportées dans la littérature, « top-down », qui consistent à lithographier une couche pleine de graphène, n'offrent qu'une résolution spatiale limitée, et génèrent des défauts sur les bords susceptibles de localiser des états électroniques. Nous avons développé une approche « bottom-up » offrant une résolution spatiale ultime dans la définition de la taille des pores. Cette approche repose sur une réaction de polymérisation dite convergente (une crotonisation), confinée à deux dimensions sur la surface de substrats métalliques (e.g. Au, Ag, Cu), qui conduit à la formation d'un réseau seulement constitué de cycles benzéniques interconnectés. Notre étude s'appuie sur des mesures par microscopie à effet tunnel, sous ultra-haut vide, in situ. Ces résultats expérimentaux sont confrontés à des simulations ab initio qui permettent d'établir la structure des réseaux poreux et d'intermédiaires réactionnels. Les réseaux poreux obtenus sont stables à l'air, comme le montre une analyse par microscopie après exposition à l'air, ainsi que des mesures par spectroscopie Raman à l'air.

References

[1] T.G. Pedersen et al. Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136804.

[2] J. Landers, et al. submitted

CM-14-1525

Nanotubes de carbone semi-conducteurs obtenus sans séparation : un matériau bas coût pour l'électronique plastique

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1525

M. Jouni, N. Hugot, J.P. Simonato, C. Celle, P. Chenevier.

CEA - Grenoble (France).

Les nanotubes de carbone (NTC) monoparois sont synthétisés sous la forme d'un mélange de NTC métalliques et de NTC semi-conducteurs, les deux types montrant des qualités remarquables pour l'électronique. Malheureusement, les NTC métalliques produisent des court-circuit dans les applications en semi-conducteur, et les méthodes de séparation de deux types sont très coûteuses, ce qui rend le matériau séparé inaccessible pour les technologies de l'électronique plastique.

Nous proposons une méthode d'extinction chimique sélective [1] des NTC métalliques qui élimine la source de court-circuit sans séparation, et conserve la très grande qualité des NTC semi-conducteurs. Cette réaction sélective, utilisant un nouveau réactif : le diazoéther, est également efficace sur les NTC de petits et grands diamètres (sources de NTC CoMocat, arc, torche à plasma). Le produit, obtenu en solution aqueuse, peut être directement utilisé dans les procédés d'impression et de spray. Les transistors fabriqués par spray de NTC sur plastique PEN montrent un gain d'un facteur 100 dans le rapport I_{on}/I_{off} lorsque les NTC ont été traités par le diazoéther.

[1] Darchy L, Hanifi N, Vialla F, Voisin C, Bayle P-A, Genovese L, Celle C, Simonato J-P, Filoramo A, Derycke V, Chenevier P. A highly selective non-radical diazo coupling provides low cost semi-conducting carbon nanotubes. Carbon. 2014;66(0):246-58

CM-14-1533

Simulation de systèmes hybrides nanotubes - molécules photo-actives

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1533

A. Belhboub ¹, P. Hermet ², A. Rahmani ³, J.L. Bantignies ¹.

¹Université Montpellier 2, Laboratoire Charles Coulomb UMR 5221, F-34095 - Montpellier (France), ²Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253 CNRS-UM2-ENSCM-UM1, Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ³Laboratoire de Physique des matériaux et Modélisation des Systèmes, Université Moulay Ismaïl, Faculté des sciences (Unité associée au CNRST-URAC08), - Meknès (Maroc).

L'étude des systèmes hybrides MPA@CNT de type *peapods* mettant en jeu des molécules photoactives (MPA) confinées dans des nanotubes de carbone monofeuillets (CNT) trouve sa motivation dans la possibilité de moduler, voir contrôler, les propriétés physiques des nanotubes.

De nombreuses études expérimentales, utilisant en particulier les spectroscopies vibrationnelles, s'intéressent aux propriétés physiques de ces systèmes hybrides. Le point clé de cette problématique est la nature de l'interaction entre la matrice du nano confinement et les MPAs. Son étude s'avère complexe et nécessite une confrontation entre les données expérimentales et des modélisations.

Dans ce travail, nous étudions les systèmes hybrides MPA@CNT au travers de modélisations réalisées dans différents cadres allant de l'utilisation de la dynamique moléculaire à celle de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le point limitant pour un calcul pur en DFT est le temps de calcul. Ce dernier qui varie en N^3 (N étant le nombre d'atomes) devient très important dès que N dépasse une centaine d'atomes pour des calculs de minimisation d'énergie et encore plus pour des calculs de phonons. Dans ce contexte, l'étude des systèmes hybrides avec des MPAs organiques est délicate. En effet, les MPAs sont des molécules complexes comprenant en général des chaînes latérales pour la solubilité du système. A titre d'exemple, le système hybride le plus petit étudié est constitué d'une molécule d'oligomère de thiophène fonctionnalisé avec des CH₃ aux extrémités à l'intérieur d'un tube (11,0) et contient 344 atomes. Pour que les temps de calculs ne soient pas prohibitifs, nous avons testé différentes méthodes de simulation des spectres vibrationnels des MPA@CNT depuis la dynamique moléculaire (DM), des calculs semi-empiriques (*Tight Binding*), et des calculs hybrides MD/DFT. Nous discuterons en détails les résultats comparant

les modélisations à des données expérimentales pour deux types de MPAs : molécules 1D de type oligomère du thiophène, et molécules 2D de type phthalocyanine encapsulées dans les nanotubes.

CM-14-1538

Transformation in situ à l'ambiante de peapods individuels en nanotubes de carbone double parois: vers une modification in situ et à la demande de nanocomposants de type FET

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1538

M. Berd¹, V. Prudkovskiy², E. Pavlenko³, K. Katin⁴, M. Maslov⁴, P. Puech³, W. Escoffier², M. Goiran², B. Raquet², M. Monthieux³.

¹Université de Tizi-Ouzou - Tizi-Ouzou (Algérie), ²LNCMI - CNRS - INSA, Université de Toulouse - Toulouse (France), ³CEMES - CNRS, Université de Toulouse - Toulouse (France), ⁴National Nuclear Research University - Moscou (Russie, fédération de).

La conversion de 'peapods' en NTC bi-paroi (DWCNTs) est possible à 1300 °C, ou en irradiant avec un laser infra-rouge ou UV non résonnant. Afin de pouvoir convertir un peapod connecté, nous avons développé une stratégie consistant à exciter en très forte résonance les C₆₀ sans pour autant exciter le tube hôte. Nous avons déterminé l'énergie d'excitation (338nm) et irradié les peapods avec cette longueur d'onde. Dans ces conditions, les C₆₀ absorbent très fortement l'énergie, se dissocient et forment un nanotube interne (Fig1) sans affecter le tube externe. La transformation est possible à l'air, prouvant que le tube externe joue le simple rôle de réacteur. Fig2 montre les spectres Raman (515nm) avant et après irradiation. La transformation dépend de la dose, suggérant une photolyse multi-photons différente d'un effet thermique. La procédure a été reproduite sur des peapods individuellement contactés selon un dispositif 'Field Emission Transistor'. L'évolution des propriétés de transport sous champ magnétique au cours de la transformation en DWCNT s'accompagne d'une modification du couplage électronique initial entre les C₆₀ et le tube hôte. Cette étude ouvre la voie à la réalisation de composants nano-électroniques aux propriétés localement modulables.

CM-14-1547

Progrès récents dans l'estimation des tailles de domaines graphéniques par spectrométrie Raman

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1547

P. Mallet-Ladeira ¹, P. Puech ¹, P. Weisbecker ², N. Ratel-Ramond ¹, M. Monthieux ¹.

¹CEMES-CNRS, Université de Toulouse - Toulouse (France), ²LCTS-CNRS, Université de Bordeaux 1 - Bordeaux (France).

Que les carbones graphéniques soient sous forme de films ultraminces ou au contraire de matériaux massifs denses, beaucoup de leurs propriétés (mécaniques, thermiques, électriques) dépendent principalement de l'extension latérale L_a des "domaines" – c'est-à-dire les volumes de matière que la diffraction des rayons X identifie comme étant les cristallites (domaines cohérents pour la longueur d'onde considérée) - et dans une moindre mesure seulement de leur épaisseur L_c , et cela sans influence de la structure cristallographique et de son évolution (de turbostratique à graphitique, pour les carbones graphitables). L'estimation la plus précise possible de la taille des domaines est donc une préoccupation récurrente, en particulier pour les petits domaines où les erreurs relatives de mesure peuvent être grandes. Dans les années '70, une relation a été établie par Tuinstra et Koenig reliant linéairement le rapport des intensités des bandes D sur G à l'inverse des L_a , relation qui a très largement été utilisée depuis. A partir d'échantillons de pyrocarbones et de coques de brais de houille, et sur la base d'un travail préalable qui a permis de compléter la compréhension de la nature de la bande D, nous démontrons ici les limites de la relation de Tuinstra-Koenig, et proposons en alternative supérieure la relation liant la largeur de la bande G à L_a (Figure 1).

CM-14-1551

Etude expérimentale du transfert de charge dans le cadre du confinement 1D des molécules photo-actives dans les nanotubes de carbone monofeuillets

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1551

A.C. Lopes Selvati ¹, R. Le Parc ¹, L. Alvarez ¹, T. Michel ¹, A. Raymond ¹, P. Pascal ², S. Rols ³, J.L. Bantignies ⁴.

¹Laboratoire Charles Coulomb UMR 5221 - Montpellier (France), ²Centre d'Elaboration de Matériaux d'Etudes Structurales - Toulouse (France), ³Institut Max von Laue-Paul Langevin - Grenoble (France), ⁴Institut Max von Laue-Paul Langevin - Montpellier (France).

Les nanotubes de carbone monofeuillets (NTCM) sont des nanocontainers modèles pour le confinement de molécules organiques photoactives (MPA) couramment utilisées pour l'électronique moléculaire. On parlera de systèmes hybrides NTCM@MPA. Nous nous intéressons ici au confinement de molécules à base d'oligothiophènes en fonction de la taille de la matrice de nanoconfinement. Nous étudions en détails la relation entre transfert de charge et diamètre du nanotube dans une gamme de diamètre 0.7 à 2nm. Le transfert de charge envisagé ici peut être permanent ou photo-induit.

Notre approche expérimentale utilise de façon extensive la spectroscopie Raman qui est résonnante à la fois pour les nanotubes et les molécules envisagées. En faisant varier la longueur d'onde d'excitation pour les différents diamètres de nanotubes sélectionnés, nous étudions le caractère photo-induit du transfert de charge.

Nous montrons que la réponse des modes de la bande G des nanotubes est conditionnée par la compétition entre la renormalisation de l'énergie de phonons et le dopage de type n pour les tubes. Nous montrerons qu'un dopage photo-induit est clairement identifié dans nos systèmes hybrides NTCM@MPA.

CM-14-1582

Ecotoxicité des nanomatériaux carbonés vis-à-vis du Xénopeen conditions normalisées

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1582

C. Sarrieu ¹, M. Mouchet ², S. Cadarsi ², J.C. Arnault ³, H. Girard ³, C. Menard-Moyon ⁴, I. Janowska ⁵, A. Bianco ⁴, E. Flahaut ¹, E. Pinelli ², L. Gauthier ².

¹CIRIMAT - Toulouse (France), ²ECOLAB - Toulouse (France), ³CEA-DLS - Gif-Sur-Yvette (France), ⁴IBMC - Strasbourg (France), ⁵ICPEES - Strasbourg (France).

En raison de leurs propriétés hors du commun, les nanocarbone (NC), tels que les nanotubes de carbone (NTC) ou le graphène, sont envisagés pour un nombre croissant d'applications. Très stables cependant, ces particules ont une probabilité élevée de contaminer le compartiment aquatique au cours de leur long cycle de vie. Il est par conséquent primordial d'évaluer dès maintenant l'impact que pourraient avoir ces innovations sur la biosphère.

Ces travaux comparent l'écotoxicité des nanotubes de carbone (NTC), du "few-layer graphene" (FLG), des nanodiamants (ND) ainsi que du noir de carbone (CB). Ils ont également pour ambition de chercher à mieux comprendre l'interaction de ces particules avec le vivant via une exploration approfondie des sujets étudiés. L'étude a été réalisée ici dans les conditions normalisées (ISO, 2006) [1] en utilisant le modèle biologique de la larve de xénope, qui par sa sensibilité aux contaminants permet une mesure particulièrement représentative de l'impact des NC. Nous nous focalisons ici sur la toxicité aiguë (mortalité) et chronique (inhibition de croissance), et la génotoxicité (induction de micronoyaux dans les globules rouges). Quelle que soit la nature du NC, les résultats montrent une toxicité modérée puisque l'inhibition de croissance observée n'est mise en évidence qu'aux concentrations les plus élevées (10 - 50mg/L selon le NC). Il semble par ailleurs que les effets observés soient pour une bonne part d'origine physique, liés notamment à un dysfonctionnement des systèmes digestif et/ou respiratoire, plutôt que d'origine intrinsèque au NC.

[1] Qualité de l'eau - Évaluation de la génotoxicité par le mesurage de l'induction de micronoyaux – Partie 1 : Évaluation de la génotoxicité à l'aide de larves d'amphibiens (*Xenopus laevis*, *Pleurodeleswalti*), Association Française de Normalisation, Juin 2006.

CM-14-1585

Spectroscopie Raman Des Nanotubes De Carbone Bi-Feuillets De Structures Identifiées

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1585

T. Michel ¹, D. Levshov ¹, R. Arenal ², M. Paillet ¹, T. Xuan Tinh ¹, Z. Ahmed-Azmi ¹, S. Jean-Louis ¹.

¹Laboratoire Charles Coulomb - Montpellier (France), ²Laboratorio de Microscopias Avanzadas (LMA) - Zaragoza (Espagne).

La spectroscopie Raman est une technique très largement utilisée pour l'étude des propriétés physiques et structurales des nanotubes de carbone. Les nanotubes de carbone bi-feuillets (DWNT) sont une forme de 'nano-carbones' consistant en l'empilement concentrique de deux nanotubes mono-feuillets. Ils combinent les propriétés physiques singulières des nanotubes de carbone avec en plus des interactions entre feuillets qui peuvent conduire à de nouvelles fonctionnalités propres à ces objets. D'un autre côté ces interactions entre feuillets rendent plus complexe l'interprétation des mesures Raman effectuées sur les DWNTs.

Dans le but d'améliorer notre connaissance des propriétés vibrationnelles sur les DWNTs nous avons développé une approche systématique qui consiste à combiner la microscopie électronique haute résolution, la diffraction électronique et la spectroscopie Raman de résonance sur des DWNTs individuels suspendus [1]. Cette approche de spectroscopie sur des nano-objets uniques permet de s'affranchir des effets d'ensemble rencontrés lors de mesure sur des échantillons macroscopiques mais surtout de relier de façon précise la structure atomique du nano-objet (déterminée par diffraction) avec ses propriétés phononiques et électroniques (mesurées par spectroscopie Raman de résonance).

Dans cette communication nous présenterons des résultats originaux sur l'étude des modes de respiration couplés observés dans les DWNTs. Nous montrerons quelles sont les conséquences des couplages mécaniques entre feuillets pour l'interprétation des spectres Raman [1]. Enfin, les résultats les plus récents [2] concernant l'étude des profils et des fréquences de la bande G des DWNTs seront rapportés. A partir de ces résultats nous discuterons du rôle crucial joué par les paramètres structuraux (diamètres, distance inter feuillets) sur les modes Raman mais aussi sur les modifications des énergies des transitions optiques mesurées expérimentalement.

[1] D. Levshov, T. X. Than, R. Arenal, V. N. Popov, R. Parret, M. Paillet, V. Jourdain, A. A. Zahab, T. Michel, Yu. I. Yuzyuk, and J.-L. Sauvajol, *Nano Lett.*, 11 (11), 4800 (2011).

[2] D. Levshov et al. *MRS Proceedings* (2014), sous presse.

CM-14-1603

Influence de la nature du carbone sur la réponse électrochimique d'électrodes de carbone sérigraphiées pour des applications environnementales.

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1603

C. Vautrin-UI, D. Pally, V. Bertagna, B. Cagnon, F. Warmont.

Centre de Recherche sur la Matière Divisée (C.R.M.D) - Orléans Cedex 2 (France).

Les moyens de surveillance actuels concernant la qualité des eaux naturelles font appel à des techniques d'analyses lourdes et coûteuses dont les résultats sont accessibles au mieux 24 heures après les prélèvements. Il existe donc un besoin important en dispositifs de mesures rapides et techniquement simples à mettre en œuvre sur site, qui permettent de détecter et de quantifier les polluants prioritaires.

Dans ce contexte, les recherches présentées portent sur l'élaboration de capteurs électrochimiques sensibles, sélectifs, robustes et peu coûteux pour la détection sur site de polluants dans les eaux naturelles. L'étape clé étant l'élaboration des matériaux d'électrodes constituant les capteurs et la caractérisation de leur performance électrochimique.

Les capteurs élaborés dans le cadre de cette étude sont des électrodes sérigraphiées préparées à partir d'encre conductrices constituées de différents matériaux carbonés, fonctionnalisées par greffage de sels de diazonium [1,2]. L'influence de la nature du carbone : graphène, nanotubes de carbones, carbones mésoporeux ordonnés ou graphite sur les performances des électrodes appliquées à la détection du plomb à l'état de trace en milieu aqueux sera étudiée. Les carbones seront caractérisés en termes de structure et de nanotexture poreuse. Ces résultats seront corrélés aux propriétés des matériaux carbonés sérigraphiés notamment leur conductivité et leur électroactivité. La sensibilité et la sélectivité des capteurs seront déterminées dans des matrices modèles.

[1] M. C. Bernard, A. Chaussé, E. Cabet-Deliry, M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica, C. Vautrin-UI, *Chem.Mater.*, 15, 3450, 2003.

[2] S. Bouden, N. Bellakhal, A. Chausse; C.Vautrin-UI, *Electrochemistry Communications*, 41, 68, 2014.

KN-14-1633

Méthodes de synthèse du graphène

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#KN-14-1633

J. Coraux.

Université Grenoble Alpes et CNRS, Institut Néel - Grenoble (France).

De nombreux superlatifs ont été associés aux propriétés du graphène, concernant par exemple ses propriétés électriques, mécaniques ou optiques. Ces propriétés feront-elle leur chemin vers des applications à grande échelle. La préparation du graphène est un prérequis évident à la fois pour l'étude de ses propriétés et pour son intégration dans des dispositifs compatibles à une production industrielle. Les méthodes de synthèses, qui sont des approches ascendantes, sont parmi les principales voies de préparation. Elles sont multiples : synthèse totale en solution et sur des surfaces, dépôt chimique en phase vapeur sur des métaux ou diélectriques, par épitaxie par jets moléculaires, par sublimation sur carbure de silicium. Chacune d'entre elles permet d'obtenir du graphène selon des "formulations" différentes, de qualité structurale très variable, de la monocouche aux multicouches, de feuillets de grande surface à des nanorubans, directement sur des supports adaptés ou au contraire reportables à loisir. Certaines de ces méthodes sont à bas coût, d'autres sont au contraire très contraignantes en termes de conditions opératoires. Dans cette présentation je décrirai les travaux pionniers dans ce domaine relativement récent mais dont les fondements le sont moins, puis je décrirai les progrès rapides accomplis en seulement quelques années. Enfin, je discuterai le potentiel de ces méthodes en terme de production à grande échelle, dans la perspectives d'applications.

Références :

- F. Park & R. S. Ruoff. "Chemical Methods for the Production of Graphenes", Nature Nanotech. 4, 217 (2009).
- M. Inagaki, Y. A. Kim, M. Endo. "Graphene: Preparation and Structural Perfection", J. Mater. Chem. 21, 3280 (2011)
- F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, A. C. Ferrari. "Production and processing of graphene and 2D materials" Mater. Today 15, 564 (2012).
- H. Tetlow, J. Posthuma de Boer, I. Ford, D. Vvedensky, J. Coraux, L. Kantorovich, "Growth of Epitaxial Graphene: Theory and Experiment", à paraître dans Phys. Rep.

CM-14-1678

Développement et étude de la croissance de graphène sur substrats de cobalt par CVD à pression atmosphérique

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1678

O. Duigou ¹, M. Pinault ¹, N. Bendiab ², V. Zheng-Han ², E. Mossang ², P. David ², O. Sublemontier ³, J. Coraux ², M. Mayne-L'hermite ³.

¹CEA, IRAMIS, NIMBE, LFP (CNRS URA 2453), 91191 Gif/Yvette, France - Gif Sur Yvette (France), ²Institut Néel, CNRS/UJF UPR2940, 38042Grenoble Cedex 9, France - Grenoble (France), ³CEA, IRAMIS, NIMBE, LFP (CNRS URA 2453), 91191 Gif/Yvette, FranceCEA, IRAMIS, NIMBE, LFP (CNRS URA 2453), 91191 Gif/Yvette, France - Gif Sur Yvette (France).

~~La maîtrise des propriétés du graphène représente un enjeu fort en termes d'intégration pour diverses applications. Il est crucial d'aboutir à un meilleur contrôle des méthodes de synthèse tout en conservant un coût raisonnable ; les méthodes CVD (Chemical Vapor Deposition) étant des méthodes de choix pour la synthèse de graphène [1-3].

Notre travail s'inscrit dans ce contexte et vise à ajuster les paramètres de synthèse du graphène, notamment « basse » température et pression atmosphérique, pour permettre une croissance de graphène de bonne qualité à bas coût et facilement transférable à grande échelle. Puis il s'agit de réaliser des analyses in-situ pendant la synthèse du graphène dans des conditions les plus représentatives de sa formation afin de comprendre les mécanismes de croissance. Pour cela, nous avons choisi le cobalt comme substrat métallique car il rend possible la synthèse du graphène à plus basse température que le cuivre (solubilité élevée du C dans le Co). Toutefois, les études utilisant des substrats de Co sont peu nombreuses [4-6]. L'approche expérimentale adoptée dans notre étude consiste à travailler à pression atmosphérique sur 2 types de substrat de Co et à étudier l'effet des paramètres de synthèse sur la morphologie, le nombre et la structure des couches de graphène. Des procédés de transfert des couches de graphène sur silicium et saphir ont été développés afin de mener des analyses par transmission optique et par spectroscopie Raman.

Sur substrat de Co commercial, nous montrerons qu'il est possible de synthétiser du graphène à pression atmosphérique et à basse température (600°C), et nous mettrons en évidence l'importance de la vitesse de refroidissement. Nous exposerons également l'effet de la composition du mélange de précurseurs (CH₄/H₂) et de la température de synthèse sur l'homogénéité de recouvrement du Co par le graphène, sur sa structure et le nombre de couches. Nous expliciterons ensuite les résultats obtenus sur films minces de Co pour lesquels

le graphène formé apparaît plus homogène en terme de nombre de couches et de qualité structurale. Enfin, nous exposerons le dispositif dédié aux analyses in-situ pendant la croissance du graphène qui est en cours de construction.

- 1 Li et al, Science, 2009
- 2 Coraux et al., New Journal of Physics, 2009
- 3 Reina et al., Nano Letters, 2009
4. Ramon et al., ACSNANO, 2011
5. Ago et al., ACSNANO, 2010
6. Yao et al., J. Phys. Chem. C, 2011

CM-14-1688

Etude de la croissance catalytique des nanotubes de carbone par spectroscopie Raman in situ

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1688

V. Jourdain ¹, H. Navas ¹, M. Picher ¹, E. Anglaret ¹, A. Loiseau ², F. Fossard ², R. Arenal ³, E. Quesnel ⁴, K. Weaver ⁵, M. Paillet ⁶, A. Zahab ¹, B. Maruyama ⁷.

¹Laboratoire Charles Coulomb Um2-Cnrs - Montpellier (France), ²LEM - ONERA-CNRS - Châtillon (France), ³Instituto de Nanociencia de Aragon - Zaragoza (Espagne), ⁴CEA LITEN - Grenoble (France), ⁵US Air Force Research Laboratory - Dayton (France), ⁶Laboratoire Charles Coulomb - Montpellier (France), ⁷US Air Force Research Laboratory - Dayton (États-unis).

La croissance catalytique des nanotubes de carbone (NTC) par CCVD est basée sur la décomposition d'un précurseur carboné à la surface de particules catalytiques de taille nanométrique [1]. Au cours des dernières années, nous avons étudié en détail les mécanismes de croissance des NTC par spectroscopie Raman in situ couplée à des analyses ex situ complémentaires par MET et XPS [2-4]. Au cours de cette présentation, je présenterai les principaux et derniers résultats de nos travaux portant à rationaliser la croissance de nanotubes de carbone monofeuillets et à améliorer la sélectivité structurale au cours de la synthèse. Dans la majorité des conditions de croissance, les données cinétiques sont en accord avec le modèle proposé par Puzos et al. basé sur une encapsulation progressive des particules catalytiques par une couche carbonée [5]. Des désaccords quantitatifs sont cependant observés aux limites de la fenêtre de croissance et qui sont expliqués par les phénomènes d'activation et de désactivation des particules de catalyseur qui ne sont pas intégrés dans le modèle de Puzos. Nos études montrent que ces phénomènes d'activation/désactivation (réduction, murissement, coalescence) sont particulièrement dépendants des conditions de croissance et de la taille des particules catalytiques et influencent considérablement la sélectivité structurale de la synthèse (petits versus grands diamètres, monofeuillets versus multifeuillets).

[1] Jourdain V., Bichara C., Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition, Carbon (2013), 58, 2.

[2] Picher et al, Nano Lett. (2009) 9, 542

[3] Picher et al, ACS Nano (2011) 5, 2118

[4] Picher et al, Carbon (2012) 50, 2407

[5] Puretzky et al., Applied Physics A (2005) 81, 223

KN-14-1689

Carbon nano-materials for high-performance and flexible electronics: status and prospects

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#KN-14-1689

V. Derycke.

CEA, IRAMIS, NIMBE, LICSEN - Gif Sur Yvette (France).

The exceptional electronic and mechanical properties of carbon nanotubes (CNTs) and graphene have triggered their intensive study as building blocks of future applications in electronics. As the maturity of the field evolves and comparisons with alternative options become more accurate, the long term visibility over the most promising routes is improving. Among them, high-performances (high-speed) [1,2], flexible and/or printable [1,3] devices based on either CNTs or graphene appear particularly relevant since they rely on the combination of several key properties of carbon nano-materials (high charge carrier mobility, high mechanical robustness, etc.) which clearly differentiate them from conventional electronic materials (silicon) and from organic semiconductors (polymer and small molecules). In this presentation, I will illustrate the strengths and specificities of carbon electronics based on recent results from our group [1-3] and from the literature. I will also show how CNTs and graphene, can address different and complementary issues of the field.

[1] Sire et al, Flexible GHz Transistors Derived from Solution-Based Single-Layer Graphene, Nano Lett. 12, 1184 (2012)

[2] Nougaret et al, 80 GHz field-effect transistors produced using high purity semiconducting single-walled carbon nanotubes, Appl. Phys. Lett. 94, 243505 (2009)

[3] Darchy et al, A highly selective non-radical diazo coupling provides low cost semi-conducting carbon nanotubes, Carbon 66, 246 (2014)

CM-14-1690

Etude sous pression de la relation structure et transport électronique dans des composites polymères à base de nanotubes de carbone

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1690

F. Balima ¹, S. Le Floch ¹, T.F.T. Cerqueira ¹, C. Adessi ¹, R. Arenal De La Concha ², N. Blanchard ¹, M.A.L. Marques ¹, A. San-Miguel ¹.

¹ILM, Université de Lyon 1 & CNRS - Lyon (France), ²Researcher Fundacion ARAID; Laboratorio de Microscopias Avanzadas (LMA) - Instituto de Nanociencia - Zaragoza (Espagne).

Nous avons étudié l'évolution sous pression de la conductivité électrique et de la structure de composites à matrice polymère thermoplastique (Polyamide 12, (C₁₂H₂₃ON)_n) ou élastomère (Acrylonitrile butadiène, (C₇H₉N)_n) chargés avec des nanotubes de carbone multiparois. Les échantillons, avec des concentrations de nanotubes de carbone bien au-delà du seuil de percolation, ont été soumis à des cycles de pression avec des pressions maximum comprises entre 1 et 5 GPa. Nous avons mesuré l'évolution in situ de la résistivité électrique des composites dans un dispositif de type presse-belt. La figure 1.a montre les résultats de ces mesures pour l'un des échantillons et pour diverses pressions maximales. Une diminution notable de la résistivité est observée pour l'ensemble des échantillons, qui présentent une réduction irréversible de la résistivité après un cycle de pression. Les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie Raman et MEB et MET haute résolution avant et après le cycle de pression. Les images de microscopie électronique à haute résolution des échantillons montrent une modification des sections radiales des nanotubes multiparois après le cycle de pression. La Figure montre un exemple typique de la section radiale pour un nanotube avant le cycle de pression (c) et après un cycle de pression allant jusqu'à 5 GPa (d). Afin d'évaluer le rôle potentiel de l'évolution de la section radiale sur les propriétés de transport électronique, nous avons réalisé des calculs ab initio. La Figure 1.b montre l'exemple du calcul de la transmission électronique d'un nanotube (12,0) partiellement effondré comparée à celle du tube pristine. La combinaison des mesures et des calculs nous permet de dresser un modèle explicatif. Remerciements : Les auteurs sont reconnaissants à la société Arkema qui a préparé les échantillons ainsi qu'au projet ANR-2011-NANO-025.

CM-14-1696

Synthèse de nanomatériaux (B-C-N) par arc électrique

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1696

D. Gourari ¹, M. Razafinimanana ¹, M. Monthieux ², R. Arenal ³, S. Joulié ², F. Valensi ¹, V. Serin ².

¹LAPLACE - Toulouse (France), ²CEMES - Toulouse (France), ³Instituto de Nanociencia de Aragon (INA) - Zaragoza (Espagne).

Les nanostructures de composés triples bore-carbone-azote $B_xC_yN_z$ suscitent un grand intérêt scientifique du fait de leurs propriétés mécaniques et électriques nettement supérieures à celles des structures similaires en carbone pur, avec des applications dans la réalisation de matériaux photoluminescents, les dispositifs à émission de champ ou les transistors à haute température.

La technique de synthèse par arc électrique présente l'avantage de réaliser la substitution in-situ des atomes de carbone par des hétéro-atomes dans le réseau graphénique. Malheureusement très peu de résultats sont disponibles dans la littérature concernant la synthèse de nanotubes $B_xC_yN_z$ par cette technique. Cette méthode a donc été étudiée en utilisant une approche originale basée sur la corrélation des caractéristiques du plasma (champs de température et de concentration des différentes espèces) avec le type et la composition chimique des nanostructures carbonées obtenues. Ces résultats permettront une meilleure compréhension des phénomènes impliqués dans la croissance et la substitution des nanotubes.

La chambre à arc est constituée d'un réacteur cylindrique de 25 litres remplis d'hélium à une pression de 60 kPa. Les anodes en graphite hétérogènes sont dopées avec des catalyseurs : nickel (0,6 à 1,2 at.%) et yttrium (0,6 à 1,2 at.%) et un pourcentage variable de bore. Les expériences ont été réalisées avec une distance inter-électrode de 1 mm et un courant de 50 à 100 A. A la suite de chaque essai, les produits carbonés obtenus dans différentes zones du réacteur sont recueillis et analysés par microscopie électronique à transmission haute résolution (HR-TEM) ; la composition chimique du produit est ensuite analysée par spectroscopie EELS. La température du plasma est déterminée par spectroscopie optique d'émission.

Les résultats montrent que l'augmentation du pourcentage de bore dans l'anode réduit le rendement de synthèse des nanotubes mono-parois (SWCNT). La diminution du courant

améliore le rendement mais augmente également le pourcentage d'impuretés (autres phases que les nanotubes). Les conditions optimales déterminées jusqu'à présent pour obtenir un bon rendement de SWCNT avec une quantité modérée d'impuretés et une substitution effective et mesurable du carbone par le bore et l'azote (actuellement au maximum de quelques %) dans les nanotubes correspondent à un courant de 80 A et des anodes chargées à 4% de bore, 0,6%at. nickel et 1,2% yttrium.

KN-14-1753

Progress and Promise of Carbon Nanocomposites

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#KN-14-1753

B. Maruyama.

Air Force Research Laboratory - Wright-Patterson Afb (États-unis).

Carbon nanocomposites have made much technical progress in the past decades. However many of the promised properties and applications have not come to fruition. Here we explore the progress and promise of carbon nanocomposites to date, with an eye to understanding the key technical and technology transition challenges, as well as the outlook.

Carbon nanocomposites comprise a wide range of materials encompassing different carbon nanoscale constituents, such as carbon nanotubes, carbon nanofibers, and graphene, as well as matrices such as polymer, metal, ceramic and carbon. This paper will focus on polymer matrices, and will not cover carbon nanoscale constituents such as carbon black, nano-diamond, fullerenes, graphene oxide, and esoteric forms such as carbon nanohorns.

Various strategies for incorporating carbon nanomaterials will be discussed, including resin fillers, fiber/interface coatings, nanopapers and microscale (conventional size) fibers made from carbon nanomaterials. Recent advances in the manufacture of fibers, yarns and sheets of carbon nanotubes and nanotube/graphene hybrids are of great interest for future uses.

One of the interesting observations from the past decades is that the original excitement surrounding structural applications of carbon nanocomposites has proved difficult to achieve. Instead, more progress in conductive applications has been made. A summary will be given of existing and promising application of carbon nanocomposites, along with application areas.

CM-14-1786

Luminescence at Defects in h-BN: Excitons at Stacking Faults and Single Photon Emitters

14 - Matériaux carbonés (synthèse, caractérisation, propriétés et applications)

#CM-14-1786

R. Bourrellier, M. Amato, S. Meuret, O. Stéphan, K. Mathieu, Z. Alberto.

Laboratoire de physique des solides - Orsay (France).

Within the latest years, number of layered materials at reduced dimensions have demonstrated remarkable optical properties. Most studies focused on perfect systems and the role of defects as optical active centers remain still largely unexplored. Hexagonal boron nitride (h-BN) represents a promising candidate for light emitting devices in the far UV region. If in monocrystals a single exciton occurs, common h-BN samples have a more complex emission spectrum which still has to be understood.

In this work we address this fundamental issue by adopting a theoretical and experimental approach combining nanometer resolved cathodoluminescence techniques with high resolution transmission electron microscopy images and state of the art quantum mechanical simulations. Nanometric resolved cathodoluminescence on few-layer chemically exfoliated h-BN crystals have shown that emission spectra are strongly inhomogeneous within individual flakes. Complementary investigations through high resolution transmission electron microscopy allow to associate these emission lines with extended crystal deformation such as stacking faults and folds of the planes.

Sharp peaks within the h-BN optical gap present a high spatial localization suggesting individual point defects. This hypothesis has been confirmed by identify a new single photon emitter character for a specific emission line in the far UV.

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

15

**Grands instruments
et études des matériaux**

15 - Grands instruments et études des matériaux

KN-15-47

Structure de matériaux nanocomposites par diffusion aux petits angles (SAXS et SANS) : agrégation des nanoparticules et conformation des chaînes de polymère

15 - Grands instruments et études des matériaux

#KN-15-47

A. Banc, A.C. Genix, C. Dupas, J. Oberdisse.

Laboratoire Charles Coulomb - Montpellier (France).

L'incorporation de nanoparticules dans des matrices polymériques est couramment utilisée pour améliorer les propriétés des matériaux (mécaniques, thermiques, optiques, électriques, de transfert...). Ces dernières sont fortement dépendantes de la microstructure développée au sein du matériau. Alors que la fraction volumique et la taille des particules sont déterminées par la formulation, la dispersion est plus difficile à contrôler.

Dans cet exposé nous nous intéresserons à des nanocomposites modèles formulés à partir de solutions colloïdales de silice et de nanolatex d'acrylates qui permettent d'obtenir des nanocomposites aux dispersions de particules variées en utilisant différents paramètres : la charge de surface des nanoparticules, le rapport de taille entre les particules de latex et de silice (R), et la masse molaire des chaînes de polymères. Nous montrerons que des agrégats répulsifs de taille variable peuvent être obtenus en jouant sur le pH¹. Une bonne dispersion des particules est obtenue pour des tailles comparables de particules de polymère et de silice, alors qu'un réseau de particules de silice décorant les particules de latex est mis en évidence lorsque le rapport R est grand. Enfin, en diminuant la masse molaire de la matrice, des agrégats fractals de taille croissante sont générés². L'ensemble des dispersions de silice a été étudié par la combinaison de techniques de diffusion aux petits angles (SAXS) réalisées sur des grands instruments (pour la large gamme de vecteur d'onde disponible) et de microscopie électronique à transmission (TEM). Nous verrons que pour de faibles fractions volumiques de particules les résultats SAXS et TEM ont pu être quantitativement corrélés par des simulations Monte Carlo d'agrégats polydisperses².

Par ailleurs la structure des chaînes de polymère a pu être suivie par des mesures de diffusion de neutrons (SANS) réalisées dans des conditions de contraste moyen nul (en utilisant des

latex hydrogénés et deutérés). Nous verrons que la cinétique de dissolution de billes de latex au sein du matériau est impactée par les nanoparticules de silice alors que le rayon de giration des chaînes demeure constant³.

¹Tatou, M. et al Macromolecules 2011, 44, 8699.

²Banc, A. et al. submitted to Macromolecules 2014.

³Genix, AC. et al. Macromolecules 2012, 45, 1663.

CM-15-54

Elaboration et caractérisation structurale de films polymères ultraminces.

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-54

A. Lounis, S. Benfattoum, B. Guédioura, K. Chéraitia.

université - Alger (Algérie).

Elaboration et caractérisation structurale de films polymères ultraminces.

S. Benfattoum¹, A. Lounis*¹, B. Guedioura², K. Cheraïtia

¹Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux. U.S.T.H.B, BP 32 El Alia. Alger. Algérie

²Division réacteur. CRND. Draria. 16050 Alger. Algérie.

*Auteur correspondant : zlounis@yahoo.com

Dans la panoplie d'outils d'études de films minces, la réflectivité spéculaire de neutrons ($\theta/2\theta$) est actuellement une technique directe permettant de déterminer des profils en profondeur des couches minces. Le travail consiste en l'élaboration et la caractérisation des films ultraminces à l'aide de la technique de la réflectivité spéculaire des neutrons thermiques (division réacteur NUR de Draria Alger)

L'élaboration des films minces se fera au moyen d'une nouvelle technique de préparation basée sur le dépôt d'un film mince sur une surface plane solide. Cette méthode connue sous le nom de «spin coating» permet d'obtenir des matériaux denses et homogènes de très faible épaisseur, après une évaporation rapide et totale du solvant. Le but de ce travail concerne la technique de réflectivité de neutrons. Nous déterminons les principales caractéristiques d'un film ultramine comme la mesure de l'épaisseur du film polymère, la densité et la rugosité des surfaces / interfaces [1, 2]. Deux types de films polymères ont été synthétisés: l'un en polyméthacrylate de méthyle et le second en triacétate de cellulose avec un ajout de plastifiant (éther d'octyle o-nitrophényl) L'exploitation des spectres de réflectivité obtenus nous a permis de mesurer l'épaisseur de la peau d'un film membranaire ultramine de 160 nm. Pour compléter la caractérisation des films nous avons observé les surfaces au microscope électronique à balayage.

References

- [1] J. Penfoldt, R. K. Thomas "The application of the specular reflection of neutrons to the study of surfaces and interfaces" *J. Phys.: Condens. Matter* 2, (1990), 1369-1412.
- [2] C. Fermon, F. Ott, A. Menelle. X-ray and neutron reflectivity: principles and applications. J. Daillant, A. Gibaud edition, 1999.

CM-15-88

Emissivité à haute température de revêtements métalliques pour l'optimisation thermique de l'instrumentation embarquée de la mission Solar Probe Plus

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-88

M. Balat-Pichelin ¹, E. Brodu ¹, J.L. Sans ¹, J.C. Kasper ².

¹PROMES-CNRS - Font-Romeu Odeillo (France), ²SAO Harvard - Cambridge, Ma (États-Unis).

La mission Solar Probe Plus (NASA, lancement Juillet 2018) s'approchera de la couronne solaire à environ 6,6 millions de km (9,5 rayons solaires) de la surface du soleil dans une région qu'aucun autre satellite spatial n'a jamais rencontré, afin de comprendre le chauffage de la couronne solaire et l'accélération des vents solaires. Un bouclier de protection thermique protège la charge utile du rayonnement thermique et des vents solaires (protons). Toutefois, certaines parties métalliques de l'instrumentation de bord feront directement face au soleil pour effectuer des mesures in situ dans la couronne solaire : la coupelle de Faraday de SWEAP (Solar Wind Electrons Alphas and Protons investigation, SAO, Univ. Harvard, États-Unis) et les antennes de FIELDS (Electromagnetic Fields Investigation, SSL Univ. Berkeley, États-Unis). Parmi les propriétés des matériaux qui sont importantes pour ces deux instruments exposés au soleil, les propriétés thermo-radiatives sont déterminantes car elles conditionnent l'équilibre thermique.

Deux solutions ont été choisies pour optimiser la conception thermique de la coupelle de Faraday de l'instrument SWEAP pour abaisser sa température d'équilibre : 1 – l'utilisation de revêtements métalliques texturés à forte émissivité sur les parties de la coupelle non directement exposées au flux solaire et 2 – le recouvrement du fond de la coupelle, directement exposé au soleil, par un métal à faible rapport α/ε : absorptivité solaire/émissivité totale hémisphérique.

Les revêtements de forte émissivité étudiés sont des métaux réfractaires texturés : W sur W, Re sur TZM et Mo sur Mo. Ces revêtements sont chauffés jusqu'à 1900 K sous ultravide (10^{-5} Pa) en utilisant l'énergie solaire concentrée dans le réacteur MEDIASE placé au foyer du four solaire de 1 MW. L'émissivité dans les différentes gammes spectrales est obtenue en utilisant des filtres, comme par exemple de 0,6 à 2,8 μm approchant l'absorptivité solaire. L'émissivité totale (0,6 à 40 μm) directionnelle (mesurée) et hémisphérique (obtenue par intégration des

données directionnelles) des échantillons a été obtenue dans la gamme de température de 1100 à 1900 K. Cette étude porte sur l'évolution des propriétés thermo-radiatives et de la microstructure des revêtements en fonction de la température et du temps. Les résultats obtenus sur ces revêtements à forte émissivité seront présentés et comparés à ceux d'échantillons non texturés (W, Re, Mo, W-25Re) obtenus précédemment.

CM-15-93

Oxydation de céramiques UHTC sous conditions extrêmes en four solaire

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-93

L. Charpentier ¹, M. Balat-Pichelin ¹, D. Sciti ², L. Silvestroni ².

¹PROMES-CNRS - Font-Romeu Odeillo (France), ²CNR-ISTEC - Faenza (Italie).

L'amélioration des techniques de frittage et de dépôt de revêtement a permis de favoriser la production de matériaux céramiques résistants à très hautes températures (UHTC), certains comme les carbures de zirconium et de hafnium présentant un point de fusion supérieur à 3000 K. Ces matériaux sont envisagés pour la conception de récepteurs solaires des futures centrales solaires à concentration, opérant à plus haute température que les actuels récepteurs métalliques. Le principal verrou à surmonter est l'oxydation des UHTC sous air, ce gaz caloporteur étant le moins cher et le moins polluant pour les systèmes solaires à concentration. L'introduction de silicium dans la composition permet, par la formation de silice protectrice en cours d'oxydation, de réduire la cinétique d'oxydation et d'augmenter la durée de vie du matériau.

Le laboratoire PROMES dispose sur son site d'Odeillo (66) de plusieurs fours solaires aux foyers desquels des réacteurs permettent d'étudier, sous différentes atmosphères, la réponse d'un matériau à de très hautes températures avec l'avantage d'un régime transitoire très court (quelques secondes suffisent pour passer de 300 à 2500 K). Le REacteur Hautes Pression et Température Solaire (REHPTS), placé au foyer du four solaire de 6 kW, est particulièrement adapté pour étudier la réponse d'un matériau candidat aux applications « récepteur solaire » et l'échantillon est placé de telle sorte qu'une surface de 1 cm² reçoive un flux solaire concentré homogène obtenu par défocalisation. Le REHPTS est équipé des outils d'analyse in-situ suivants : spectrométrie de masse, pyrométrie optique et capteur de pression, caméra vidéo. Les échantillons peuvent aussi être analysés après traitement par MEB, DRX, profilomètre optique 3D...

Des résultats seront présentés sur le comportement sous air de matériaux UHTC élaborés par frittage, candidats pour les récepteurs solaires du futur. La nature du carbure (ZrC ou HfC) ou de l'additif de frittage utilisé (TaSi₂, MoSi₂, ZrSi₂, SiC...) joue sur la tenue du matériau qui peut présenter différents faciès d'oxydation à 1800, 2000 et 2200 K : couches d'oxyde qui se détachent ou qui restent parfaitement adhérentes, formation de bulles liée à la production de silice liquide et de gaz CO, CO₂ ou SiO, variation de masse plus ou moins significative... Cette analyse permet d'identifier les candidats les moins affectés par le vieillissement à la température maximale de fonctionnement possible.

CM-15-143

Les matériaux d'électrode pour batteries Li-ion et la spectroscopie d'absorption des rayons X: approches ex situ, in situ et operando.

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-143

C. Marino ¹, M. Fehse ², A. Darwiche ³, M.T. Sougrati ³, L. Aldon ³, B. Donnadiou ³, J. Fullenwarth ³, B. Fraisse ³, L. Monconduit ³, L. Stievano ³.

¹Department of Chemistry - Munich (Allemagne), ²Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC) - Barcelona (Espagne), ³ICGM-AIME UMR 5253 - Montpellier (France).

La recherche de nouveaux matériaux d'électrodes de haute performance pour les batteries Li-ion nécessite d'une compréhension précise et approfondie des mécanismes de réaction électrochimique qui ont lieu pendant le processus de charge/décharge. Pour atteindre cet objectif, les études ex situ de matériaux d'électrode sont maintenant largement complétées par des mesures in situ utilisant des outils complémentaires tels que les techniques spectroscopiques et de diffraction, permettant la caractérisation à la fois structurales et électroniques des matériaux dans les conditions du cyclage électrochimique. Une approche in situ permet d'éviter de nombreux inconvénients liés au transfert de l'échantillon hors de la cellule de mesure, et l'altération d'espèces sensibles à l'air et/ou à l'humidité est ainsi évitée. L'utilisation de techniques dans des conditions operando, c.à.d. in situ dans les conditions de réaction, permet de suivre en direct le mécanisme électrochimique, en s'affranchissant des éventuels effets de relaxation, particulièrement critiques pour les électrodes à base de matériaux de conversion. Les problèmes d'échantillonnage sont également évités car l'échantillon reste dans la même position durant toute la série de mesures. Enfin, l'ensemble de l'étude est réalisée sur une batterie unique, supprimant ainsi les effets inhérents à la cellule.

Parmi les techniques applicables in situ et operando, la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) est un outil particulièrement puissant. La XAS est une technique sélective quant à l'espèce atomique observée, et fournit des informations détaillées sur les propriétés structurales à faible distance d'une grande variété de matériaux, notamment les matériaux d'électrodes pour batteries au lithium. Dans ce travail, nous présenterons son utilisation pour l'étude de deux familles de matériaux d'électrodes impliquant des mécanismes différents : les matériaux d'intercalation, avec les phosphates de structure olivine et les titanates, et les matériaux de conversion, avec les pnictogénures de métaux de transition. En particulier, la

comparaison des résultats operando et ex situ de cette dernière famille de matériaux montrera l'importance des outils d'analyse en temps réel pour l'étude de réactions électrochimiques.

AF-15-159

Effet du temps et d'un polymère sur le comportement rhéologique d'une barbotine utilisée dans la céramique

15 - Grands instruments et études des matériaux

#AF-15-159

L. Hammadi ¹, N.E. Boudjenane ², M. Belhadri ², M. Mekkaoui ².

¹Faculté des Sciences et de la Technologie, Université de Mascara, B.P. 763, Route de Mamounia, Mascara 29000, Algérie - Mascara (Algérie), ²Laboratoire de Rhéologie, Transport et Traitement des Fluides Complexes (LRTTFC), Faculté d'Architecture et de Génie civil, Département d'Hydraulique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (USTO MB) B.P. 1505 Oran-EL-M'naouar 31000, Algérie - Oran (Algérie).

Dans cet article, nous avons étudié l'effet du temps et du xanthane sur le comportement rhéologique d'une barbotine utilisée dans la fabrication de la céramique de la société CERAMIR Algérie. Le comportement viscoélastique du matériau étudié durant la phase de fluage et de recouvrance en fonction du temps est modélisé par le modèle de Kelvin-Voigt. L'augmentation du temps de fluage-recouvrance, montre une augmentation lente de la viscosité newtonienne correspondant au régime permanent et de la complaisance élastique instantanée et retardée. En revanche la présence de l'xanthane dans le mélange barbotine-xanthane a entraîné une augmentation de la viscosité apparente et une amélioration du paramètre structural de barbotine.

CM-15-171

Analyse in situ et en temps réel des effets d'un champ magnétique sur la solidification d'alliages métalliques

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-171

L. Abou Khalil ¹, G. Reinhart ¹, G. Salloum Abou Jaoude ¹, N. Mangelinck ¹, J. Wang ², Y. Fautrelle ³, H. Nguyen-Thi ¹.

¹Aix-Marseille Université & CNRS, IM2NP, UMR 7334, Campus Saint Jerome, Case 142, 13397 Marseille Cedex 20 - Marseille (France), ²Dept.of Material Science and Eng - Shanghai (Chine), ³SIMAP/EPM-Madylam/CNRS, ENSHMG BP 75, 38402 St. Martin d'Hères Cedex - Grenoble (France).

La solidification dirigée d'alliages métalliques consiste à former un solide à partir de sa phase liquide par un processus de refroidissement contrôlé. Il est bien connu que les propriétés du matériau final sont fortement liées aux microstructures formées durant la croissance ainsi qu'à la ségrégation qui les accompagne. Cette dernière est particulièrement sensible aux mouvements hydrodynamiques naturels dans le bain fondu, causé par la gravité, qui modifient les bilans locaux de température ainsi que concentration en soluté, et ensuite la dynamique de formation des microstructures [1].

L'application d'un champ magnétique est un moyen privilégié, sans contact, pour contrôler les mouvements convectifs dans le bain fondu. En effet, le champ magnétique permanent agit sur l'écoulement du métal liquide par un double effet: d'une part il crée une force électromagnétique de freinage (force de Lorentz), qui réduit les inclusions et améliore l'uniformité de la composition [2]. D'autre part, il interagit avec le courant thermoélectrique généré par l'effet de Seebeck au voisinage de l'interface liquide/solide et crée une force thermo-électro-magnétique, qui agit sur la phase liquide et la phase solide [3,4].

L'analyse des effets d'un champ magnétique permanent sur les microstructures de solidification a été réalisée *in situ* et en temps réel. Des expériences ont été effectuées, à l'ESRF-Grenoble, au cours desquelles l'application de la radiographie X synchrotron s'est révélée un outil d'étude pour suivre la dynamique de la solidification des alliages métalliques sous champ magnétique [5]. La visualisation *in situ* de la solidification sous champ magnétique a montré que la trajectoire des grains équiaxes était totalement modifiée sous l'action de la force thermo-électro-magnétique [6]. La comparaison des expériences pour différents valeurs du gradient thermique et du refroidissement, avec un modèle simple supposant les particules solides sphériques montre un bon accord.

Références:

- [1] H.Nguyen-Thi, et al., Journal of Physics: Conference Series 327 (2011) 012012.
- [2] R.Moreau, Magnetohydrodynamics, Kluwer Publications, Dordrecht, The Netherlands, 1990.
- [3] J.A. Shercliff, J. Fluid Mech., 91 (1979) 231-251.
- [4] P. Lehmann, et al., Acta Materialia, 46 (1998) 4067-4079.
- [5] H.Nguyen Thi, et al., Comptes Rendus Physique, 13 (2012) 237-245.
- [6] J. Wang, et al., Appl. Phys. Lett., 101 (2012).

CM-15-195

Observation synchrotron en diffraction des rayons X de l'évolution cristallographique du titane- α après diffusion d'oxygène

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-195

J. Baillieux, D. Poquillon, B. Malard.

Université de Toulouse, CIRIMAT, INP-ENSIACET, 4 allée Emile Monso - BP 44362 - 31030 - Toulouse (France).

Les alliages de titane ont de nombreux atouts et sont largement utilisés dans les domaines du médical, du spatial et de l'aéronautique. La bonne rigidité spécifique des alliages de titane associée à leur excellente tenue à la corrosion en font des matériaux très utilisés dans l'industrie aéronautique et spatiale. Cependant, ils sont sensibles à l'oxydation qui doit être prise en compte car la forte réactivité du titane avec l'oxygène conduit non seulement à la formation d'une couche d'oxyde en surface (TiO_2) mais aussi à une diffusion et un enrichissement en oxygène du métal sous-jacent [1].

Cette solution solide formée est plus dure et plus fragile que le métal initial. Cette modification des propriétés mécaniques est à prendre en compte en particulier pour les structures minces. Il est cependant intéressant de relier l'enrichissement en oxygène non seulement à la dureté locale mais aussi à l'évolution des paramètres de la maille cristalline. En effet la diffusion et l'insertion de l'oxygène dans des sites octaédriques de la maille hexagonale du titane- α entraîne une évolution des paramètres de mailles a et c proportionnelle à la dureté et à la concentration en oxygène locale [2].

Le but de cette étude a été de caractériser l'évolution des paramètres de maille (a et c) directement sur la zone de diffusion d'un alliage de titane commercialement pur oxydé sous air. Sur plusieurs éprouvettes minces pré-oxydées dans différentes conditions, la zone de diffusion de l'ordre de la centaine de micromètres a été analysée par diffraction du rayonnement X Synchrotron. Les paramètres microstructuraux mesurés ont ensuite été comparés aux analyses de microdureté et à la teneur en oxygène le long de la zone de diffusion.

[1] J.L. Murray and H.A Wriedt, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, (1987), 8(2), 148

[2] D. David, E.A. Garcia, X. Lucas and G. Beranger, J. Less Common. Met. (1979) 65, 51

CM-15-232

Caractérisation in situ sous rayonnement synchrotron de la transformation martensitique dans l'alliage superélastique Ti-24Nb-4Zr-8Sn

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-232

Y. Yang, P. Castany, M. Cornen, T. Gloriant.

Institute of Chemical Sciences of Rennes, UMR CNRS 6226, INSA Rennes - Rennes (France).

Les alliages de titane sont de très bons biomatériaux grâce à leur faible densité, leur haute résistance, leur bonne résistance à la corrosion et leur biocompatibilité. Par l'addition d'éléments b-stabilisateurs comme le niobium, la phase b-métastable peut être obtenue à la température ambiante. Cette phase possède alors un faible module d'Young et peut présenter des propriétés particulières de superélasticité et/ou de mémoire de forme. Ces propriétés sont dues à une transformation martensitique réversible entre une phase mère (la phase b, cubique centrée) et une phase martensite (la phase a", orthorhombique C-centrée) induite soit par température, soit sous l'action d'une contrainte externe (Stress-Induced Martensite, SIM). En raison de sa réversibilité, la transformation martensitique n'est pas facile à étudier dans l'alliage Ti-24Nb-4Zr-8Sn superélastique.

Pour caractériser cette transformation martensitique induite sous contrainte, nous avons donc réalisé des essais de traction cycliques in situ sous rayonnement synchrotron (SXR) à l'ESRF de Grenoble sur la ligne ID31. À partir des diffractogrammes obtenus, les paramètres de maille des deux phases b et a" ont été analysés à la charge et après la décharge. L'évolution des différents pics de diffraction et des paramètres de maille durant les cycles de traction révèle la séquence de déformation de cet alliage : la déformation élastique de la phase b se produit en premier lieu, suivie ensuite de la nucléation et la déformation élastique de la phase a", et finalement d'une déformation plastique du matériau.

AF-15-310

La dilatométrie optique - nouvelle technique d'analyse

15 - Grands instruments et études des matériaux

#AF-15-310

H.W. Marx, M. Raithel.

Linseis Messgeräte GmbH - Selb (Allemagne).

La dilatométrie est une technique de mesure utilisée depuis des décennies pour la caractérisation de divers matériaux afin de déterminer leurs coefficients d'expansion. Nous allons aborder deux différentes méthodes de mesure par dilatométrie:

En premier temps, nous présenterons la dilatométrie traditionnelle, qui a pour but de mettre un piston poussoir en contact avec l'échantillon qui transmet alors le signal à un capteur de déplacement. La force exercée par ce piston peut influencer l'expansion de l'échantillon, notamment pour des échantillons mous qui se déforment sous une pression externe.

Dans un second temps, c'est la dilatométrie optique dont nous allons parler. Celle-ci évite le contact avec l'échantillon car la mesure se fait à l'aide d'une caméra CCD contrairement à la dilatométrie traditionnelle ! Les images acquises peuvent alors être évalués pas seulement pour la mesure dilatométrique mais également pour d'autres caractéristiques comme le point de fusion, l'angle de contact, la mouillabilité, etc. Cette technique permet également l'analyse à l'intérieur de trous.

La dilatométrie optique présente d'autres avantages tels que :

- le couplage avec la technique de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)
- la possibilité de l'utiliser comme un microscope chauffant
- la mesure en deux ou même 3 dimensions (2D, 3D)

Nous présenterons des vidéos avec des exemples d'applications.

AF-15-339

CACAO (Cibles d'Actinides et Cibles radioActives à Orsay): installation dédiée à la fabrication et à la caractérisation de couches minces radioactives

15 - Grands instruments et études des matériaux

#AF-15-339

V. Petitbon-Thévenet ¹, C.O. Bacri ¹, J. Mottier ¹, H. Lefort ¹, F. Fortuna ², C. Le Naour ¹.

¹CNRS/IPNO - Orsay (France), ²CNRS/CSNSM - Orsay (France).

Motivations

Besoin de couches minces d'actinides (cibles à irradier sous faisceau) pour étude de la gestion des déchets nucléaires/synthèse et étude des éléments superlourds/communauté astrophysique

Moyens

La technique de fabrication est l'électrodéposition après purification du radioélément par séparation si nécessaire. Le développement de dépôts de Th et d'U sur une sous-couche mince ($e=750\text{nm}$) de \varnothing 8cm a été validé. Les premières cibles ont été utilisées au CERN. Une étude est en cours sur l'électrodépôt de Pu,Cm et Cf ainsi que le dépôt recto-verso d'U.

Une bonne connaissance de l'homogénéité du dépôt, de ses constituants (chimiques/isotopiques) et de son épaisseur est indispensable pour la réalisation des expériences de physique. En interne, la spectrométrie α permet de mesurer l'épaisseur des couches et de déterminer leurs contaminants. L'homogénéité est mesurée par autoradiographie.

Aucune installation nucléarisée n'est disponible en France mais nous avons pu réaliser des mesures RBS et MEB/EDX sur de l'U. Les résultats ont montré que le dépôt était constitué d'un mélange complexe UO_2 , UO_3 , $\text{UO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{UO}_4\text{-H}_2\text{O}$, U_3O_8 plus épais que prévu. La structure de surface a montré une forte rugosité et des dislocations. Ces données sont essentielles pour anticiper la perte d'énergie du faisceau et des produits de réaction dans la cible.

Projet ACTIV

ACTIV permettra de réaliser la R&D nécessaire sur des matières radioactives grâce à des analyses de surface en zone surveillée et non contrôlée. Cette chambre à réaction, appelée C²ASCERA permettra des mesures par analyse par faisceaux d'ions (RBS,NRA,PIXE) et par MEB/EDX sur des échantillons jusqu'à 8 cm de diamètre.

Les 2 enjeux principaux sont d'assurer la non contamination de la ligne fournissant le faisceau d'ions (ARAMIS au CSNSM) et de garantir le confinement de la matière et la décontamination de la chambre et des matériels embarqués.

Le prototype C²ASCERA phase1 est en cours de test pour valider qu'aucune dissémination de la cible n'aura lieu sur la ligne de faisceau après une rupture de vide inopinée.

1er test : dispersion de fluorescéine et analyse spectrométrie visible

2ième test : dispersion d'un métal lourd comme l'oxyde de tantale et analyse RBS

3ième test : dispersion d'¹³¹I et spectroscopie gamma

Réseau de laboratoires de couches minces

Un réseau de laboratoires de fabrication et de caractérisation de couches minces est en cours de constitution via le programme européen CHANDA (new CHallenges for Nuclear DATA).

CM-15-345

Les ions rapides au service des matériaux

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-345

D. Muller.

ICube CNRS-Université de Strasbourg - Strasbourg (France).

Les ions ayant acquis de l'énergie lors d'une accélération dans un champ électrique (implanteur, accélérateur) cèdent leur énergie, lorsqu'ils pénètrent dans la matière, soit aux électrons (diffusion inélastiques) soit aux atomes (diffusion élastique). Ces deux modes de perte d'énergie dépendent de la nature du matériau, de l'ion et de son énergie. De ces échanges il en découle un effet de ralentissement et de diffusion des ions qui peuvent être mis à profit soit pour sonder la matière, soit la transformer.

Nous nous intéresserons dans un premier temps à l'interaction d'ions légers d'énergie de quelques MeV avec les atomes constitutifs des matériaux qui est à la base des méthodes d'analyse IBA (Ion Beam Analysis). Ces méthodes d'analyse (RBS, PIXE, NRA, ERDA, canalisation) se distinguent par la nature des rayonnements mesurés (nature des particules, photons) et des conditions d'analyse. Leurs principes, leurs forces et leurs faiblesses seront décrits à travers plusieurs exemples.

La modification de la matière par incrustation ou par irradiation par des ions est une méthode hors équilibre thermodynamique athermique qui permet d'accéder à des sursaturations, des changements de phase, des phénomènes d'auto-organisation qui seront évoqués dans un second temps. Un rapide tour d'horizon des multiples champs d'applications de ces processus allant des biomatériaux à l'archéométrie sera effectué.

Les outils nécessaires à de telles études, à savoir implanteurs et accélérateurs, leurs performances ainsi que le savoir-faire de ICube dans ce domaine seront présentés.

CM-15-632

Chemical composition of nano-phases studied by anomalous small-angle X-ray scattering (ASAXS)

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-632

M. Dumont ¹, I. Morfin ², F. De Geuser ³, L. Commin ⁴, F. Legendre ⁵, P. Maugis ¹, S. Jégou ⁶, L. Barrallier ⁶.

¹IM2NP UMR CNRS 7334 AMU - Marseille (France), ²Univ. Grenoble 1/CNRS, LIPhy UMR 5588 - Grenoble (France), ³SIMaP, Grenoble INP-UJF-CNRS - Grenoble (France), ⁴KIT, Institute for Applied Materials - Karlsruhe (Allemagne), ⁵CEA, DEN, SRMP - Gif-Sur-Yvette (France), ⁶MSMP-Arts et Métiers ParisTech - Aix-En-Provence (France).

Anomalous small-angle X-ray scattering (ASAXS) is a technique developed in the 1980s. It offers the opportunity to go further in the investigation of nano-objects by providing chemical information besides characteristic features like size and volume fraction given by classical SAXS. ASAXS is an element-selective technique based on the anomalous variation of the scattering factor near the absorption edge of one chosen element. This technique requires a tunable wavelength of the incident beam that is available on synchrotron radiation sources.

In this study, a simple approach is proposed and detailed to extract chemical information from anomalous SAXS data. To illustrate the procedure, two examples are treated by applying this data processing. The first one aims to discriminate between different possible phases in the Y-Ti-O system that may form nano-oxides in oxide-dispersion-strengthened (ODS) steels, materials for future nuclear plants. The second one deals with the composition of nano-precipitates formed in the diffusion layer of nitrided steels. Such information is of prime importance to evaluate the maximum nitrogen that can be introduced by such a surface treatment and thus the mechanical properties that can be achieved.

AF-15-633

Super 6T1 : le nouveau diffractomètre de neutrons dédié aux analyses de textures et de contraintes au LLB

15 - Grands instruments et études des matériaux

#AF-15-633

V. Klosek, S. Gautrot, P. Lavie, M.H. Mathon.

CEA-IRAMIS-LLB (CEA-CNRS) - Gif-Sur-Yvette (France).

Ces dernières années ayant vu se développer un intérêt croissant pour la mesure des microdéformations ainsi que pour la caractérisation des hétérogénéités de comportements mécaniques inter- ou intraphases dans les matériaux (par exemple à travers la réalisation d'expériences de diffraction in situ sous chargement mécanique), nous avons entamé en 2012 la construction d'un nouveau diffractomètre de neutrons à haut flux et haute résolution, optimisé pour les caractérisations de textures cristallographiques, les mesures de déformations internes à partir de plusieurs réflexions $\{hkl\}$, ainsi que pour les analyses microstructurales et micromécaniques à partir de formes des raies de diffraction. En particulier, cet appareil « Super-6T1 » doit permettre, avec des temps d'acquisition relativement courts, d'étudier les textures dans des matériaux polyphasés, ou de basses symétries, ainsi que les hétérogénéités de déformation dans les matériaux polycristallins, notamment à travers l'analyse des réponses mécaniques des grains en fonction de leurs orientations cristallographiques.

En l'état actuel, l'instrument dispose déjà d'un nouveau berceau d'Euler innovant, avec 3 translations intégrées permettant des cartographies de déformations ou de texture, ainsi que d'un nouveau détecteur 2D (200x200mm²) et d'un jeu de 4 collimateurs radiaux couvrant une large gamme de divergences et de volumes de jauge. Nous avons également développé un passeur d'échantillon original permettant de mesurer les textures de 12 échantillons de manière séquentielle, sans intervention humaine. Enfin, une machine de traction compacte, adaptable sur le berceau et associée à un système de corrélation d'images, est disponible pour des mesures in situ de déformations internes, ainsi qu'un four pour les études de recristallisation in situ.

La prochaine étape de ce projet consistera à acquérir un double monochromateur focalisant, et à modifier la protection pour définir 3 angles de take-off possibles et ainsi avoir le choix entre 6 longueurs d'onde selon le matériau à mesurer. Cette caractéristique permettra notamment la cartographies de contraintes résiduelles dans des « petites » pièces d'ingénierie, avec une géométrie $2\theta \sim 90^\circ$.

CM-15-725

Mises en ordre monodimensionnelle et bidimensionnelle de surfaces vicinales de saphir étudiées par diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante (GISAXS)

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-725

C. Matringe ¹, E. Thune ¹, D. Babonneau ², R. Guinebretière ¹.

¹Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surfaces (SPCTS - UMR CNRS 7315) Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle - Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068 - Limoges (France), ²Institut Pprime (UPR 3346) Université de Poitiers, boulevard Marie et Pierre Curie - Téléport 2, BP 30179, F - 86962 - Futuroscope-Chasseneuil (France).

Les systèmes nanostructurés composés de nanoparticules déposées à la surface d'oxyde présentent à la fois un intérêt fondamental et technologique. Ils peuvent être utilisés dans des domaines tels que l'électronique, l'optoélectronique et l'optique linéaire et non linéaire. Les propriétés finales de tels systèmes dépendent principalement de la forme et de la taille des nanoparticules déposées ainsi que de leur organisation sur la surface. Dans ce contexte général, l'utilisation de surfaces vicinales est un moyen intéressant pour réaliser des substrats gabarits sur lequel des particules peuvent être déposées [1],[2]. En effet, au cours de traitements thermiques, les marches, créées lors de la découpe du monocristal selon un plan légèrement désorienté par rapport à un plan cristallographique dense, vont se regrouper en paquets de marches conduisant ainsi à une surface organisée périodiquement dans une voire deux directions. La nanostructuration dépend à la fois de paramètres propres à l'échantillon (angles de miscut et d'azimut) et des conditions de traitement thermique (température, durée, atmosphère), nous permettant ainsi de contrôler la largeur des terrasses et la hauteur des marches.

La morphologie des surfaces vicinales, après traitement thermique, a été étudiée par deux techniques expérimentales complémentaires : la microscopie à force atomique (AFM) et la diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante (GISAXS). Dans cette communication, nous nous intéresserons plus particulièrement aux résultats obtenus par GISAXS sur la ligne BM02 à l'ESRF (Grenoble). Grâce à un montage spécifique récemment installé sur cette ligne, nous avons été capables d'orienter précisément les marches présentes sur les surfaces étudiées par rapport à la direction du faisceau incident de rayons X. Puis, des cartes du réseau réciproque proche de l'origine ont pu être enregistrées sur un détecteur 2D par la rotation de

l'échantillon sur 360°. La modélisation des signaux obtenus, en utilisant le logiciel FitGISAXS [3], nous permet de déterminer la morphologie et l'organisation de la surface. Nous montrerons que la surface organisée dans deux directions de l'espace, peut être considérée comme étant une assemblée de tétraèdres tronqués disposés sur un réseau rectangulaire centré.

[1] R. Bachelet et al., Nanotechnology, 18 (2007) 015301

[2] E. Thune et al., Applied Surface Science, 256 (2009) 924-928

[3] D. Babonneau, Journal of Applied Crystallography, 43 (2010) 929-936

CM-15-843

Reconstruction de modèles réalistes de kérogènes par simulations Hybrid Reverse Monte Carlo

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-843

C. Bousige ¹, R. Pellenq ¹, F.J. Ulm ², B. Coasne ¹.

¹MIT-CNRS - Cambridge (États-unis), ²MIT - Cambridge (États-unis).

Les gaz et huiles de schistes appartiennent à la classe des réservoirs d'hydrocarbures non conventionnels et représentent une ressource potentielle très importante. Les schistes riches en matière organique sont des composites naturels puisqu'ils sont une mixture de différents minéraux inorganiques ainsi que de matière carbonée poreuse et désordonnée, appelée kérogène. Afin de comprendre et prédire les propriétés d'adsorption, de transport, de résistance mécanique de tels carbones poreux, il convient d'élaborer des modèles atomiques réalistes permettant d'établir un lien fiable entre la structure et ses différentes propriétés. De tels modèles atomiques peuvent être obtenus par le biais de simulations Hybrid Reverse Monte Carlo (HRMC) [1,2]. Dans ces simulations, un modèle atomique numérique est produit en utilisant à la fois un champ de force réactif, permettant de décrire la chimie du matériau, et en utilisant une contrainte expérimentale sur la fonction de distribution de paires.

Dans cette présentation, nous détaillerons la méthode HRMC employée pour obtenir des structures de kérogènes de maturités variées. Les fonctions de distribution de paires expérimentales ont été obtenues par des mesures de diffraction des rayons X (ID11 à l'ESRF, Grenoble) ainsi que des neutrons (NOMAD à SNS, Oak Ridge, USA). Les modèles obtenus sont ensuite utilisés dans diverses simulations permettant de comparer mesures et simulations pour les propriétés d'adsorption et de transport, mais aussi pour la résistance mécanique ainsi que la spectroscopie. En particulier, des mesures de densités d'états (DOS) par diffusion inélastique des neutrons ont été réalisées sur le spectromètre VISION (SNS, Oak Ridge, USA), et nous montrerons la complémentarité entre dynamique moléculaire, DOS, spectroscopies Raman et infra rouge dans ces échantillons.

[1] R. McGreevy and L. Pusztai, Mol. Sim. 1, 359 (1988)

[2] S. Jain et al., Langmuir 22, 9942 (2006)

CM-15-862

Etude du mécanisme de fluoration utilisé pour la production de faisceaux de terres rares radioactifs auprès d'un accélérateur de particules

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-862

S. Tusseau Nenez ¹, N. Barré-Boscher ¹, S. Nowak ², J.P. Quisefit ³, F. Brisset ⁴, B. Roussière ¹, C. Lau ¹, M.C. Mhamed ¹, E. Cottureau ¹, I. Deloncle ⁵, H. Croizet ¹, T. Corbin ¹, M.A. Cardona ⁶, D. Hojman ⁶, N. Goutev ⁷, M. Yavahcova ⁷.

¹IPNO CNRS-Université Paris Sud - Orsay (France), ²ITODYS CNRS-Université Paris Diderot - Paris (France), ³LISA CNRS-Université Paris Diderot - Paris (France), ⁴ICMMO CNRS-Université Paris Sud - Orsay (France), ⁵CSNSM CNRS-Université Paris Sud - Orsay (France), ⁶CNEA-Departamento de Física - Buenos Aires (Argentine), ⁷INRNE-Bulgarian Academy of Sciences - Sofia (Bulgarie).

La structure nucléaire des noyaux riches en neutrons de la région des terres rares est encore mal connue. L'installation ALTO [1], à l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, permet de délivrer des faisceaux d'ions radioactifs à partir de la photofission de l'uranium 238. Une cible de carbure d'uranium portée à très haute température (2000-2200°C) est bombardée par des électrons à 50 MeV induisant des produits de fission qui sont ensuite ionisés dans une source d'ions [2]. Cette installation permet d'étudier ces noyaux de terres rares à condition d'améliorer leur relâchement par la cible. En effet, les isotopes formés pouvant avoir des durées de vies proches de la seconde, il est impératif de les sortir rapidement de la cible. De plus, ces isotopes peu volatiles [3,4] sont connus pour se fixer à sa surface. Sur la base de premiers essais [5], nous étudions la fluoration des lanthanides par l'ajout de CF₄ dans l'ensemble cible-source pour améliorer les relâchements en produisant des espèces moléculaires fluorées.

Nous avons réalisé des tests sur un séparateur d'isotopes hors-ligne à partir d'échantillons non radioactifs pour définir les conditions optimales d'exploitation en ligne. Tous les lanthanides ont été étudiés via quatre séries d'expériences. Les espèces ionisées sont alors identifiées par spectrométrie de masse. A partir d'un débit de CF₄ de 1.10⁻³ mbar.L.s⁻¹, les intensités des espèces ionisées (Ln⁺ et LnF_n⁺) sont significativement augmentées, montrant l'efficacité de la fluoration.

L'utilisation conjointe de la diffraction des rayons X, de la fluorescence X et de la microscopie électronique à balayage associée à l'analyse X a permis d'appréhender les mécanismes

physico-chimiques mis en jeu. Au chauffage, les oxydes sont réduits par le graphite en métaux [6]. Les métaux de terres rares diffusent vers la surface des pastilles provoquant son éclatement. Après injection de CF_4 , l'essentiel des terres rares est extrait des pastilles et est effectivement mesuré.

Forts des résultats hors-ligne, des tests en ligne sont programmés en 2014 pour mesurer, sans puis avec CF_4 , les taux de productions des noyaux radioactifs de lanthanides mais aussi leurs temps et cinétique de relâchement.

[1] S. Essabaa et al., NIMB, 37(2013)p.218

[2] B. Roussière et al., NIMB 246(2006)p.288

[3] A. Piotrowski et al., NIMB 1(1984)p.1

[4] H. Mach et al., Phys. Rev. Lett., 56(1986)p.1547

[5] P. Hoff et al., NIM. 172(1980)p.413

[6] D.M. Goltz et al., Spectro. Acta B 50(1995)p.1365

CM-15-864

Développement d'un nouvel accélérateur de particules pour le test de matériaux

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-864

J. Eck, D. Lavielle, T. Millera.

TRAD - Labège (France).

Dans le cadre du programme Cosmic Vision 2015-2025 de l'Agence Spatiale Européenne, la mission JUICE (JUUpiter ICy moons Explorer) est extrêmement ambitieuse d'un point de vue scientifique et technique.

La sonde va devoir faire face à des environnements (radiatif, thermique) qui vont induire des contraintes extrêmes et relativement nouvelles sur les matériaux par rapport à celles typiquement rencontrées lors des missions classiques (GEO, LEO). Les matériaux envisagés vont devoir résister à cet environnement de manière à assurer le fonctionnement optimal des instruments embarqués.

Lors de la mission, les matériaux vont être exposés à des températures pouvant descendre jusqu'à -220°C ainsi qu'à des flux d'électrons de forte énergie (jusqu'à 100 MeV).

Basé sur l'implication de TRAD lors d'études précédentes en rapport avec la mission, un nouveau moyen d'essai d'irradiation est en cours de développement afin d'évaluer le comportement des matériaux potentiels dans des conditions représentatives.

Le moyen d'essai VEISpa (Vacuum Electron Irradiation facility for Spatialization), basé sur la technologie LINAC, va permettre de réaliser des irradiations électrons jusqu'à une énergie de 4 MeV, sous vide secondaire (10^{-6} mbar) et dans une gamme de température comprise entre -150°C et $+200^{\circ}\text{C}$. Deux modes de fonctionnement seront disponibles (faible et fort flux) afin d'accroître le champ d'application de l'instrument. Les caractéristiques du faisceau sont optimisées grâce à une configuration spécifique de la section accélératrice.

Les échantillons pourront être irradiés dans une large gamme de température de par l'utilisation de plaques thermo-régulées, intégrant un chauffage résistif et un refroidissement par circulation d'azote liquide. Des mesures électriques in-situ seront également possibles afin d'évaluer l'évolution des propriétés d'intérêt des matériaux testés lors de l'essai.

Dans le cadre de précédentes études, il a déjà été constaté que l'irradiation de polymères sous leur température de transition vitreuse peut conduire à des évolutions spécifiques de leur

comportement. Ce moyen d'essai permettra d'étudier les effets combinés de la température et de l'irradiation sur l'évolution des propriétés physico-chimiques des matériaux.

CM-15-887

LUCIA : ligne de spectroscopie d'absorption des rayons X micro-focalisée dans le domaine des X tendres de SOLEIL

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-887

N. Trcera, D. Vantelon, D. Roy, B. Lassalle, P. Lagarde.

Synchrotron SOLEIL, L'orme des Merisiers, BP48 St Aubin - 91192 Gif Sur Yvette Cedex (France).

La ligne "LUCIA" (Ligne Utilisée pour la Caractérisation par Imagerie et Absorption) [1] est dédiée à des expériences de micro-absorption X (μ -XAS) et de micro-fluorescence X (μ -XRF) dans le domaine des rayons X dits "tendres" (0,8-8 keV) permettant des expériences de spectroscopie au seuil K des éléments depuis le sodium (Na) jusqu'au Fer (Fe) et au seuil L du Nickel (Ni) au Gadolinium (Gd) ainsi qu'aux seuils M des terres rares et des actinides. LUCIA permet d'appliquer ces deux techniques non destructives à la mesure d'échantillons hétérogènes, de réaliser des cartographies élémentaires à l'échelle du spot de photons ($2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$), et de décrire l'environnement local autour de ces éléments. Les deux techniques de μ -XRF et μ -XAS peuvent être combinées avec d'autres microtechniques, comme la spectroscopie Raman, donnant accès à des informations structurales complémentaires simultanées et en un même point.

Quelques résultats scientifiques marquants obtenus ces dix dernières années et en lien avec des développements récents seront présentés tels que : (i) l'augmentation de la gamme en énergie étendue vers les basses énergies, permettant entre autres d'atteindre les seuils L des éléments de transition complémentaires des seuils K déjà couverts, (ii) des expériences de cinétique grâce au développement des scans en énergie continus, (iii) des expériences de physique des surfaces grâce au développement d'une enceinte ultra vide.

Référence :

[1] A.-M Flank, G. Cauchon, P. Lagarde, S. Bac, M. Janousch, R. Wetter, and J.-M. Dubuisson., F. Langlois, M. Idir, T. Moreno, D. Vantelon, LUCIA, A Microfocus soft XAS beamline, NIM in Physics Research B, 246 p. 269-274 (2006)

CM-15-943

Gradients de microstructure et de déformation à l'échelle micrométrique mesurés par DAXM : optimisation de la méthode

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-943

J.B. Marijon ¹, F. Grannerat ², O. Robach ², J.S. Micha ³, O. Castelneau ¹.

¹cnrs - Paris (France), ²cea - Grenoble (France), ³cnrs - Grenoble (France).

La technique de microdiffraction Laue [1-2] permet de mesurer la microstructure et le champ des déformations élastiques dans les matériaux polycristallins (et des contraintes associées) avec une résolution spatiale micrométrique. La technique de DAXM [3-4] (Differential-Aperture X-ray Microscopy), qui peut être considérée comme une extension de la microdiffraction Laue, permet, grâce à un système d'ombrage et une analyse par triangulation, d'obtenir une information en profondeur avec la même résolution spatiale, sur une distance correspondant à la profondeur de pénétration du faisceau de rayons X incident dans l'échantillon (typiquement quelques dizaines de microns).

La précision de la mesure est fortement dépendante de la qualité de la calibration du montage expérimental. L'ombre du fil absorbant sur différents pixels du détecteur CCD et différentes position de ce fil permet l'identification du modèle physique décrivant l'émergence du signal de fluorescence, et donc d'estimer les paramètres géométriques du montage. Les clichés de Laue peuvent ensuite être décomposés et analysés en fonction de la profondeur sous-surface considérée. La technique a été mise en place récemment sur la ligne CRG BM32 à l'ESRF. Un développement actuel consiste à la paralléliser l'expérience, en balayant en parallèle devant l'échantillon non plus un fil mais un grand nombre de fils absorbants.

Au cours de cet exposé, nous présenterons les résolutions obtenues avec le montage actuel, ainsi que les résultats dans le cas d'un échantillon soumis in-situ à une déformation in-situ hétérogène et contrôlée.

[1] Valek B, thèse « x-ray microdiffraction studies of mechanical behavior and electromigration in thin film structures » Universiter de Stanford 2003

[2] J. Petit, M. Bornert, F. Hofmann, O. Robach, J.S. Micha, O. Ulrich, C. Le Burlot, D. Faurie, A.M. Korsunsky, O. Castelnau « Combining Laue microdiffraction and digital image correlation for improved stress field measurements with micrometer spatial resolution » , Elsevier 2010

[3] B.C. Larson, Wenge Yang, J.Z. Tischler, G.E. Ice, J.D. Budai, W. Liu, H. Weiland « Micron-resolution 3-D measurement of local orientations near a grain-boundary inplane-strained aluminum using X-ray microbeams » international journal of Plasticity 20 (2004) 543–560

[4] J.-S. Chunga, S. Isa, V. Greene, O. Broadwater, W. Liu, G.E. Ice “Multiple differential-aperture microscopy” Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 582 (2007) 212–214

AF-15-988

Etude par Diffraction Résolue en Temps des mécanismes de formation de matériaux céramiques obtenus par combustion auto-propagée

15 - Grands instruments et études des matériaux

#AF-15-988

H. Boutefnouchet ¹, C. Curfs ².

¹LM2S - Annaba (Algérie), ²ESRF - Grenoble (France).

La synthèse par réaction auto-propagée, SHS est une application des procédés exothermiques qui a connu un grand essor dans le domaine des sciences des matériaux notamment pour la synthèse de matériaux avancés tels que céramiques, composites, et intermétalliques. La particularité que présente cette technique ne réside pas dans le fait qu'elle permet de synthétiser des produits très purs, mais de le faire avec un équipement réduit dans un temps extrêmement court que nul autre procédé connu à ce jour, ne peut égaler.

Toutefois, pour produire de tels matériaux, particulièrement, devant la rapidité des phénomènes intervenants au cours des réactions SHS, il est nécessaire de comprendre les mécanismes intimes qui contrôlent ces réactions. A cet effet, la diffraction résolue en temps, s'avère une technique bien adaptée pour suivre de près le déroulement de la réaction de synthèse.

Dans la présente étude, la diffraction X résolue en temps utilisant le rayonnement synchrotron a été réalisée pour suivre en temps réel la formation des céramiques composites TiC-MgO et TiC-Al₂O₃. Grâce aux propriétés du faisceau de rayons X utilisé, ces expériences ont été réalisées en transmission avec un temps d'acquisition de l'ordre de 0.03 seconde.

Les résultats obtenus montrent que le comportement du système Ti-C vis-à-vis des deux oxydes n'est pas le même. Bien que les deux additifs soient de même nature chimique, la réaction SHS est beaucoup plus lente en présence de la magnésie.

CM-15-1142

INFLUENCE DES CONDITIONS DE REVEU SUR LA PRECIPITATION D'UN ACIER MARAGING INOXYDABLE POUR APPLICATIONS AERONAUTIQUES

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-1142

C. Le Nué ¹, J.M. Cloué ², M.H. Mathon ³, S. Puech ⁴, D. Béchet ⁴, D. Delagnes ¹.

¹Mines Albi, Institut Clément Ader - Albi (France), ²CIRIMAT-ENSIACET - Toulouse (France), ³Laboratoire Léon Brillouin CEA-CNRS - Saclay (France), ⁴AUBERT&DUVAL - Les Ancizes (France).

La famille des aciers maraging inoxydables repose sur le système Fe-Ni-Cr-Mo-Ti-Al. Elle possède un potentiel remarquable en termes de compromis résistance mécanique - ténacité qui dépasse largement celle des autres nuances inoxydables. Cet aspect est essentiel dans le cadre des allègements des structures aéronautiques nécessaires pour limiter la consommation, les niveaux de bruit ainsi que les émissions de CO₂ et d'oxyde d'azote (NO_x). Toutefois, au delà de cet énorme potentiel, la propriété de ténacité nécessite d'être optimisée. En effet, cette caractéristique reste, dans ce cas précis, encore trop dispersée après traitement thermique et doit être améliorée. Ainsi, des tests mécaniques et des investigations microstructurales poussées ont été réalisés afin d'en comprendre l'origine.

Pour atteindre cet objectif, cette étude a débuté par la caractérisation des microstructures en termes de nature, quantité, morphologie et localisation des phases précipitées dans la martensite en lattes. L'évolution de la microstructure en fonction des conditions de revenu a ainsi été étudiée de manière approfondie par des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles réalisées au Laboratoire Léon Brillouin. Cette technique a permis de lever les difficultés d'identification et de quantification des phases précipitées qui sont ici de taille nanométrique, et nous a donné accès aux statistiques de taille des particules ainsi qu'aux fractions volumiques. Cette étude a été menée sur une nuance de composition chimique 12%Cr, 11%Ni, 2%Mo, 1,5%Al, 0,3%Ti (% massique) traitée selon différentes conditions de revenu. Des observations en microscopie électronique ainsi que des expériences de diffraction de rayons X ont apporté des éléments complémentaires à ce programme expérimental.

Les premiers résultats montrent que le revenu provoque la formation de deux types de phase intermétallique, la phase η -Ni₃(Ti,Al) (HC, structure DO₂₄, a=5.101Å, c=8.8306Å) et la phase β -NiAl (CC, structure B2, a=2.887Å). En plus de la formation de ces phases précipitées durcissantes, le revenu a également pour effet de favoriser la germination et la croissance d'austénite dite « de réversion ». Les conditions de formation de cette phase ont fait l'objet d'une attention particulière car elle influence la ténacité et modifie la composition chimique de la martensite.

CM-15-1234

Caractérisation de microstructures – Apport de la micro-tomographie X basée sur l'utilisation du rayonnement synchrotron

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-1234

B. Fayard, O. Guiraud, P. Latil, E. Leccia, J. Doucet.

Novitom - Grenoble (France).

La compréhension et la maîtrise des propriétés des nouveaux matériaux nécessite une connaissance précise de leur organisation à l'échelle micro- voire nanométrique. De nombreuses techniques de microscopie électronique ou à faisceaux d'ions permettent de les étudier, avec pour principal atout une très bonne résolution spatiale et pour principal inconvénient des préparations d'échantillons destructives qui peuvent de plus s'avérer délicates. La dernière décennie a vu l'essor de la micro-tomographie X comme outil de caractérisation 3D alternatif. Cette technique permet en effet de visualiser et numériser la microstructure interne de tous types de matériaux, de manière non destructive à des résolutions spatiales variant de quelques dizaines de microns à des dimensions sub-micrométriques. Cette approche permet donc (i) de quantifier et mesurer de manière non destructive une vaste gamme de défauts internes liés aux procédés de fabrication des matériaux ou produits sous contraintes mécaniques ou thermiques ; (ii) de visualiser l'agencement 3D des différentes phases de matériaux composites, métalliques, multi-phasés; (iii) de fournir des descripteurs de microstructure indispensables à la simulation du comportement macroscopique de ces matériaux.

La micro-tomographie X basée sur l'utilisation du rayonnement synchrotron va encore plus loin que la micro-tomographie réalisée en laboratoire et propose des capacités d'analyse non-destructive uniques dans plusieurs domaines :

- Possibilité de réaliser des caractérisations à l'échelle sub-micrométrique même sur des matériaux très denses grâce à l'utilisation de faisceaux de haute énergie (>100 keV)
- Obtention d'images contrastées même sur des matériaux très peu absorbants ou possédant des composants de densité voisine grâce à l'utilisation du contraste de phase et des méthode d'estimation de la phase
- Réalisation de scans 3D à très haute résolution spatiale (<50 nm) sur une large gamme de matériaux grâce à la nano-tomographie synchrotron
- Possibilité de suivi dynamique en environnement contrôlé (contraintes mécaniques,

température ...) grâce à des modes d'acquisition rapide (1 scan 3D réalisé en moins d'une seconde)

Dans cette présentation, des exemples de problématiques spécifiques illustrant les atouts du rayonnement synchrotron pour la micro-tomographie X seront présentés. Ces exemples couvriront un panel assez large de matériaux et de problématiques.

CM-15-1266

In-Situ Neutron Diffraction Studies of Electrode Materials for Li-ion Batteries

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-1266

M. Bianchini ¹, E. Suard ², L. Croguennec ³, C. Masquelier ⁴.

¹ILL-LRCS-ICMCB - Grenoble (France), ²ILL - Grenoble (France), ³ICMCB - Bordeaux (France), ⁴LRCS - Amiens (France).

In-situ techniques proved to be exceptionally useful tools to understand electrode materials for Li-ion batteries. However in-situ neutron diffraction (ND) knew a slow development, due to the intrinsic difficulties it held. Among the main limiting factors, the high amount of electrode active material required for ND to obtain a sufficient statistics, which makes electrochemistry challenging; and the strong scattering coming from the different parts of the battery (steel, Al, Cu etc, strong coherent scattering) and from the electrolytes which are rich in hydrogen and carbon (high incoherent scattering). To overcome these problems, we have designed a new electrochemical cell, manufactured with a completely neutron-transparent (Ti,Zr) alloy. The scheme is reported in ref (1). In addition, a deuterated electrolyte was used to minimize the incoherent background coming from the cell. This way we are able to combine, for the first time, good electrochemical properties and the ability to collect neutron diffraction patterns *operando*, with good statistics and no other Bragg peaks than those of the electrode material of interest. This allows detailed structural determinations of electrode materials by Rietveld refinement during operation. The cell was validated using well-known battery materials such as LiFePO₄ and Li_{1.1}Mn_{1.9}O₄. The electrochemical signatures of the two materials were verified even with more than 200 mg of active material. To test the quality of the ND patterns, we measured for both materials fully assembled *in-situ* cells on the D20 diffractometer. The Rietveld refinement technique was used to demonstrate the possibility of its use on in-situ ND patterns (1). A real *operando* experiment was also conducted, where the active material LiFePO₄ was charged at C/24; upon charge 24 neutron diffraction patterns were acquired and refined. Results of this analysis will be presented. After these tests, the cell is now ready to be used to study new challenging materials. As an example, we measured the charge *operando* of a series of spinel materials Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ (x=0, 0.05, 0.1). From the data we observed how the material evolution upon charge strongly depends on x, varying from a series of two-phase reactions to a solid solution. Results from the refinement of these data will be presented.

Bibliography: M. Bianchini, J. B. Leriche, J.-L. Laborier, L. Gendrin, E. Suard, L. Croguennec and C. Masquelier, Journal of The Electrochemical Society, 160 (2013), A2176.

AF-15-1295

Mesures de la conductivité thermique – nouveau LFA 467 HyperFlash

15 - Grands instruments et études des matériaux

#AF-15-1295

G. Jacquier, T. Choucroun.

NETZSCH - Dardilly (France).

NETZSCH développe et commercialise depuis plus de 50 ans des instruments d'analyse thermique pour tous les secteurs d'activité et sur la plus large gamme de température de -260°C à 2800°C.

NETZSCH est le leader mondial concernant la fourniture d'instruments de haute précision pour les mesures thermophysiques. Nous proposons tous les appareils permettant de déterminer la conductivité thermique d'un matériau : calorimètre différentiel à balayage (DSC), dilatomètre (DIL) et analyse laser flash (LFA).

Le nouveau LFA 467 HyperFlash peut effectuer des mesures de diffusivité et de conductivité thermiques de -100°C jusqu'à 500°C, avec une seule configuration d'instrument – sans devoir changer le détecteur ou le four.

La grande variété de portes échantillons disponibles permet de mesurer tout type de matériau tel que les solides, les poudres, les liquides, ...

Un des avantages uniques du LFA 467 HyperFlash est sa capacité à mesurer simultanément jusqu'à 16 échantillons sur toute la gamme de température. Cela permet un maximum d'échantillons mesurés avec un minimum de temps et d'effort de préparation.

Des systèmes de remplissage sont disponibles pour le remplissage automatique des réservoirs du détecteur et du four, permettant une utilisation ininterrompue du LFA.

Le système breveté ZoomOptics optimise le champ de vision du détecteur, éliminant ainsi toutes influences causées par l'appareil. Le résultat est une augmentation significative de la précision des résultats de mesure.

Le LFA 467 HyperFlash offre un taux d'acquisition de 2 MHz – une valeur sans précédent pour les systèmes LFA. Les films minces et les matériaux hautement conducteurs exigent un taux d'acquisition très élevé pour l'enregistrement précis de l'augmentation rapide de la température sur la surface supérieure de l'échantillon.

CM-15-1299

Apport des neutrons et du rayonnement synchrotron dans le développement des matériaux ODS

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-1299

Y. De Carlan ¹, J.L. Béchade ¹, S. Zhong ², X. Boulnat ³, N. Sallez ⁴, V. Klosek ⁵, M.H. Mathon ⁵.

¹CEA - Saclay (France), ²School of Materials Science and Engineering - Shanghai (Chine), ³CEA - INSA - Lyon (France), ⁴SIMAP - Grenoble (France), ⁵LLB - Saclay (France).

Les aciers Fe-9/18 Cr ODS (Oxide Dispersion Strengthened) sont des matériaux renforcés par une dispersion nanométrique d'oxydes. Obtenus par métallurgie des poudres, ils se caractérisent par des propriétés mécaniques remarquables et sont susceptibles d'être utilisés pour différentes applications à haute température et/ou sous irradiation.

Ils présentent des comportements très singuliers et leur optimisation bénéficie largement des résultats obtenus grâce à leur caractérisation par Diffraction et par Diffusion des Neutrons aux Petits Angles. Le but de cet exposé est de présenter la métallurgie très spécifique des ODS et de montrer comment l'utilisation des grands instruments comme le Laboratoire Léon Brillouin ou le synchrotron Soleil a permis de mieux comprendre ces matériaux et guide leur développement.

AF-15-1451

Using Light to see Neutrons and Accessing the 2D High Resolution: Barotron, a new pulse for neutron scattering

15 - Grands instruments et études des matériaux

#AF-15-1451

P. Baroni, L. Noirez, A. Laverdun.

Laboratoire Léon Brillouin CE Saclay - Gif Sur Yvette (France).

Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), Ce-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cédex, France

A new type of position sensitive detector (PSD) has been built at the Laboratoire Léon Brillouin. With 250000 pixels and a 16 bit dynamic range, the Barotron is well adapted for elastic neutron scattering studies. In contrast to conventional gas chamber detectors, this PSD uses a coupling of a photoemission means adapted for the neutron radiation and a cooled low-light level charge-coupled detection (CCD) device. The result is a two-dimensional detector with a large detection area (260 mm x 260 mm), a very low detection threshold (<1 neutron/cm²/s), a true 16 bits dynamic range and a high spatial resolution (0.5 mm x 0.5 mm). This new neutron detector offers a performance which is competitive with those of the best synchrotron equipment in terms of a very detailed and quantitative observation of the reciprocal space.

Exemple of high resolution 2D neutron scattering pattern recorded on Barotron (acquisition time: 900s, wavelength: 2.3Å). Sample: a 1mm thick sample of PTFE (Teflon*) stretched along the horizontal direction. PTFE is a semi-crystalline polymer. The pattern indicates that the stretching has induced the orientation of the crystallites.

References:

[1] patent n°0502379, 24/03/2005 - PCT

[2] L. Noirez, P. Baroni, Applied Physics Letters 90 (2007) 243111

CM-15-1484

Dispositifs d'irradiation dans le réacteur Jules Horowitz dédiés à l'étude du comportement des matériaux en support aux parcs de réacteurs de puissance actuels et futurs.

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-1484

C. Colin ¹, J. Pierre ¹, C. Blandin ¹, C. Gonnier ¹, M. Auclair ², F. Rozenblum ².

¹CEA/DEN/DER/SRJH - Saint Paul Lez Durance (France), ²CEA/DEN/DRSN/SIREN - Gif Sur Yvette (France).

Avant leurs utilisations en centrales nucléaires, les matériaux et les combustibles nucléaires industriels doivent suivre un long processus de qualification avec différentes étapes de sélection, de caractérisation puis d'optimisation, avec notamment une qualification de sûreté. Ces études sont le plus souvent associées à une modélisation multi-physique complexe du comportement des matériaux. Mais au final, elles exigent des expériences d'irradiation bien contrôlées et bien instrumentées dans des réacteurs de recherche spécifiques (de type « Materials Testing Reactors ou MTR »). Au regard des besoins à long terme de ce genre d'expériences et du vieillissement des MTR en Europe, il a été décidé de construire un nouveau réacteur à hautes performances au CEA de Cadarache, le Réacteur Jules Horowitz (RJH). RJH actuellement en cours de construction, est un réacteur de type piscine de 100 MW. Ce nouveau grand outil servira d'appui aux études relatives à l'utilisation des réacteurs de puissance actuels (GEN II&III), aussi bien qu'à celles associées à la conception des systèmes du futurs (GEN IV). Le but de cette présentation est de décrire les principaux dispositifs d'essai en cours de développement au CEA et consacrés à l'irradiation de matériaux dans le RJH, en cœur ou en réflecteur. Ces dispositifs seront tels que les conditions expérimentales pourront être choisies dans une large gamme de températures d'irradiation et de flux neutroniques. Une attention particulière est portée à l'amélioration de la stabilité thermique et des gradients des zones d'intérêt dans les échantillons(en dépit d'un fort échauffement g)et à une amélioration de l'instrumentation associée à ces irradiations expérimentales. Quelques dispositifs spécifiques en appui aux études des réacteurs à eau légère seront décrits plus spécifiquement: qualification des aciers de cuve de réacteur, étude de la corrosion sous contraintes assistée par l'irradiation (IASCC), ou études du fluage-gonflement des matériaux de structure.

KN-15-1524

Ouvrir les caractérisations offertes par les neutrons et le rayonnement de synchrotron à l'industrie micro et nano-électronique

15 - Grands instruments et études des matériaux

#KN-15-1524

E. Capria¹, J. Beaucour², R. Kluender³, E. Mitchell¹, J.C. Royer³, J. Segura-Ruiz².

¹European Synchrotron radiation Facility - Grenoble (France), ²Institute Laue Langevin - Grenoble (France), ³Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives - Grenoble (France).

Dans le monde entier, nous constatons une prise de conscience grandissante quant au fait que les Grands Instruments sont un élément clé, non seulement pour la recherche universitaire et fondamentale, mais aussi pour le cycle complet d'innovation, de la recherche industrielle au développement. Toutefois, l'industrie possède ses propres exigences de travail, pas toujours compatibles avec le mode de fonctionnement des Grands Instruments.

L'Institut de Recherche Technologique NanoElec (IRT NE) est un partenariat public-privé entre l'Agence Nationale Française de Recherche (ANR) et le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA). Il comprend plusieurs partenaires dans les secteurs publics et privé - y compris les infrastructures européennes de recherche European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) et l'Institut Laue Langevin (ILL), deux installations leaders respectivement dans la fourniture de rayonnement synchrotron et de neutrons. Les activités du programme de caractérisation avancée de l'IRT NanoElec s'adressent en particulier aux technologies d'intégration 3D, la nano-photonique sur silicium et les substrats de silicium sur isolant (SOI).

Le financement de l'IRT NE soutient la recherche industrielle dans la nano-électronique à l'ESRF et à l'ILL en fournissant du personnel ainsi que des équipements disponibles au CEA sur la Plate-forme de Nano-Caractérisation (PFNC). Les échantillons industriels sont suivis de la préparation hors-ligne à la caractérisation complète, en incluant l'analyse des données. Le but est de rassembler les chercheurs des Grands Instruments et ceux de l'industrie et de leur permettre d'apprendre à travailler ensemble.

Pendant notre présentation nous illustrerons les premiers résultats de ce programme de caractérisation industrielle. Au delà de la présentation des principaux résultats scientifiques, l'accent sera mis sur les possibilités, les limites et la viabilité de ces caractérisations avancées,

Elles seront présentées dans leur contexte économique, sur la base des besoins de l'industrie et de la valorisation des produits tout au long de la chaîne de la valeur. Enfin, les perspectives de développements futurs, cohérentes avec les road maps technologiques de l'industrie électroniques et les tendances principales réelles, seront abordées.

CM-15-1591

Structure et dynamique du composé Li_4C_{60} par diffusion des neutrons.

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-1591

S. Rols.

Institut Laue-Langevin - Grenoble (France).

Dans cette communication, on s'intéresse à la structure et à la dynamique du conducteur ionique Li_4C_{60} que l'on aborde par des techniques de diffusion des neutrons. La diffraction permet de mettre en lumière la nature polymère du réseau des fullerènes. La dynamique du réseau est étudiée par diffusion inélastique des neutrons et interprétée par des calculs de type DFT. Les modes de vibration du sous-réseau Li sont identifiés dans les spectres expérimentaux à des fréquences situées entre 15 et 30 meV. Ces modes apparaissent couplés aux modes de libration des molécules de C_{60} , suggérant que les propriétés de transport ioniques de ce matériaux sont entretenues par les vibrations du réseau polymère.

KN-15-1593

Diffusion des neutrons pour la characterization de biomateriaux

15 - Grands instruments et études des matériaux

#KN-15-1593

G. Fragneto.

ILL - Grenoble (France).

Les techniques dans l'espace réel, comme le microscope à force atomique, ont beaucoup progressé au cours des dernières décennies. Cependant, la diffusion de neutrons donne des résultats complémentaires, et reste très utilisée. Une des applications de plus en plus fréquente est l'étude de la structure à l'échelle nanométrique de bio-materiaux aux interfaces. Ça inclut l'étude de membranes cellulaires, d'interaction de ces membranes avec des molécules biologique très variées comme des protéines, des peptides, des vecteurs d'ADN pour en citer quelques uns [1].

Par exemple, les profils de densité des protéines adsorbées sur des brosses de polymères ont été caractérisés par réflectométrie neutronique (NR). Contrairement aux techniques classiques, NR permet de distinguer directement entre adsorption primaire à la surface de greffage, l'adsorption secondaire sur le bord extérieur de la brosse, et l'adsorption tertiaire entre les chaînes de polymère [2]. La sensibilité de la technique est améliorée par l'utilisation de protéine deutérée. Etudes récentes [3] sur des anticorps de PEG, dont les implications dans le domaine de la fonctionnalisation biocompatible sont encore peu explorées, montrent la liaison avec les groupes terminaux des chaînes de PEG et la formation de couches denses couvrant la périphérie de la brosse. Études structurales précises par NR fournissent une base précieuse pour la conception rationnelle de fonctionnalisation de surface avec matériel qui soit replant pour les protéines et peuvent aider à comprendre les mécanismes par lesquels les anticorps conduisent à l'échec des brosses dans les applications in vivo.

Une revue des applications de la diffusion des neutrons pour la caractérisation de biomateriaux et les perspectives futures sera donnée.

[1] G Fragneto, The European Physical Journal Special Topics 213, 32 (2012) [2] E. Schneck, A. Schollier, A. Halperin, M. Moulin, M. Haertlein, M. Sferrazza, G. Fragneto Langmuir 29, 14178 (2013)

[3] Schneck E., et al. in preparation.

CM-15-1619

Films multicouches à base de nanocristaux de cellulose : relation entre structure et propriétés mécaniques et/ou optiques.

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-1619

C. Martin.

ILL - Grenoble (France).

Ce projet de recherche s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le CERMAV et l'ILL. Il a pour but l'étude de films multicouches à base de nanocristaux de cellulose (CNC) et tente d'établir la relation entre la structure interne de ces films et leurs propriétés mécaniques et/ou optiques. Les CNC sont des nanoparticules biosourcées en forme de bâtonnets produites par l'hydrolyse à l'acide sulfurique de fibres de cellulose. Les nombreux avantages des CNCs (module d'Young de 150 GPa, formation de phases chirales nématiques, faible densité, non toxicité, grande surface spécifique, etc) en font des briques élémentaires particulièrement attractives pour l'élaboration de nanocomposites biosourcés et expliquent l'intérêt croissant des mondes industriels et académiques pour ces nanoparticules. Au cours des dix dernières années, les CNC ont été associés à différents types de polymère pour former, grâce à la méthode d'assemblage couche par couche, des films minces aux architectures modulables. Dans ce projet, nous proposons d'étudier un système hybride innovant composé de CNC chargés négativement associés à des nanoplaquettes hexagonales de Gibbsite (GW) chargées positivement. Ce système organique/inorganique fait de nanoparticules 1D et 2D pourrait présenter d'intéressantes propriétés mécaniques, optiques et barrières. Nous avons pu montrer que les paramètres physico chimiques comme la force ionique des suspensions et la présence d'une étape de séchage lors des séquences d'adsorption, influencent de façon drastique l'architecture interne des films multicouches (GW/CNC) qui a été caractérisée par AFM et réflectivité des neutrons. Pour chaque architecture interne, le module d'Young a été mesuré par la technique SIEBIMM (Mac Master University) et relié à la structure des films.

CM-15-1627

Small Angle Neutron Scattering for Materials, Magnetism and (soft) Matter

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-1627

G. Chaboussant.

Laboratoire Léon Brillouin, UMR12 CEA-CNRS - Gif Sur Yvette (France).

Small-Angle Neutron Scattering (SANS) is a well-known technique especially well adapted to research in soft matter, materials and nanosciences. SANS is particularly powerful in the study of complex systems, with isotopic labeling and contrast variation method, but also for large-scale structures (magnetic or not). The new SANS machine at LLB, called PA20, will be presented. It is part of the LLB instrumental upgrade program "CAP2015". PA20 will not only maintain LLB's capabilities in SANS, but also considerably extend them in terms of SANS for magnetism with a polarized neutron option and Grazing Incidence SANS (GISANS), with an improved dynamical Q-range. The total length of PA20 will be 40 m, including a 20 m detector tank containing high-resolution/high-eff

ciency XY detectors. PA20 will allow faster measurements, with "single shot" access to a wider range of scattering vectors, on small samples (few mm in size). In addition, polarized neutrons will enable magnetic studies in both SANS and GISANS configurations. Studies of nanostructured surfaces and interfaces (deposited or embedded nano-objects), magnetic domain formation, multilayered materials or magnetic thin films through specular and off-specular signals will be possible through GISANS setups. The versatility of PA20 should contribute to enlarge the neutron user community towards materials sciences and nanosciences.

CM-15-1723

MINOS, Centre d'excellence pour les matériaux du nucléaire : recherche de base et appliquée pour l'optimisation et l'innovation des matériaux des systèmes nucléaires actuels et futurs

15 - Grands instruments et études des matériaux

#CM-15-1723

C. Gallé.

CEA, DEN/DANS/DMN, Saclay - F-91191 Gif-Sur-Yvette (France).

L'énergie d'origine nucléaire contribue, dans de nombreux pays, au mix énergétique pour produire de l'électricité. Dans la perspective d'étendre la durée de fonctionnement des réacteurs de 2^{de} génération, d'optimiser les combustibles des réacteurs de 2^{de} et 3^{ème} génération et de développer les systèmes pour les réacteurs de 4^{ème} génération, le renforcement de la recherche sur les matériaux est un enjeu majeur. Dans les réacteurs actuels, les matériaux sont soumis à des conditions de service sévères qui couplent les effets de l'irradiation, la température, les contraintes mécaniques et la corrosion. En conditions accidentelles, les sollicitations extrêmes sont susceptibles de remettre en cause les propriétés et les fonctionnalités des matériaux et donc la sûreté des réacteurs. Dans ce contexte, il est essentiel de développer une recherche innovante et en rupture sur les matériaux afin d'accroître leurs performances ainsi que la fiabilité des modèles prédictifs de comportement. C'est dans ce cadre que la Division de l'énergie nucléaire (DEN) du CEA a créé, en 2011, le Centre d'excellence pour les matériaux du nucléaire MINOS. Ce centre rassemble les compétences, les moyens et l'expertise scientifique et technique du CEA dans les domaines des sciences des matériaux et de l'ingénierie pour les applications en énergie nucléaire. MINOS a pour mission de promouvoir la recherche sur les matériaux, d'identifier de nouveaux axes de recherche et de contribuer à la formation en sciences des matériaux. Au sein de MINOS, les acteurs de la recherche évoluent dans les domaines de la chimie, de la physique, de la mécanique et du comportement sous irradiation avec des moyens de tout premier plan. MINOS soutient des partenariats stratégiques et réalise des programmes de recherche innovants en liaison avec l'élaboration, la caractérisation, la phénoménologie comportementale, la modélisation/simulation des matériaux et des structures pour les besoins des industriels du nucléaire (<http://www.materials.cea.fr/minos>). La conférence « MATÉRIAUX » est l'occasion de présenter le centre MINOS et de faire état de résultats sur des sujets majeurs : l'effet de l'irradiation sur les aciers d'internes et d'aciers modèles de cuve (plateforme JANNuS-Saclay),

la modélisation multi-échelle des combustibles (plateforme PLEIADES), la caractérisation d'aciers ODS avec la ligne de lumière MARS (synchrotron SOLEIL) et la corrosion des aciers en milieu sodium (dispositif CORRONa).

KN-15-1725

La diffusion neutronique, un outil puissant pour l'étude des matériaux y compris in situ et/ou en temps réel

15 - Grands instruments et études des matériaux

#KN-15-1725

O. Isnard.

Université de Grenoble Alpes / CNRS - Grenoble (France).

La diffusion neutronique est un outil puissant pour l'étude des matériaux tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué, adapté pour examiner la structure et la dynamique à l'échelle atomique et nanoscopique.. Bien que moins connu que les rayons X, son accès est largement ouvert à la communauté qui bénéficie du potentiel offert par les sources disponibles sur le sol français, Laboratoire Léon Brillouin ([www-llb.cea.fr/](http://www-llb cea.fr/)) et Institut Laue Langevin (www.ill.eu/fr/). Les études neutroniques viennent compléter et enrichir les études classiques effectuées par diffraction de rayons X, mesures calorimétriques etc...L'application de la méthode dans sa diversité est largement couverte dans la série des cours d'écoles organisées par la Société Française de la Neutronique (<http://www.sfn.asso.fr/ecoles-thematiques/>).

Dans cet exposé, nous mettons l'accent sur les aspects particulièrement intéressants pour l'étude des matériaux. Au travers d'exemples choisis dans divers champs scientifiques allant de la métallurgie à la chimie ou la physique, nous illustrerons les possibilités offertes par ces techniques neutroniques en insistant sur les spécificités de ce rayonnement et ses limitations. Le potentiel d'études réalisées in situ voire en temps réel afin de suivre les transitions de phases et réactions sera aussi évoqué et comparé à celui d'autres techniques.

Références

- 1) O. Isnard, C.R. Physique 8 (2007) 789-805
- 2) O. Isnard J. de Phys. IV 103 (2003) p133.
- 3) "Nanoscale Magnetic materials and Applications", Springer-Verlag New York Inc. (2009)
Editeurs : J.P. Liu et al. ISBN-10: 038785598X
- 4) "Etudes structurales par diffraction neutronique in situ et ou en temps reel" O. Isnard Ed.
Collection SFN 9 (2008) 35-47 DOI: 10.1051/sfn:2008004

AF-15-1738

Neutron et matériaux

15 - Grands instruments et études des matériaux

#AF-15-1738

A. Desmedt, M. Plazanet, C. Loupiac, J. Combet, G. Rousse, V. Klosek, F. Porcher, J. Jestin, V. Cristiglio, M. Boehm, P. Fouquet.

Société Française de Neutronique (France).

Les grands instruments de recherche, tels que les sources neutroniques, constituent des outils de choix pour accéder aux propriétés structurales et dynamiques de la matière dans un large éventail de thématiques allant du magnétisme à la matière molle en passant par les sciences moléculaires et les matériaux [1]. Les nombreux travaux publiés chaque année répondent aux grands enjeux sociétaux que sont la recherche fondamentale, l'énergie, la santé ou l'environnement et plus spécifiquement, les matériaux. La richesse des informations sondées par « l'outil neutronique » tient dans le panel de techniques accessibles: la diffraction de neutrons, la diffusion aux petits angles, la diffusion quasiélastique ou inélastique de neutrons, l'imagerie ou la réflectométrie [2]. Les propriétés exceptionnelles des neutrons sont à l'origine de cette diversité disciplinaire: longueurs d'onde et énergies proches des échelles spatio-temporelles des matériaux, faible absorption par la matière et caractérisation non destructive, spin du neutron donnant accès aux propriétés magnétiques ou encore sélectivité du signal via le contraste isotopique. Ces atouts sont exploités depuis de nombreuses années par les chercheurs [3] grâce aux sources disponibles sur le territoire français (le Laboratoire Léon Brillouin à Saclay et l'Institut Laue Langevin à Grenoble) et dans un avenir proche, grâce à la construction d'une nouvelle source à spallation européenne en Suède (ESS lund). L'apport de la neutronique dans l'étude des matériaux sera illustré à travers plusieurs exemples tels que le stockage d'hydrogène, les piles à combustibles, les batteries, les verres, les matériaux d'intérêt géologique ou encore les contraintes résiduels de matériaux massiques.

[1] « Neutron, Sciences and Perspectives », EPJ ST, Eds E. Janod, F. Leclercq-Hugueux, H. Mutka, J. Teixeira (2012).

[2] libre accès aux volumes des écoles thématiques de la Société Française de la Neutronique. Collection SFN – EDP sur <http://www.neutron-sciences.org>

[3] <http://www.sfn.asso.fr>

AF-15-1739

Etude d'Alliages à Mémoire de Forme par Diffraction à l'ESRF

15 - Grands instruments et études des matériaux

#AF-15-1739

C. Curfs ¹, P. Sittner ², J. Pilch ², B. Malard ³.

¹ESRF - Grenoble (France), ²Institute of Physics - Prague (Tchèque, république),
³CIRIMAT-ENSIACET - Toulouse (France).

Since its discovery in the early 1960s, near equiatomic Ni-Ti alloy has attracted a lot of attention due to its unique functional properties (superelasticity, one-way and two-way shape memory) and its excellent mechanical properties (low elastic anisotropy, high resistance to corrosion and abrasion, ...). Its crystallographic structure can change from the cubic austenite to the monoclinic martensite through the application of temperature or strain. It is from this reversible phase transformation that the unique functional properties of NiTi originate.

Ni-Ti alloys are mainly produced in the form of thin wires in a cold-worked state, which do not show any specific properties. To achieve the functional properties, a heat treatment, which traditionally can take up to 1 hour in a furnace, is needed. Recently, a non-conventional technique called Final Thermo-Mechanical Treatment by Electric Current (FTMT-EC) has been developed, enabling a reduction in the time needed to heat treat a wire down to a few milliseconds.

New results related to the influence of this new heat treatment on the evolution of the microstructure and to properties of the wires which have been subjected to this new technique will be shown. These results are based on data obtained from experiments performed at the ESRF, on the Material Science Beamline ID11 and the High Resolution Powder Diffraction Beamline ID31.

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

16

Matériaux en conditions extrêmes

16 - Matériaux en conditions extrêmes

CM-16-49

Transformation de phase de l'olivine à haute température

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-49

R. Michel, M.R. Ammar, E. Véron, A. Canizares, S. Patrick, P. Jacques.

CEMHTI-CNRS - Orléans (France).

L'olivine, matière première naturelle et abondante, est une solution solide continue entre un silicate de magnésium (forstérite : Mg_2SiO_4) et un silicate de fer (fayalite : Fe_2SiO_4). Elle est utilisée en condition extrême, comme matériau céramique dans les réacteurs à lit fluidisé, afin de produire un combustible riche en gaz de synthèse ($H^2 + CO$) à partir de la biomasse. Le choix de l'olivine se justifie par son abondance, son activité catalytique et sa résistance mécanique et thermique dans les réacteurs.

Soumis à des hautes températures ($>1000^\circ C$), le matériau subit des transformations de phase. Ainsi à $1400^\circ C$ la réactivité intergranulaire augmente et les particules d'olivine s'agglomèrent entre elles.

L'objectif de cette présentation est l'étude microstructurale de l'olivine soumise aux hautes températures pour décrire les différentes transformations de phase. Le matériau est analysé par spectrométrie Raman, caractérisée par sa haute résolution et notamment son mode d'imagerie, et par diffraction des rayons X.

De plus, ces deux techniques seront également utilisées en conditions *in situ* pour caractériser les transformations de phase

CM-16-89

Etude de la dégradation de composites à matrice céramique C/SiC en conditions extrêmes pour le véhicule spatial IXV de l'ESA

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-89

M. Balat-Pichelin ¹, L. Charpentier ¹, F. Panerai ², O. Chazot ², K. Nickel ³.

¹PROMES-CNRS - Font-Romeu Odeillo (France), ²Von Karman Institute - Rhode St Genèse (Belgique), ³Univ. Tuebingen - Tuebingen (Allemagne).

Le véhicule expérimental IXV de l'ESA est un démonstrateur de rentrée atmosphérique qui doit être lancé fin 2014. Des protections thermiques à base de composites à matrice céramique du type C/SiC revêtues de β -SiC ont été développées par Herakles, France et MT Aerospace, Allemagne.

Dans le cadre de travaux pour l'Agence Spatiale Européenne (ESA), une étude de la ré-utilisation des matériaux et une vérification des conditions de passage en oxydation active ont été réalisées sous plasma d'air dans deux moyens d'essai différents : le MESOX à PROMES (France) et le Plasmatron au VKI (Belgique), ces deux moyens étant complémentaires de par leur différence dans les écoulements plasmas, respectivement à basse et haute enthalpie.

La détermination de la transition entre oxydation passive et oxydation active du SiC a été menée sur les deux matériaux SEPCARBINOX L6 d'Herakles et Keraman de MT Aerospace. Les deux matériaux ont un comportement voisin et une loi de transition unique sous plasma d'air a été obtenue dans les gammes de pression totale d'air de 200 à 6000 Pa et de température de 1700 à 2100 K.

D'autre part, une étude de la dégradation des deux matériaux en conditions d'oxydation active a été menée jusqu'à des températures de 2300 K compte tenu de la trajectoire possible du véhicule IXV, avec de possibles passages courts en oxydation active. Les résultats obtenus sur la perte de masse des échantillons oxydés montrent une forte augmentation de la celle-ci au delà de 2000 K (limite de stabilité de SiO₂) suivie d'un plateau jusqu'à environ 2150-2170 K (zone avec essentiellement vaporisation de SiO et CO), puis une nouvelle et forte augmentation correspondant au début de la sublimation du SiC en Si et Si₂C avec un maximum de perte de masse d'environ 20 mg cm⁻² min⁻¹ autour de 2300 K. Ce comportement est en accord avec les calculs thermodynamiques, les micrographies MEB (surface et coupe) des échantillons et les

vidéos d'oxydation in situ qui montrent dans certains cas, selon la pression et la température du matériau, la formation de bulles de silice en surface ou la forte dégradation des matériaux.

L'ensemble de ces résultats sera présenté.

CM-16-117

Etude de la cristallisation du zircon dans les matériaux réfractaires électrofondus à haute teneur en zircone pour la fusion de verre de haute qualité

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-117

P. Papet ¹, I. Cabodi ².

¹ICG - Montpellier (France), ²Saint Gobain CREE - Cavillon (France).

Les matériaux réfractaires électrofondus à haute teneur en zircone sont largement utilisés pour la fusion à très haute température de verre comme les verres pour écran LCD et les verres vitrocéramiques. Ces matériaux sont constitués à plus de 90% d'un réseau dendritique interconnecté de zircone quadratique non stabilisée à haute température dans une phase vitreuse riche en silice. Ils donnent naissance, dans certaines conditions thermiques, à la formation de silicate de zirconium pouvant être dommageable à la tenue des réfractaires en service. Cette phase agit sur la capacité de ces matériaux à supporter le cyclage thermique (en particulier lorsqu'il y a transformation Monoclinique/quadratique de la zircone) comme le montre des tests à l'échelle du laboratoire. Dans le but de mieux connaître les conditions de formation de cette phase et sa localisation dans le produit, nous avons réalisé différentes expériences de diffraction de rayons X en température, d'analyse en micro raman ainsi que des études microstructurales par EBSD. La quantité de zircon formé a aussi été évaluée par spectroscopie RMN du solide. Les résultats de ces travaux sont discutés et des voies d'amélioration proposées.

CM-16-174

Prédiction de l'effet barrière de composites EVA/ATH, lors d'essais au feu, par compression œdométrique

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-174

F. Cavodeau ¹, R. Sonnier ¹, B. Otazaghine ¹, J.M. Lopez-Cuesta ¹, C. Delaite ².

¹Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA) - Alès (France), ²Laboratoire de Photochimie et D'ingénierie Macromoléculaire (LPIM) - Mulhouse (France).

L'éthylène vinyle-acétate (EVA) est un polymère de commodité largement employé dans le domaine de la câblerie. L'aspect retardateur de flamme est apporté en incorporant de grandes quantités de charges minérales hydratées, comme l'aluminium trihydraté (ATH). La formation d'une couche minérale, lors d'un essai au cône calorimètre, permet d'isoler thermiquement le matériau sous-jacent, réduisant le flux de chaleur. Cette couche a tendance à se fissurer en fin de test, conduisant à un second pic de débit calorifique (HRR) (Fig. 1).

Dans cette étude, des charges minérales (plusieurs ATH et des combinaisons d'ATH et d'agents de synergie à base de silice) et des résidus de combustion ont été caractérisés par compression œdométrique. Une corrélation entre les pentes des courbes de compression et les propriétés mécaniques des résidus, ainsi que des échantillons de poudre, a pu être mise en évidence.

De plus, ces pentes de compression sont directement liées à la position et l'intensité du second pic des courbes de débit calorifique (Fig. 2). Les résultats obtenus permettraient de prédire la fissuration de la couche barrière lors d'essais au feu à partir des propriétés mécaniques des charges minérales. L'objectif final serait de contrôler la fissuration en choisissant les charges adéquates.

CM-16-222

Oxydation à hautes températures de composés à base de ZrB₂-SiC fibre (UHTC)

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-222

E. Beche¹, M. Balat-Pichelin¹, V. Flaud², J. Esvan³, T. Duguet³, D. Perarnau¹, D. Sciti⁴, D. Alfano⁵.

¹PROMES-CNRS - Font-Romeu (France), ²ICGM-CNRS - Montpellier (France), ³CIRIMAT-ENSIACET-CNRS - Toulouse (France), ⁴ISTEC-CNR - Faenza (Italie), ⁵CIRA - Capua (Italie).

Les expériences de simulation de ré-entrée atmosphérique des engins spatiaux sont réalisées afin de caractériser et de sélectionner des matériaux de base pour les systèmes de protection thermique de véhicules réutilisables (bouclier thermique...). La connaissance des propriétés physico-chimiques est un paramètre clef pour l'éligibilité de matériaux UHTC (Ultra High-Temperature Ceramics) dans les structures chaudes. Les composés ZrB₂ - SiC_{fibre} - Si₃N₄ ou ZrSi₂ possèdent un point de fusion supérieur à 3300 K. Leurs propriétés physiques permettent de les utiliser à des températures supérieures à T=2000 K (température limite pour la majorité des composés céramiques). Le but de cette étude est de qualifier la microstructure de matériaux UHTC traités à hautes températures par voie solaire.

Expérimental

L'emploi de concentrateurs solaires associés à des réacteurs permet de reproduire et de contrôler précisément les conditions requises de température (1700K < T < 2300K). Le réacteur MESOX est un **M**oyen d'**E**ssai **S**olaire d'**O**Xydation, développé au laboratoire PROMES-CNRS dans lequel l'atmosphère peut être contrôlée et différente (oxydante, ionisée...). Les surfaces et des coupes transversales des composés à base de ZrB₂ - SiC_{fibre} ont été caractérisées par XPS, AES, XRD et SEM.

Resultats

Le comportement physico-chimique de ces matériaux céramiques à vocation spatiale a été étudié du point de vue de la tenue à l'oxydation vis-à-vis de la recombinaison d'espèces atomiques et/ou moléculaires, sous basse pression et à haute température. L'élévation de température conduit aux résultats suivants:

- A pression constante, la quantité de zircone augmente et la quantité de silice diminue.
- La structure et la composition des fibres de SiC évoluent en profondeur.

- La texture et la microstructure des surfaces sont partiellement transformées.

Cette étude met en évidence l'extrême complexité du comportement à l'oxydation des matériaux UHTC à base de ZrB_2 - SiC_{fibre} . La connaissance de l'environnement chimique au niveau de la surface et dans une zone proche de la surface conduit à qualifier la microstructure, les propriétés physico-chimiques et les phénomènes de régulation de l'oxydation de ces matériaux.

Remerciements: Ce travail est supporté par le programme SFERA (Grant Agreement no. 228296) dans le cadre du 7^{ème} PCRD de l'UE.

[1] E. Beche, M. Balat-Pichelin, V. Flaud, J. Esvan, T. Duguet, D. Sciti, D. Alfano

Surf. Interface Anal., Article first published online (2014) DOI: 10.1002/sia.5389

CM-16-230

Comportement mécanique et endommagement des composites C/C

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-230

A. Oppetit, Z. Mané, P. Reynaud, N. Godin, M. R'mili, G. Fantozzi.

INSA Lyon - MATEIS - Villeurbanne (France).

Le comportement mécanique et l'endommagement de composites C/C tissés est étudié à température ambiante et à températures intermédiaires sous air. Quatre types d'architecture du renfort fibreux sont étudiés : des tissés $[0^\circ, 90^\circ]$ 8 plis, des tissés $[\pm 45^\circ]$ 8 plis et des quasi isotropes 8 plis et 16 plis. Le comportement mécanique en traction monotone a été étudié pour obtenir le comportement mécanique de référence de ces différents composites. La comparaison du comportement mécanique de ces composites permet de mettre en évidence l'effet de l'orientation des fibres par rapport à l'axe de sollicitation sur le comportement macroscopique et sur les mécanismes de fissuration.

En traction monotone à température ambiante, la contrainte à la rupture des composites $[0^\circ, 90^\circ]$ est la plus élevée, et celle des composites orientés à $[\pm 45^\circ]$ est la plus faible. La contrainte à la rupture des composites quasi-isotropes 8 plis et 16 plis est située à un niveau intermédiaire et peut-être reliée au taux de fibres alignées avec l'axe de traction.

Cette tendance reste la même à température intermédiaire. Les contraintes à la rupture des composites $[\pm 45^\circ]$ et quasi-isotropes ont peu varié en fonction des températures de travail choisies (ambiante, 300°C , 350°C et 400°C). En revanche, la contrainte à la rupture des composites $[0^\circ, 90^\circ]$ est significativement plus faible à 300°C . Elle est plus élevée à 350°C et 400°C , mais reste légèrement inférieure à sa valeur à température ambiante. Les essais de traction monotone étant relativement courts, cette baisse de propriété ne peut être imputée à l'oxydation du matériau.

En fatigue cyclique à température intermédiaire, la campagne d'essais s'est concentrée sur l'étude des tissés $[0^\circ, 90^\circ]$. La température de travail, donc la cinétique d'oxydation, a un fort impact sur la détérioration du matériau. Cela se traduit par d'importantes diminutions des durées de vies entre les échantillons sollicités à 300°C , 350°C et 400°C . Les micrographies révèlent des "craquelures" de la matrice au sein des échantillons sollicités à 400°C .

CM-16-262

L'expérimentation in situ à haute température dans le microscope électronique à balayage environnemental

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-262

R. Podor ¹, J. Ravaux ¹, S. Castanié ², F. Méar ², L. Montagne ², G. Nkou Bouala ¹, N. Clavier ¹, N. Dacheux ¹, F. Pedraza ³.

¹ICSM - Bagnols/cèze (France), ²UCCS - Lille (France), ³Lasie - La Rochelle (France).

Le microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) présente l'avantage, par rapport au MEB conventionnel, de conserver dans la chambre échantillon une atmosphère résiduelle tout en enregistrant des images avec une résolution proche du nanomètre. Différents dispositifs peuvent être associés au microscope dont un four haute température qui permet de réaliser le suivi in situ de l'évolution de la morphologie des échantillons en cours de traitement thermique. La chambre du microscope devient alors une réelle enceinte réactionnelle miniaturisée placée sous l'œil du MEBE. En définissant des stratégies adaptées aux problèmes à étudier, il devient alors possible de quantifier des grandeurs cinétiques et thermodynamiques caractéristiques des matériaux à étudier. Après une présentation de la technique, trois exemples d'études menées seront présentés.

Développement de matériaux autoréparants à haute température : une nouvelle famille de composites vitreux autoréparants à haute température a été caractérisée par MEBE-HT en développant une méthodologie spécifique pour qualifier la propriété d'autoréparation de ces composites. Les mécanismes mis en jeu lors du processus d'autocicatrisation et l'influence de différents paramètres physico-chimiques sur cette propriété ont été étudiés. Les images obtenues par MEBE-HT ont été couplées par des microtomogrammes X pour montrer que le processus d'autocicatrisation était efficace dans l'ensemble du volume considéré.

Frittage des céramiques : Les processus de frittage et de grossissement de grains dans des céramiques ont été étudiés par MEBE-HT. Des séries d'images enregistrées sur de longues durées et à haute température montrent l'évolution morphologique d'une population unique de grains micrométriques. Ces images ont été traitées pour déterminer les lois de grossissement de grains et mesurer des grandeurs cinétiques à l'échelle locale.

Elaboration de revêtements pour superalliages : un concept nouveau de barrière thermique élaborée en une seule étape de traitement thermique a été développé dans le cadre du projet européen Particoat. Ces barrières sont obtenues en utilisant des microparticules sphériques

métalliques d'Al, qui servent à la fois de réservoir pour la formation de la couche d'accroche riche en Al et à la formation de sphères creuses d'alumine obtenue par oxydation. La couche supérieure sert de barrière thermique. L'étude de la formation de ces sphères a été menée par MEBE-HT.

AF-16-266

Fabrication et caractérisation de nouvelles structures hexagonales en composite à matrice céramique pour application nucléaire

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-266

R. Bertrand ¹, C. Lorrette ², G. Camus ¹, C. Sauder ³.

¹LCTS, UMR 5801 CNRS-Université de Bordeaux-HERAKLES-CEA - Pessac (France),

²LCTS, UMR 5801 CNRS-Université de Bordeaux-HERAKLES-CEA CEA, DEN, SRMA, LTMEEx, F - Pessac (France), ³CEA, DEN, SRMA, LTMEEx, F - Gif-Sur-Yvette (France).

Le concept de tube hexagonal mixte avec tronçons en composite SiC/SiC et armure métallique, destiné à contenir le faisceau d'aiguilles de combustible, constitue une option séduisante sur le plan fonctionnel pour un réacteur nucléaire de quatrième génération à spectre rapide et à caloporteur gaz et/ou sodium [1]. Il autorise dans son principe une utilisation à haute température, acquise grâce à un comportement mécanique acceptable jusqu'au-delà des plages habituelles de fonctionnement, tout en satisfaisant les contraintes de transparence neutronique et de résistance à l'irradiation.

En s'appuyant sur l'expertise acquise dans le cadre du développement des gaines de combustible réfractaires, des tronçons hexagonaux prototypes en composites ont pu être récemment élaborés. Une solution privilégiée pour le renfort fibreux a consisté en la mise au point d'une architecture hybride associant la technologie d'enroulement filamentaire pour la partie interne à un tressage interlock en seconde paroi. Compte tenu des dimensions conséquentes de l'objet comparativement à celles des gaines, une voie nouvelle fondée sur l'utilisation d'un fil plat multibrins, préalablement préparé à partir de fils unitaires a été expérimentée. En première approche, ces essais ont été conduits à partir de fibres de carbone. La matrice de carbure de silicium a été obtenue par le procédé d'infiltration en phase gazeuse.

Ce travail restitue l'état des travaux engagés pour concevoir ces nouvelles structures composites. Les microstructures élaborées sont ici décrites en termes de recouvrement, de régularité et de porosité aux différentes échelles d'observation du composite. Une analyse fine par tomographie X permet d'accéder aux chemins de tressage. Enfin, le comportement mécanique est évalué à température ambiante à partir d'essais de flexion 3 points et de traction uni-axiale réalisés avec cycles de charge et décharge sur des éprouvettes prélevées dans l'axe (0°). Au-delà des amplitudes modestes des contraintes atteintes qui dépendent de la nature du

renfort, les résultats obtenus démontrent la pertinence de la voie proposée pour concevoir un matériau « défragilisé ».

[1] A. RAVENET, «Corps d'assemblage de combustible nucléaire et un assemblage de combustible nucléaire comportant un tel corps». Brevet CEA - FR 2951312 (A1) déposé le 15 Avril 2011.

AF-16-294

Élaboration de nanoparticules d'oxydes d'actinides de morphologie contrôlée

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-294

G.I. Nkou Bouala ¹, R. Podor ¹, N. Clavier ¹, L. Romain ¹, M. Jérôme ¹, J. Lechelle ², N. Dacheux ¹.

¹ICSM - Bagnols Sur Cèze (France), ²CEA Cadarache - St Paul Lès Durance (France).

Les nanoparticules (métaux, céramiques, ...) sont des particules dont la taille est comprise entre quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Cette taille nanométrique leur confère des propriétés physiques, chimiques ou biologiques particulières qui laissent entrevoir de nombreuses applications innovantes. Dans le domaine de l'industrie nucléaire, l'élaboration des nanoparticules d'oxydes d'actinides pourra permettre de proposer de nouvelles voies de synthèse du combustible nucléaire.

Des nanosphères de précurseurs des oxydes de thorium et d'uranium ont été obtenues par des voies de synthèses issues de la chimie douce. Les mécanismes réactionnels d'élaboration de ces nanoparticules ont été identifiés en corrélant les résultats obtenus par différentes approches analytiques (SAXS, MEBE). L'effet de paramètres physico-chimiques tels que la température de synthèse, le temps de synthèse, les concentrations initiales des réactifs ou encore l'addition de molécules organiques dans le milieu de synthèse, permet de contrôler le degré d'oxydation (pour les composés à base d'uranium), la taille et la forme des nano-objets (fig1). Des sphères, des octaèdres et des cubes de dimension variant de 20 à 500 nm ont été obtenus (fig2).

AF-16-298

Développement d'une méthodologie d'analyse du profil d'hélium dans les matériaux métalliques par spectrométrie de masse d'ions secondaires.

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-298

S. Gorondy Novak ¹, F. Jomard ², H. Lefaix-Jeuland ¹.

¹CEA, DEN, Service de Recherches de Métallurgie Physique - Gif-Sur-Yvette (France),

²Groupe d'Etude de la Matière Condensée (CNRS-Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines) - Versailles (France).

La présence d'hélium dans les matériaux métalliques de structure du cœur des futurs réacteurs nucléaires pose un problème majeur en raison des conséquences délétères de cet élément sur leurs propriétés mécaniques et l'intégrité de la structure. Il apparaît donc nécessaire d'acquérir une meilleure compréhension de l'interaction He/matériaux, pour comprendre les phénomènes physico-chimiques majeurs susceptibles de se manifester au cours du fonctionnement des réacteurs.

De nombreuses méthodes d'analyses permettent l'accès à des profils de concentration d'hélium en fonction de la profondeur. Parmi elles, les analyses par faisceau d'ions (IBA) telle que l'analyse par réaction nucléaire (NRA) ou encore l'analyse par détection par recul élastique des ions lourds (HI-ERDA) ont pris un essor important. Cependant, ces techniques mettent en jeu des faisceaux d'ions très énergétiques et nécessitent un traitement mathématique des résultats expérimentaux obtenus. Une récente étude a permis d'obtenir par Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) un profil d'He dans un échantillon de fer pur par la mise en œuvre des ions moléculaires MCs+, permettant ainsi de dépasser le problème de la difficile ionisation de l'hélium, sans sacrifier la sensibilité.

L'objectif de la présente étude est de poursuivre et optimiser cette méthode d'analyse de l'hélium par SIMS, dans le cas d'autres métaux de cristallographie cubique centrée des groupes V et VI du tableau périodique (V, Nb, Ta et W) dont certains présentent un intérêt pour le développement des futurs réacteurs. On s'attachera à caractériser la distribution initiale de l'He dans ces matériaux et son évolution au cours de traitements thermiques. .

Les échantillons polycristallins sont implantés en $^4\text{He}^+$ d'énergies comprises entre 45 et 90 keV et à une fluence de 5×10^{16} ions/cm², à température ambiante, conditions pour lesquelles TRIM

prédit un pic d'implantation. de l'ordre de 200 nm pour tous les matériaux étudiés. Après implantation, des traitements thermiques sont effectués. La détection de l'hélium par SIMS s'effectue indirectement sous forme moléculaire $^{133}\text{Cs}^4\text{He}^+$.

Cette procédure expérimentale nous permettra de développer des modèles de diffusion d'hélium dans ces structures métalliques, mise en parallèle avec des autres techniques complémentaires comme l'HI-ERDA.

CM-16-299

Nouvelles architectures fibreuses et densification par caléfaction pour des composants SiC/SiC de réacteurs de 4ème génération.

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-299

P. David ¹, J. Blein ¹, D. Rochais ¹, M. Zabiego ², Y. Pierre ².

¹CEA - Monts (France), ²CEA - Cadarache (France).

Le carbure de silicium (SiC) présente, parmi toutes les céramiques, les meilleures propriétés pour être employé dans les conditions extrêmes des réacteurs à neutrons rapides à caloporteur gaz (GFR) ou sodium (SFR). Cependant, sous forme de céramique monolithique, il est trop fragile et doit être employé sous forme de matériau composite SiC/SiC. Les études menées [1] ont porté sur plusieurs points considérés comme des points durs. Pour les gaines GFR, de nouveaux procédés ont été développés pour la réalisation de structures en nid d'abeille (« Nida ») ou de tresses tubulaires fermées, employées comme renforts fibreux des composites. La maîtrise des cotes peut être obtenue en employant des outils en graphite adaptés aux infiltrations chimiques en voie gazeuse (CVI), et en ajoutant une couche sacrificielle qui peut être usinée après la densification. L'état de surface interne a pu être amélioré par une étape supplémentaire de dépôt chimique sur un mandrin de graphite servant de substrat pour la réalisation de la structure tubulaire en fibres tressées. Comme les matériaux SiC/SiC possèdent une limite de déformation avant rupture assez faible (de l'ordre de 0,5 %), il a fallu trouver une solution pour résoudre le problème de l'interaction pastille-gaine (« IPG » ; gonflement du combustible lors de son vieillissement conduisant à un contact et pression sur la gaine). Pour cela, une structure céramique souple et conductrice thermiquement (« buffer »), placée entre la gaine et le combustible, a été conçue et caractérisée. En ce qui concerne le Tube Hexagonal, pour le maintien des gaines SFR, les études ont été menées sur le procédé CEA, très particulier, de densification rapide par caléfaction. Elles ont permis de démontrer la possibilité d'obtenir une matrice pure avec des vitesses de dépôts élevées (1 à plusieurs mm/h). Les connaissances et savoir-faire développés lors de ces études pourront être valorisés pour d'autres applications nécessitant des composites à matrices céramiques pour des applications en conditions extrêmes.

[1] David, P.; Blein, J.; Rochais, D.; Pierre, Y.; Zabiego, M., «New textile structures and film boiling densification for SiC/SiC components (IV generation reactors)», In Minos - Materials Innovation for Nuclear Optimized Systems, Galle, C., Ed. 2013; Vol. 51.

CM-16-301

Effets de l'hélium dans les matériaux métalliques pour les nouvelles générations de réacteurs nucléaires: approche expérimentale dans le cas du vanadium.

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-301

S. Gorondy Novak ¹, H. Lefaix-Jeuland ¹, F. Jomard ², F. Prima ³.

¹CEA, DEN, Service de Recherches de Métallurgie Physique - Gif-Sur-Yvette (France),
²Groupe d'Etude de la Matière Condensée (CNRS-Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines) - Versailles (France), ³Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS – Chimie ParisTech - Paris (France).

Le vanadium et ses alliages sont considérés comme des candidats potentiels pour les systèmes nucléaires du futur du fait de leur bonne résistance face aux dommages neutroniques. Cependant, les fortes interactions de l'hélium avec la microstructure, notamment avec les défauts ponctuels créés au cours de l'irradiation, limitent leur utilisation à hautes températures. Si quelques études ont été menées sur l'influence de l'He sur la dégradation des propriétés mécaniques, peu de travaux détaillent les processus de migration et de ségrégation de ce gaz. De plus, les mécanismes impliqués dans la nucléation et la croissance des bulles restent mal compris. Il apparaît donc nécessaire de poursuivre ces analyses pour assurer la pérennité des matériaux.

L'objet de la présente étude est de mieux comprendre le comportement de l'He dans un système simple, le vanadium pur, en s'appuyant sur le couplage de plusieurs techniques complémentaires : la Spectroscopie de Désorption Thermique (TDS), la Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) et la Microscopie Electronique en Transmission (MET).

Des échantillons de vanadium monocristallin et polycristallin ont été implantés à température ambiante avec des ions $^4\text{He}^+$ à 45 keV pour des fluences comprises entre 10^{14} et 10^{16} He/cm². Après implantation, le profil d'He obtenu par SIMS présente un pic à 200 nm, en accord avec la simulation TRIM. L'observation par MET a mis en évidence la formation de bulles dans cette zone avec un diamètre estimé à 2 nm pour une fluence de 10^{16} He/cm². La TDS a permis d'obtenir plus d'informations sur les interactions entre l'He et les défauts structuraux, se traduisant par la formation d'amas hélium-lacunes (He_nV_m). La forte désorption pour des températures supérieures à 1000°C, phénomène d'autant plus marqué que la fluence augmente, confirme la présence de bulles. Entre 200°C et 600°C, la désorption est fonction de

la quantité d'He initialement implantée et se traduit par un ensemble de pics de différents ratios n/m . L'interprétation de ces amas est possible par une approche énergétique simple couplée à des méthodes de simulation. Ces résultats TDS ont également été comparés aux observations MET et SIMS réalisées sur des échantillons recuits, les températures étant choisies à partir des pics de désorption. L'évolution du profil d'He avec la température a été étudiée au regard de celle des bulles.

Ces résultats ont été comparés aux autres données déjà acquises sur le fer pur, métal modèle CC.

CM-16-307

Catalycité de matériaux céramiques sous plasma de CO₂ pour les rentrées de véhicules spatiaux sur la planète Mars

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-307

M. Balat-Pichelin ¹, J. Iacono ¹, P. Omaly ².

¹PROMES-CNRS - Font-Romeu Odeillo (France), ²CNES - Toulouse (France).

Des missions vers Mars sont prévues dans le cadre du programme de l'ESA Cosmic Vision 2015-2025. Les véhicules spatiaux seront exposés à des conditions extrêmes, à l'entrée de l'atmosphère qui est essentiellement composé de CO₂ (plus de 95 %) et d'azote.

Le plasma de CO₂ généré par micro-ondes dans le réacteur MESOX placé au foyer du four solaire à concentration de 6 kW d'Odeillo a été caractérisé expérimentalement en utilisant des sondes à fibres optiques pour mesurer la densité d'atomes d'oxygène et par spectroscopie d'émission optique dans une large gamme de pression rencontrée lors de l'entrée dans l'atmosphère d'un véhicule spatial sur la planète Mars. Les spectres obtenus dans diverses conditions ont montré une très forte proportion des bandes moléculaires de CO et des raies de O atomique. Le taux de dissociation des molécules de CO₂ a été mesuré systématiquement à différentes puissances micro-ondes et pressions.

Une modélisation de l'écoulement plasma de CO₂ a aussi été menée en utilisant le code ANSYS- FLUENT, couplant la thermique et la chimie. Trois modèles prenant en compte la chimie du plasma de CO₂ ont été étudiés : Park, McKenzie et Park modifié utilisé par le CNES. Les données fournies par le Von Karman Institute (B) sur les propriétés du plasma de CO₂ – Cp, μ, λ, ρ et la fraction molaire – en fonction de la température ont permis de mieux simuler le comportement du plasma de CO₂ dans la zone de décharge. Les profils de concentration d'oxygène atomique, de vitesse d'écoulement et de température sont obtenus en présence ou non d'échantillon. Dans la zone de décharge, la concentration d'oxygène atomique obtenue avec le modèle CNES d'environ 4.10¹⁸ atomes m⁻³ est la plus proche de celle mesurée expérimentalement, les deux autres modèles conduisant à des valeurs de 10⁷ - 10⁸ atomes m⁻³.

Après la qualification de l'écoulement du plasma de CO₂, la mesure du coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique – qui entre dans le calcul de dimensionnement et de trajectoire du véhicule – a été réalisée sur des matériaux céramiques : SiC, Si₃N₄ et Al₂O₃ en fonction de la température, ces résultats étant les premiers obtenus internationalement.

Les résultats de l'évolution du coefficient de recombinaison en fonction de la température des matériaux sont comparés à ceux obtenus sous plasma d'air (entrée terrestre).

CM-16-337

Modélisation du transfert thermique en milieux poreux couplant rayonnement et conduction à l'échelle du pore

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-337

G. Vignoles.

Université Bordeaux - LCTS - Pessac (France).

Les protections thermiques à très hautes températures font souvent intervenir des matériaux à la fois réfractaires et très poreux, comme des mousses cellulaires à base de carbone ou de céramique, ou bien des feutres consolidés de fibres de carbone. Dès une température assez modérée, la partie du transfert thermique liée au rayonnement intra-pore devient significative en comparaison avec la partie reposant sur la conduction dans le solide. Plusieurs méthodes ont déjà été proposées pour modéliser ce transfert couplé ; cependant, elles sont phénoménologiques pour l'essentiel, c'est-à-dire basées sur des lois effectives ne prenant pas en compte les détails du milieu poreux.

Nous proposons un outil numérique bien adapté à l'étude de poreux à partir de leur représentation numérique détaillée : des images 3D obtenues soit par synthèse soit par analyse de données expérimentales comme des tomographies. Dans cette méthode, le transport d'énergie se fait par marcheurs aléatoires, dont les règles d'avancée sont différentes suivant qu'ils sont dans le solide (mouvement Brownien) ou dans le vide (lancer de rayons). Les marches sont utilisées pour produire des coefficients effectifs de conduction ou de diffusion de chaleur, soit grâce à la covariance des déplacements, soit par une méthode de corrélation flux/gradient de quantité de marcheurs.

Le code est validé sur des cas pour lesquels il existe une solution analytique (plaques parallèles infinies) ou des évaluations numériques par d'autres méthodes (cylindres parallèles). Il est ensuite appliqué à des images 3D de milieux réels : des mousses cellulaires ouvertes, et des milieux fibreux. On montre quel est l'effet de la température et de l'émissivité sur le tenseur effectif de conduction (amplitude et direction).

CM-16-413

Modélisation et prédiction des propriétés radiatives de matériaux céramiques semi-transparents

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-413

B. Bouvry¹, L. Del Campo¹, D. De Sousa Meneses¹, R. Echegut¹, M. Gaubil², D. Lechevalier³, P. Echegut¹.

¹CEMHTI-CNRS - Orléans (France), ²Saint-Gobain CREE - Cavailon (France), ³Saint-Gobain NRDC - Northboro (États-unis).

La connaissance du comportement thermique de matériaux semi-transparents, telles que les céramiques réfractaires utilisées à haute température dans les fours verriers, est essentielle à la modélisation des bilans thermiques. Pour cela, la spectroscopie d'émission infrarouge est un outil de choix pour la caractérisation des propriétés thermo-radiatives de matériaux en conditions extrêmes de température. En effet, une simple mesure des flux radiatifs, issus de l'échantillon et d'une référence corps noir ayant la même température, permet de déterminer son émittance et ses fonctions optiques. Dans le cas de milieux semi transparents et diffusants, la mesure devient beaucoup plus délicate à cause de la pollution des flux mesurés par des contributions issues des dispositifs de chauffage. Un moyen de s'en affranchir est d'utiliser un chauffage par laser CO₂ mais la géométrie des faisceaux des lasers commerciaux n'autorise pas le chauffage homogène de volumes importants et implique la présence de gradients thermiques. En isolant thermiquement l'échantillon via une protection céramique latérale, il est actuellement possible d'acquérir des mesures pour des épaisseurs inférieures à 6mm. Nous avons montré qu'à partir d'un jeu de mesures effectuées sur des échantillons ayant des épaisseurs allant de 1 à 6 mm, il est possible à l'aide d'un modèle analytique de prévoir le comportement du matériau pour des épaisseurs plus importantes.

Afin de valider le modèle, un logiciel de simulation est actuellement mise en place. Ce nouvel outil s'appuie sur les données numériques obtenues par tomographie X. Un traitement d'image est ensuite effectué afin d'extraire les propriétés texturales du matériau et plus particulièrement celles liées à la porosité (distribution, taille des pores...). A partir de ces informations, des échantillons numériques approchant la texture réelle de l'échantillon analysé sont générés pour différentes épaisseurs du matériau. Un moteur de lancer de rayons basé sur la méthode de Monte-Carlo et les lois de l'optique géométrique est finalement appliqué aux échantillons numériques. Le programme permet d'évaluer les spectres de réflectance et de transmittance directionnelles diffuses, et par l'utilisation de la seconde loi de Kirchhoff, de remonter aux

émittances des échantillons numériques. La validation du programme se fait par comparaison avec les mesures obtenues sur des épaisseurs accessibles expérimentalement.

CM-16-419

Cinétique de corrosion d'un réfractaire d'alumine par un laitier alumine-chaux

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-419

M. Dombrowski ¹, E. De Bilbao ¹, E. Véron ¹, H. Pillière ², J. Poirier ¹.

¹CEMHTI - Orléans (France), ²INEL France - Artenay (France).

La corrosion des réfractaires par les laitiers liquides s'inscrit dans une problématique où trois physiques interagissent : thermique, transport et chimie. Ces physiques sont couplées et conduisent à des interprétations complexes. Ainsi, ce travail se focalise sur le couplage entre le transport de matière et la réaction chimique à travers l'étude de la cinétique de **corrosion** d'un **réfractaire d'alumine** par un **laitier alumine-chaux**. Ces inorganiques sont souvent présents dans les procédés à haute température (*métallurgie, bioénergie...*) et le diagramme de phase du système binaire est bien connu [1]. De plus, les mécanismes réactionnels entre le réfractaire et les oxydes liquides ont été étudiés et identifiés [2], au contraire de la cinétique où les travaux sont plus rares.

Dans ce travail, les essais de cinétique réactionnelle de corrosion d'une alumine granulaire par un laitier alumine-chaux de fractions massiques égales ont été effectués avec :

- des températures comprises entre 1500°C et 1650°C
- des temps de traitement allant jusqu'à 100 heures
- deux mélanges réfractaire/laitier conduisant à des produits dont les fractions varient théoriquement à l'équilibre thermodynamique
- des corrosions analysées par Diffraction des Rayons X à température ambiante
- des corrosions par DRX à haute température pour suivre l'évolution des phases minérales dès les premiers instants

Les résultats par DRX à l'ambiante ont montré deux mécanismes successifs :

- un premier mécanisme rapide de dissolution/précipitation dans les premiers instants entre le liquide et le solide
- un second mécanisme de diffusion à l'état solide pouvant être lent selon l'espèce majoritaire attendue à l'équilibre thermodynamique

En effet, dans le cas d'un équilibre conduisant majoritairement au $\text{CaO-6Al}_2\text{O}_3$, la phase hors équilibre $\text{CaO-2Al}_2\text{O}_3$ a été observée et l'équilibre n'était pas atteint, même à 100 heures. Dans le cas d'un équilibre conduisant majoritairement au $\text{CaO-2Al}_2\text{O}_3$, l'équilibre était atteint après environ 44 heures. Par ailleurs, la diffraction en température confirme les résultats sur les phases présentes et sur la rapidité des cinétiques de dissolution/précipitation.

Ce travail ouvre des perspectives intéressantes et permettra de prédire les cinétiques de corrosion des réfractaires au contact des laitiers liquides.

[1] B. Hallstedt, The Journal of the American Ceramic Society, **73**, 15-23, (1990).

[2] J. Berjonneau, P. Prigent, J. Poirier, Ceramics International, **35**, 623-635, (2009).

AF-16-431

Matériaux ultraréfractaires pour des applications aéronautiques

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-431

A. Julian-Jankowiak, J.F. Justin.

Onera - Châtillon (France).

De plus en plus d'applications, comme les avions du futur prévus pour des vols hypersoniques ou des véhicules de rentrée atmosphérique, nécessitent l'utilisation de matériaux résistants aux atmosphères oxydantes, pour des températures supérieures à 2000°C et parfois pour des temps longs d'utilisation. Les céramiques très hautes températures, plus connues sous le nom UHTC, sont d'excellents candidats. Parmi ces matériaux les plus prometteurs sont ceux à base de diborures de zirconium ou d'hafnium.

Ainsi, plusieurs études menées actuellement à l'Onera, portent sur l'élaboration et la caractérisation de matériaux ZrB_2/SiC ou HfB_2/SiC envisagés pour des vols hypersoniques, par exemple comme bord d'attaque effilé, entrée d'air ou même comme composants de chambre à combustion. Etant données les vitesses de vol envisagées, des températures très élevées seront atteintes au niveau des bords d'attaque et des entrées d'air. Dans ce contexte, une partie des caractérisations concerne la résistance à l'oxydation de ces matériaux au-delà de 2000°C et dans des atmosphères oxydantes. Pour ce faire, le laboratoire dispose d'un moyen spécifique qui permet d'atteindre rapidement 2500°C dans des atmosphères plus ou moins riches en vapeur d'eau. La présence de vapeur d'eau est néfaste car des espèces volatiles ($Si(OH)_4$, $SiO(OH)_2$,...) se forment et favorisent l'apparition de l'oxydation active du SiC à plus basse température que sous air. Une étude sur l'influence de la composition et notamment sur la nature des ajouts (Y_2O_3 , La_2O_3 ,...) a été menée et certaines compositions semblent particulièrement intéressantes avec une bonne résistance à l'oxydation jusqu'à 2300°C, même sous vapeur d'eau.

AF-16-433

Production de dihydrogène sous irradiation de géopolymères. Effet de la porosité.

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-433

F. Chupin ¹, A. Dannoux-Papin ¹, J.B. D'espinoze De Lacaille ².

¹Laboratoire de Chimie des Fluides complexes et Irradiation, CEA Marcoule, DEN/DTCD/SPDE - Bagnols Sur Cèze (France), ²Laboratoire de Sciences et Ingénierie de la Matière Molle, ESPCI - Paris (France).

De nouvelles matrices d'enrobage sont à l'étude dans le cadre de la gestion des déchets radioactifs spécifiques pour lesquels les formulations cimentaires conviennent peu. Les géopolymères sont notamment étudiés pour l'immobilisation des déchets magnésiens. Ce sont des matériaux inorganiques alumino-silicatés, amorphes et mésoporeux[1]. Leur structure est composée de silicates (SiO_4) et d'aluminates (AlO_4). La charge négative du groupement AlO_4 est compensée par un cation alcalin.

L'objectif de cette étude est de déterminer l'impact des irradiations (α , β , γ) sur les géopolymères et de comprendre l'influence des paramètres de formulation et d'irradiation sur les mécanismes radicalaires et les modifications structurales sous irradiation. Pour cela, plusieurs formulations de géopolymères sont irradiées en faisant varier la dose, le débit de dose et la nature de l'irradiation.

Le dihydrogène est un produit de la radiolyse de l'eau[2]. Une attention particulière lui est portée du fait du risque explosif qu'il engendre. Les premiers résultats concernent le rendement radiolytique de production de dihydrogène ($G(\text{H}_2)$) et les porosités de géopolymères au sodium, potassium et césium synthétisés et irradiés au gamma à 500 et 750kGy.

La valeur du $G(\text{H}_2)$ d'un géopolymère au sodium est quatre fois inférieure à celle d'un géopolymère au césium. Ce facteur n'est que de deux entre un géopolymère au sodium et au potassium. Dans des géopolymères synthétisés à partir d'un mélange équimolaire de cations alcalins, les $G(\text{H}_2)$ varient selon une loi de mélange. Les résultats de mesure de porosité montrent que les $G(\text{H}_2)$ augmentent avec la surface spécifique. Ce phénomène a déjà été observé dans les verres à porosité contrôlée (CPG)[3] et dans les zircons mésoporeuses[4]. Dans un cas, l'émission de dihydrogène proviendrait de transferts d'énergie à l'interface solide/liquide. Dans l'autre, c'est la diffusion d'électrons Compton supplémentaires qui entraînerait une dose déposée plus importante au sein de l'eau confinée et donc une formation accrue de dihydrogène.

D'autres expériences ont été menées sur l'effet du transfert d'énergie linéique lors d'irradiation aux ions lourds et sur la mise en évidence du phénomène conduisant au dégagement supplémentaire de dihydrogène.

[1] Duxson et al (2005), Colloids and Surfaces A, 269 47-58

[2] Z.D. Draganic, I.G. Draganic, (1971) J. Phys. Chem. 75 3950

[3] Le Caër (2005). ChemPhysChem, 6, 2585-2596

[4] Doucet (1994) Note Technique CEA/SECC/94/097A

AF-16-511

DECOMPOSITION THERMIQUE DE CARBURES M_7C_3 ET ηM_6C FORMES DANS LES COMPOSITES DE TYPE : Co-Cr-Ni-W-C

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-511

S. Lebaili, A. Sellidj.

USTHB , Fac de Génie Mécanique et Procédés BP 32 El Alia 16111 Bab Ezzouar - Alger (Algérie).

Les alliages complexes Co-Cr-Ni-W-C de type composites sont utilisés en dépôts massifs sur des aciers pour combattre l'usure agressive et la corrosion à des températures élevées. Le matériau est caractérisé par une microstructure constituée majoritairement de la solution solide (γ) primaire de forme dendritique et des carbures eutectiques $\gamma -M_7C_3$ et $\gamma -\eta M_6C$.

Nous nous sommes intéressés à l'évolution microstructurale des carbures sous cyclage thermique proche des conditions d'un mode de leur fonctionnement ; déposés sur la surface active de soupapes mécaniques. Les techniques expérimentales utilisées sont : l'élaboration d'alliages, la solidification contrôlée par ATD, le dépôt oxyacétylénique, les traitements thermiques cycliques et la caractérisation physicochimique (MEB-EDS, Microsonde Castaing, MET-EELS) et mécanique (Profils de microduretés à chaud et à l'ambiante).

A partir de 12 cycles de traitement à 700°C, la décomposition du carbure eutectique ηM_6C débute et se poursuit en continu selon la réaction :



Le carbure M_7C_3 présente deux comportements en fonction de la température du traitement. Il reste stable durant les vieillissements cycliques inférieurs à 800°C. A partir de cette température, il commence sa décomposition en donnant des carbures instables, moins riches

en carbone, selon les réactions : $M_7C_3 \rightarrow M_6C + Me \rightarrow M_{12}C + Me \rightarrow M_xC + Me$.

Une augmentation de la dureté de l'alliage de 450 à 515 Hv200 au cours des vieillissements jusqu'à 700°C a été constatée. Les températures seuil et les étapes successives des transformations sont déterminées.

CI-16-576

Ablation de composites sous l'impact de gouttes d'alumine générées par torche à plasma.

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CI-16-576

P. Fuzet ¹, S. Goutier ¹, P. Aubrun ², E. Mariage ², F. Plazanet ², Y. Talamoni ², N. Cesco ³, P. Supie ³.

¹SPCTS - Limoges (France), ²herakles - Le Haillan (France), ³CNES - Paris (France).

La protection thermique des tuyères utilisées dans les moteurs à propergol solide, est en partie assurée par des matériaux composites thermo-ablatifs de type carbone/phénolique. L'ablation thermo-chimique de ces matériaux absorbe l'énergie thermique issue des gaz de combustion et isole thermiquement les pièces à protéger. Certains propergols, tel que ceux utilisés dans les boosters d'Ariane V, sont chargés en particules d'aluminium afin d'augmenter le rendement des moteurs. La combustion des particules d'aluminium produit des gouttes d'alumine dont la majeure partie impacte les tuyères. Ces impacts contraignent mécaniquement et chimiquement la surface des composites thermo-ablatifs ; ils provoquent une ablation additionnelle et altèrent les propriétés d'isolation du matériau.

Un banc de test expérimental a été développé au SPCTS, afin d'étudier et quantifier les phénomènes d'ablation mis en jeu par les impacts de gouttes d'alumine.

Ce banc est composé de deux torches à plasma d'arc disposées dans une enceinte refroidie. Elles permettent d'accélérer et de fondre des particules d'alumine en moins d'une milliseconde. La récession de la surface des matériaux testés est mesurée in-situ grâce à un système de régulation de la position de la surface du matériau. La température de la surface (>2000°C) est mesurée par pyrométrie et la vitesse et la température des particules sont estimées par un système d'imagerie couplé à un pyromètre bicolore rapide.

Ce test d'ablation à hautes températures permet :

- D'étudier l'influence de la structure des matériaux composites sur leur résistance à l'ablation sous impact d'alumine.
- D'estimer la vitesse d'ablation et le comportement thermique des matériaux testés.

Ce travail est cofinancé par le CNES (Centre National d'Etudes Spatiales) et Herakles (Safran).

AF-16-578

Endommagement sous irradiation électronique des phases silicatées du ciment anhydre

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-578

M.N. De Noirfontaine ¹, F. Dunstetter ², D. Gorse-Pomonti ¹, M. Courtial ³, M. Signes-Frehel ², G. Wang ⁴.

¹Laboratoire des Solides Irradiés, CNRS-Ecole Polytechnique - Palaiseau (France),

²Laboratoire des Solides Irradiés, CEA-Ecole Polytechnique - Palaiseau (France),

³Université d'Artois - Béthune (France), ⁴Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, Université Paris-Diderot - Paris (France).

Les bétons modernes à ultra-hautes performances (BUHP), à base de ciment Portland, offrent des propriétés remarquables dues à la faible teneur en eau du matériau comparée aux bétons ordinaires : résistances mécaniques élevées, très faible perméabilité et faible teneur en hydrogène réduisant ainsi les effets de radiolyse. L'optimisation de la composition de ces bétons pour des applications dans le domaine du génie civil et nucléaire se poursuit. Pour l'instant, très peu d'études ont porté sur les effets d'endommagement de ces matériaux sous irradiation. Ces bétons contiennent encore une large fraction de ciment anhydre qui, du fait de son très fort module d'Young, contribue à l'amélioration des propriétés mécaniques. Les deux phases majoritaires du ciment anhydre sont des orthosilicates (ions SiO_4^{4-} isolés) de calcium Ca_3SiO_5 (C_3S) et Ca_2SiO_4 (C_2S), qui présentent tous deux un polymorphisme complexe en fonction de la température et des impuretés. Nous présentons ici des premiers résultats d'une étude des effets structuraux de l'irradiation électronique sur C_3S de synthèse, ciment anhydre et BUHP.

Deux expériences ont été réalisées. Aux faibles doses, des échantillons industriels de ciment anhydre (C_3S polymorphe monoclinique M3) et de BUHP (polymorphe monoclinique M1 du C_3S et polymorphe monoclinique β du C_2S) ont été placés dans le faisceau de l'accélérateur SIRIUS du LSI (2.5MeV) jusqu'à obtention d'une dose de l'ordre du GGy. Aux plus fortes doses, un échantillon de synthèse du polymorphe monoclinique M3 du C_3S a été placé dans le faisceau d'un microscope électronique à transmission (MET, 200 keV). Pour toutes les expériences, les échantillons ont été analysés avant irradiation par diffraction des rayons X. Pour l'expérience sur SIRIUS, l'évolution structurale a été analysée après irradiation par diffraction de rayons X. Les échantillons placés dans le microscope ont été observés in situ.

Sur SIRIUS, on n'observe pas d'évolution structurale des orthosilicates dans l'un ou l'autre des échantillons. On observe seulement des effets thermiques sur les phases hydratées (gypse, ettringite, portlandite). Au MET, où le débit de dose est nettement plus important, on observe de façon reproductible une décomposition des orthosilicates en nano-cristaux de chaux CaO, effet également observé dans l'olivine ; on n'observe aucun composé cristallin à base de silicium : ceux-ci sont probablement sous forme amorphe dans une phase dont la nature reste à identifier.

AF-16-610

Influence des gaz de fission sur l'état mécanique du combustible nucléaire irradié

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-610

C. Cagna ¹, I. Zacharie-Aubrun ¹, P. Bienvenu ¹, L. Barrallier ², B. Michel ¹.

¹CEA, DEN, Département d'Etudes des Combustibles - Saint-Paul-Lez-Durance (France),

²Arts et Métiers ParisTech, MécaSurf Laboratory - Aix-En-Provence (France).

Lors de leur fonctionnement en Réacteurs à Eau Pressurisée, les combustibles oxydes sont soumis à différentes sollicitations, mécaniques et thermiques principalement, qui couplées aux effets de l'irradiation modifient leur comportement. Certains des produits de fission créés sont gazeux (Xe, Kr) et forment des bulles réparties de façon hétérogène au sein des pastilles de combustible. La pression interne des bulles est élevée. Elle peut atteindre des valeurs supérieures au GPa pour les bulles inférieures à 10 nm [1] et soumet le combustible à des contraintes internes qui engendrent des déformations au voisinage des bulles.

Dans le cadre d'une thèse menée en collaboration entre le CEA, EDF, AREVA et l'ENSAM ParisTech, des travaux de recherche ont été engagés pour développer des méthodes qui permettent d'étudier la relation entre le champ de déformation mesuré et la valeur de pression des bulles à l'origine de cette déformation.

Un premier volet consiste à développer, sur matériaux modèles, une méthodologie de mesure par EBSD, Electron BackScatter Diffraction, du champ de déformation autour d'une bulle. Les diagrammes de diffraction sont analysés par un traitement d'images (cross-correlation) pour obtenir les tenseurs de déformations élastiques et de rotations [2]. Les matériaux modèles, possédant des bulles pressurisées dont la pression est estimée, sont des céramiques d'UO₂ implantées en gaz (Xe, He) et des céramiques telles que CeO₂ obtenues par frittage sous pression d'argon en Compression Isostatique à Chaud.

Le second volet est la mesure de la pression interne des bulles dans le combustible irradié, par une méthode en développement et basée sur le couplage de trois techniques [3]. Le SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry, détermine la quantité de xénon dans la matrice et les bulles. L'EPMA, Electron Probe Micro Analyser, étalonne le SIMS. Le MEB, Microscope Electronique à Balayage, donne accès à la géométrie des bulles. Ce travail est effectué sur un combustible d'UO₂ irradié possédant des bulles pressurisées de différentes tailles et de différents niveaux de pression.

Ces données expérimentales apporteront de nouveaux points de validation pour les modèles prédictifs du comportement du combustible en irradiation de base et en situation accidentelle.

[1] K. Nogita, K. Une, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 141, 481-486, 1998

[2] A. Wilkinson, Ultramicroscopy, 62, 237-247, 1996

[3] J. Lamontagne et al., Microchimica Acta, 155, 183–187, 2006

CM-16-634

Etude microstructurale de l'UO₂ implanté aux ions

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-634

C. Onofri ¹, C. Sabathier-Devals ¹, H. Palancher ¹, G. Carlot ¹, S. Miro ², Y. Serruys ², E. Bordas ², M. Legros ³.

¹CEA/DEN/DEC - St Paul Lez Durance (France), ²CEA/DEN/SRMP - Gif-Sur-Yvette (France), ³CEMES/CNRS - Toulouse (France).

Afin de modéliser le combustible en condition normale d'utilisation en réacteur, il est essentiel de décorréler les phénomènes qui ont lieu en son sein sous irradiation. En effet, des mécanismes complexes et concomitants de diffusion, précipitation, température et relâchement des produits de fission (Kr, Xe...) sont mis en jeu. Pour identifier ces différents mécanismes, une étude à effets séparés a été mise en œuvre au laboratoire.

Pour simuler l'effet de l'irradiation dans l'UO₂, des implantations/ irradiations aux ions ont été réalisées sur la plateforme JANNuS Saclay sur du combustible appauvri vierge. Ces irradiations ont été effectuées en température à 600°C pour une fluence de $5 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻² avec un faisceau d'ions krypton d'énergies 4 et 27 MeV.

Des caractérisations DRX et MET de ces échantillons seront présentées et comparées avec des irradiations réalisées à température ambiante avec des ions Kr 4 MeV à $5 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻² et suivies d'un recuit thermique à 600°C pendant 12h. Ces études montreront l'effet des différents paramètres, température, énergie, sur l'évolution de la microstructure du matériau (micro-distorsion par Williamson Hall, déformation et boucles de dislocations).

CM-16-668

Modélisation 2D de la durée de vie d'un CMC à matrice auto-cicatrisante

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-668

G. Perrot ¹, G. Couégnat ², M. Ricchiuto ³, G.L. Vignoles ⁴.

¹LCTS/INRIA - Pessac (France), ²LCTS - Talence (France), ³INRIA - Talence (France), ⁴LCTS - Pessac (France).

Les matériaux composites à matrice auto-cicatrisante sont constitués d'un arrangement de fibres de SiC protégées par une interphase de pyc et d'une matrice composée de différentes couches de SiC et de BxC, les couches borées produisant un oxyde liquide au dessus de 450°C qui va ralentir l'oxydation des fibres en créant un bouchon dans les fissures. La modélisation présentée montre la cicatrisation d'une fissure dans un fil et son comportement au cours du temps. Dans un premier temps, le fil est soumis à une traction dans la direction des fibres, modélisé par un code d'analyse élastique 3D par éléments finis (EF). Lorsqu'une fissure apparaît, sa hauteur est calculée et un modèle 2D de la fissure calcule la croissance d'oxyde par une méthode EF, ainsi que la diffusion d'oxygène, afin de permettre la visualisation de l'effet de barrière lorsque la fissure est bouchée. Le modèle calcule également la hauteur de pyrocarbone consommée, la quantité d'oxyde formée et son étalement dans la fissure. Grâce au calcul de la quantité d'oxygène atteignant les fibres au cours du temps, il est possible de calculer leurs baisses de propriétés mécaniques, utilisées pour calculer la probabilité de rupture des fibres à l'aide d'une loi de Weibull. Ces ruptures entraînent une augmentation locale de la hauteur de fissure et permet ainsi la reprise de l'oxydation. Les résultats obtenus sont comparés aux modèles 0D [1] et 1D [2] existants. Enfin les intérêts d'une modélisation 2D de la cicatrisation sont présentés.

Références

- [1] C. Cluzel, E. Baranger, P. Ladevèze, A. Mouret, Mechanical behaviour and lifetime modelling of self-healing ceramic-matrix composites subjected to thermomechanical loading in air, *Composites: Part A* 40 (2009) 976–984
- [2] F. Rebillat, Original 1D oxidation modeling of composites with complex architectures, *Procs. HTCMC* 5, pp. 315-320 (2004)

CM-16-697

Etude du comportement endommageable de composites thermoplastiques en dynamique rapide

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-697

Z. Jendli ¹, J.C. Walrick ¹, J. Fitoussi ².

¹CERIE-Pôle Mécanique, ESTACA - Laval (France), ²PIMM, ENSAM - Paris (France).

L'étude concerne l'application d'une démarche expérimentale optimisée et dédiée à la caractérisation macroscopique du comportement mécanique dynamique de matériaux composites thermoplastiques à renfort continu. L'objectif est de rendre compte de l'effet de la vitesse de sollicitation sur la réponse du matériau tout en s'affranchissant des perturbations de mesures dans l'éprouvette inhérentes à ce type de test. La méthodologie est appliquée lors d'essais de traction simple jusqu'à la rupture de l'éprouvette, pour une gamme de vitesse de déformation allant du quasi-statique jusqu'à 200 s^{-1} , sur un composite stratifié tissé sergé. Le matériau est composé d'une matrice PA66 renforcée de fibres de carbone tissées selon deux configurations $0^\circ / 90^\circ$ et $\pm 45^\circ$. Les plaques sont constituées de 10 plis présentant un taux volumique de renfort moyen de 48%. Ces matériaux sont destinés à des applications automobiles pour des fonctions très structurelles telles que les éléments du châssis.

Les résultats obtenus sur le composite, suivant les directions principales des renforts, à 0° et 90° , confirment un effet relativement faible de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique marqué par une évolution de la déformation et la contrainte à rupture. Les essais réalisés suivant l'orientation à $\pm 45^\circ$, montrent une évolution très marquée sur les niveaux de contrainte seuil et de rupture. Les effets visqueux liés au comportement de la matrice et à l'endommagement restent relativement limités lorsque les essais sont réalisés dans la direction des fibres. Par contre, dans le cas d'un cisaillement dans le plan du pli, l'effet de vitesse influe sur les seuils et les cinétiques d'endommagement et apparaît ainsi comme le phénomène prépondérant. Les analyses réalisées à différentes échelles mettent en évidence les phénomènes à l'origine de l'influence de la vitesse de sollicitation sur le comportement mécanique de ce matériau. En l'occurrence, il s'agit de :

- 1- Comportement viscoplastique visco-endommageable de la matrice thermoplastique,
- 2- Visco-endommagement de l'interface fibre-matrice,
- 3- Développement de zones micro-ductiles aux abords des interfaces fibre-matrice plus ou moins développées en fonction de la vitesse du chargement.

La principale perspective étant d'établir une quantification de l'influence de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique et l'intégrer dans les lois matériaux composites comprises dans les codes de dimensionnement Eléments Finis.

CM-16-727

Prévision de la durée de vie de composites à matrice céramique sollicités en fatigue

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-727

N. Godin, M. R'mili, P. Reynaud, G. Fantozzi.

INSA de Lyon MATEIS - Villeurbanne (France).

La durabilité et la fiabilité sont deux facteurs clés dont la maîtrise est essentielle en vue de l'utilisation des composites à matrice céramique (CMC) pour des applications aéronautiques. Il est nécessaire pour cela de pouvoir estimer la durée de vie des structures en service. Cela requiert de quantifier l'endommagement mais aussi d'identifier les différents mécanismes qui en sont à l'origine et d'établir leur chronologie. L'Emission Acoustique (EA) est une technique qui permet de répondre à cette problématique. En effet, les mécanismes d'endommagement s'accompagnent de libération d'énergie sous forme d'ondes élastiques transitoires. Des essais de fatigue statique ou cyclique ont été réalisés à 450°C et 500°C sur des composites SiCf / [Si-B-C].

Une première méthode consiste à expliciter l'évolution de l'activité acoustique. Elle vise à détecter une augmentation significative d'activité en termes d'énergie libérée. Le coefficient d'émission RAE a été défini. Il représente l'incrément d'énergie libérée pendant un incrément de temps fixé. Le tracé de l'évolution du coefficient RAE montre un minimum indiquant le début de la phase d'endommagement menant à la rupture autour de 60% de la durée de vie, et ce avec une très bonne reproductibilité indépendamment des conditions de température et de niveau de contrainte appliquée.

De plus, une méthode permettant d'estimer les effets d'atténuation liés à la croissance de l'endommagement a été développée. Elle conduit à évaluer un coefficient d'atténuation B à partir de l'énergie des sources d'EA générées par le matériau. Le coefficient d'atténuation B croît de manière significative durant la première moitié des essais puis atteint un plateau autour de 50% du temps à rupture. L'évolution caractéristique du coefficient d'atténuation B permet également d'envisager la détection d'un plateau sur la courbe comme indicateur pour l'évaluation de la durée de vie restante. L'évolution de B met en évidence un point caractéristique se situant à environ 50% du temps à rupture. Jusqu'à ce point critique, les fissures matricielles s'ouvrent, induisant un flux d'oxygène de plus en plus important au sein du composite. Au-delà de 50% du temps à rupture, le comportement mécanique est contrôlé par les fibres. Au-delà de ce temps caractéristique, l'énergie libérée peut être modélisée avec des lois de types puissance afin de prévoir la durée de vie.

CM-16-734

Ablation de composites C/C : Influence de l'écoulement du fluide environnant sur la morphologie et la récession de surface

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-734

C. Levet ¹, M. Besnier ¹, L. Duquesne ¹, G. Perrot ¹, J. Mathiaud ², J.F. Epherre ², G.L. Vignoles ¹.

¹LCTS, Université de Bordeaux - Pessac (France), ²CEA/DAM, CESTA - Le Barp (France).

Du fait de leur extraordinaire résistance à l'ablation dans des environnements extrêmes, les composites C/C sont fréquemment employés comme matériaux de protection thermique. Leur utilisation couvre divers domaines : la rentrée atmosphérique, les cols de tuyère (propulsion spatiale) et la première paroi des Tokamak. La compréhension de l'évolution de la rugosité et de son impact sur la réactivité est un point crucial pour le design des composites C/C ablatifs. L'approche présentée se focalise sur le matériau. La rugosité est provoquée à la fois par la structure du matériau et par la compétition entre le transfert d'espèces chimiques dans la phase fluide et la réaction à la surface du matériau. Un modèle multi-échelle basé sur ces principes a été développé. Il permet de reproduire numériquement avec succès les morphologies observées et de donner des lois de réactivité effective du composite en fonctions des réactivités de ses composantes élémentaires.

On propose de discuter du rôle de l'écoulement fluide au-dessus de la surface. Un couplage numérique entre code d'écoulement et code de récession de surface a été effectué ; des exemples numériques seront montrés et discutés.

CM-16-786

Modélisation multi-échelle basée images de la dilatation thermique des composites carbone/carbone

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-786

M. Charron ¹, O. Caty ¹, G. Couegnat ¹, A. Gillard ¹, P. Engerand ², A. Dekeyrel ³, B. Reignier ², G.L. Vignoles ¹.

¹Université Bordeaux, Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS) - Pessac (France), ²Herakles-Safran, LCTS - Pessac (France), ³Herakles-Safran - Le Haillan (France).

L'une des principales propriétés des composites C/C 2.5D utilisés pour les tuyères de fusées est le coefficient d'expansion thermique (CET). Ce coefficient est difficile à estimer par une approche dite de « matériau virtuel » ou par la théorie classique des stratifiés pour des structures très complexes de renforcements fibreux – ici, des tissus aiguilletés. Nous présentons une modélisation basée sur le traitement d'images à plusieurs échelles utilisant des micrographies en lumière polarisée à 40 nm/pixel et des tomographies aux rayons X à différentes résolutions (1 à 5 μm /voxel). Les propriétés locales des fibres et de la matrice sont mesurées ou obtenues dans la littérature. A l'échelle locale (~ 100 nm), la modélisation se base sur des micrographies 2D transverses du matériau afin de calculer les propriétés thermomécaniques locales, relatives aux quantités observables (principalement des fractions volumiques de fibres et de matrice). A l'échelle intermédiaire (~ 1 μm) et plus, l'orientation des faisceaux de fibres est détectée localement dans la tomographie complète. Ensuite les propriétés tensorielles locales (CET et rigidité) sont affectées voxel par voxel, en utilisant les orientations, les densités relatives (calculées à partir des niveaux de gris) ainsi que les données mécaniques calculées à l'échelle précédente. Une solution numérique par éléments finis du problème thermoélastique est ensuite réalisée suivant une approche voxélisée. Des résultats préliminaires et quelques validations seront présentés et discutés durant l'exposé.

CM-16-813

Caractérisation thermomécanique de tubes de SiC monolithiques élaborés par CVD

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-813

P. Drieux ¹, T. Calais ¹, S. Jacques ¹, G. Chollon ¹, S. Jouannigot ¹, G. Couégnat ¹, P. David ².

¹CNRS - Université de Bordeaux - LCTS - Pessac (France), ²CEA - Centre Le Ripault - Monts (France).

Les composites SiC/SiC possèdent un très bon comportement mécanique à chaud et sous irradiation neutronique. Cependant en raison de leur porosité, ils ne peuvent pas être envisagés seuls comme gaines de combustible pour les futurs réacteurs nucléaires. Une couche supplémentaire en SiC monolithique résistante et étanche aux gaz pourrait être un bon complément au composite pour jouer le rôle de barrière capable de contenir les produits de fission.

Des revêtements tubulaires de 8 mm de diamètre et quelques centaines de micromètres d'épaisseur ont été produits par dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique à partir d'un mélange $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2/\text{H}_2$. Le procédé permet de réaliser au défilé des tubes de SiC de plusieurs dizaines de centimètres de long et libres de leur substrat.

Pour évaluer les propriétés thermomécaniques des tubes, des éprouvettes de type C-ring ont été découpées et ont été soumises, en complément d'essais de nanoindentation, à des tests de compression à température ambiante (Figure) et à haute température. Les éprouvettes présentent un comportement singulier lié à leur structure bicouche due au dépôt réalisé au défilé. La juxtaposition de ces deux couches concentriques de compositions et de coefficients de dilatation thermique différents génère notamment des contraintes résiduelles importantes lors du refroidissement après dépôt. Un calcul par éléments finis montre que la distribution des contraintes résiduelles après découpe des éprouvettes est à l'origine d'un effet bilame. Lors des essais en température, la relaxation de ces contraintes résiduelles, par des effets thermoélastiques et éventuellement visqueux, entre en concurrence avec les phénomènes de fluage au-delà de 1100°C.

CM-16-866

Influence des transformations de phase de la zircone sur le comportement thermomécanique de réfractaires électrofondus à haute teneur en zircone

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-866

F. Gouraud, R. Guinebretière, M. Huger, T. Chotard.

SPCTS UMR CNRS 7315 - Limoges (France).

L'évolution perpétuelle des applications verrières implique le développement de nouveaux réfractaires électrofondus à haute teneur en zircone. Dans ce contexte, de nouvelles compositions sont étudiées dans le programme ANR ASZTech. Ces réfractaires élaborés de façon similaire aux procédés de fonderie présentent une microstructure peu commune pour une céramique, des dendrites de zircone au sein d'une phase vitreuse.

L'objectif de cette étude vise à comprendre les effets mécaniques induits par la transformation de phase de la zircone lors de l'étape critique de refroidissement des blocs mais aussi lors de leur mise en température de fonctionnement.

L'étude des propriétés mécaniques à haute température repose sur la caractérisation des propriétés d'élasticité par échographie ultrasonore couplée à de l'émission acoustique afin d'identifier l'endommagement induit par la transformation de la zircone ainsi que par les différentiels de dilatation thermique entre les phases. Les lois de comportement $\text{contrainte} = f(\text{déformations})$ ont été établies afin de déterminer la transition fragile ductile de ces matériaux à haute température. La compréhension des relations entre le comportement thermomécanique et la microstructure nécessite des analyses de l'échelle locale à l'échelle globale. Des observations microstructurales par microscopie électronique à balayage et la diffraction d'électrons rétrodiffusés complètent les essais mécaniques.

CM-16-878

Synthèse réactive de composites à matrice Al et renfort particulaire TiC de dimension nanométriques

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-878

N. Samer ¹, J. Andrieux ¹, B. Gardiola ¹, L. Chaffron ², S. Gourdet ³, N. Karnatak ⁴, O. Martin ⁴, O. Dezellus ¹.

¹Université Lyon 1 - Lyon (France), ²CEA-Saclay - Gif Sur Yvette (France), ³EADS France, IW - Suresnes (France), ⁴MECACHROME - Amboise (France).

Contexte

En raison de leurs propriétés spécifiques élevées, les composites à matrice métallique représentent toujours des matériaux d'intérêt pour des applications de haute technologie et notamment dans les domaines aéronautique et aérospatiale où l'allègement est une problématique centrale. Pour de telles applications, les matrices métalliques les plus classiques sont les alliages légers à base de Al, Mg ou Ti tandis que les renforts sont bien souvent des carbures tels que SiC.

Les deux voies de synthèse les plus courantes pour les CMM à matrice Al sont la métallurgie des poudres et la voie liquide. Dans les deux cas, l'une des principales difficultés rencontrées est associée à la formation de cluster lorsque le taux de renfort augmente, induisant une fragilité croissante du composite. Des voies de synthèse originales telles que la synthèse réactive, conduisant à la formation in-situ du renfort peuvent être envisagée pour contre-venir à ces difficultés.

Expérimental

Dans cette étude, un composite à matrice Al et renfort TiC est produit par une voie de métallurgie des poudres classiques à partir d'un mélange Al_3Ti+C . La voie de synthèse inclut cependant une étape réactive de type flash à 1000°C au cours de laquelle la matrice Al et les renforts TiC nanométriques sont formés.

Les propriétés obtenues pour un composite Al-22vol.%TiC obtenu par cette voie de synthèse sont prometteuses avec notamment un allongement à rupture de 6% et une énergie à rupture élevée qui sont confirmés par un faciès de rupture plutôt ductile. Au regard du taux de renfort élevé, ces résultats sont remarquables lorsqu'ils sont comparés à la littérature existante.

Discussion

La caractérisation du matériau révèle que l'excellent compromis obtenu entre les propriétés de résistance et d'endommagement résulte de la microstructure particulière obtenue à la suite de la synthèse réactive. Malgré le taux de renfort élevé, les particules de renfort de TiC sont nanométriques (taille moyenne de 80nm) et ne forment jamais de cluster, la matrice Al restant percolante. Par ailleurs, la synthèse réactive permet de s'affranchir des films d'oxydes et d'assurer ainsi une interface de bonne qualité. La combinaison de ces caractéristiques explique les bonnes propriétés et justifie l'intérêt d'étudier la synthèse réactive pour d'autres composites comme les composites à matrice Al et renfort B₄C.

CM-16-924

Comportement de réservoirs composites sous pression à des impacts hypervéloces

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-924

P.L. Hereil, J. Mespoulet, F. Plassard.

THIOT INGENIERIE - Puybrun (France).

Dans le contexte de la réduction des risques liés aux impacts de débris spatiaux et de micrométéorites sur les satellites et les engins spatiaux, cet article présente la vulnérabilité de réservoir sous pression à l'impact de projectiles hypervéloces.

Les vitesses d'impact sont de 4,4 km/s et les projectiles des billes en aluminium de 8 mm de diamètre.. Les réservoirs testés sont composés d'un liner métallique en aluminium et de quatre couches de matériaux composites avec différents types d'enroulement. Le premier et le troisième sont des enroulements circonférentiels de fibres de carbone. Le second et le quatrième sont des enroulements croisés (-45/+45) respectivement de fibres de carbone et de fibre de silice.

Les essais d'impact réalisés sur des réservoirs non pressurisés et pressurisés mettent en évidence l'effet de la pression de gaz sur le ralentissement du nuage de débris générés par l'impact. Les clichés RX montrent la forme de l'onde de choc dans le gaz qui précède le nuage de débris et les mesures de vitesse particulaire donnent des informations essentielles sur la propagation des ondes de compression et de détente ainsi que celle des débris générés par l'impact.

D'un point de vue comportement de matériaux, il est montré que la rupture de la précontrainte exercée par les fibres circonférentielles conduit à la rupture du liner en aluminium. L'endommagement des fibres en composite et les ruptures du liner en aluminium sont d'autant plus importantes que la pression du réservoir est élevée.

La simulation numérique de cette configuration a été réalisée au moyen du logiciel de calcul LSDYNA avec un couplage de solveurs. Les propriétés standards des matériaux (aluminium et composites) ont conduit à une première restitution des principaux phénomènes physiques et à une première estimation des seuils acceptables d'endommagement et de rupture de ces matériaux.

CM-16-934

Modélisation 2D et 3D de l'endommagement induit lors du processus de formation de copeaux en usinage des matériaux composites à matrice polymère et fibres longues de carbone

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-934

S. Zenia, L. Ben Ayed, M. Nouari, A. Delamézière.

LEMETA - Saint-Dié-Des-Vosges (France).

L'usinage des matériaux composites à matrice polymère et à fibre longue FRP est un procédé très délicat, qui engendre une usure prématurée des outils ainsi qu'un endommagement en subsurface de la pièce. Dans ce travail, un modèle éléments finis a été proposé pour simuler le procédé d'usinage dans le cas des matériaux composites à fibres longues de carbone et matrice polymère (CFRP). Compte tenues des fortes interactions entre le procédé de fabrication et le comportement hétérogène des matériaux composites, une approche mécanique complète a été développée, couplant le comportement elastoplastique, l'endommagement et la chute de rigidité des propriétés mécaniques de chaque élément du composite (fibre, matrice et interface). De plus, la plasticité engendrée par les déformations permanentes dues principalement à la décohésion fibre-matrice et la fissuration de la matrice, ont été prises en compte. Comme première application du modèle proposé, un pli unidirectionnel a été étudié en considérant l'endommagement à l'échelle mésoscopique. L'approche proposée est principalement axée sur la compréhension des fortes interactions entre l'orientation des fibres, le processus d'usinage et les phénomènes physiques qui régissent la formation des copeaux. L'analyse de ces derniers, des efforts de coupe générés et de l'endommagement induit a été faite par le biais de simulations numériques 2D et 3D. La Figure 1 illustre quelques exemples de simulations qui montrent la formation et l'évacuation des copeaux composites. Pour réaliser ces calculs, une subroutine utilisateur VUMAT a été développée pour implémenter le modèle d'endommagement elastoplastique dans le code EF Abaqus/Explicit. Des résultats numériques satisfaisants ont été obtenus dans le cas de la coupe orthogonale et une bonne corrélation a été trouvée avec les résultats expérimentaux de la littérature.

CM-16-1027

Comportement de composites multicouches à matrice minérale soumis à haute température

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1027

M. Michel, E. Prud'homme, J. Ambroise.

LGCIE-INSA-UCBL - Villeurbanne (France).

Les matériaux coupe-feu actuels se présentent soit sous la forme de mortier à projeter, soit sous la forme de plaques. Dans tous les cas de figure, pour assurer une finition répondant à des critères d'aspect de surface, de résistance aux salissures... il est nécessaire de rapporter un parement.

Les caractéristiques d'un composite multicouches, minéral, qui réponde à la double contrainte esthétique – résistance au feu sont présentées. Après un séjour d'une heure dans un four à une température de 950°C, la matrice qui constitue la peau conserve son intégrité géométrique après refroidissement et a une résistance résiduelle en traction par flexion de 2.3 MPa (cf. fig. 1). Pour caractériser le pouvoir isolant des composites, ils sont soumis à une montée en température suivant la courbe ISO 834 (cf. fig. 2). L'isolation thermique est définie comme le temps au bout duquel la température mesurée sur la face froide atteint 140°C en moyenne ou 180°C en un point. L'isolation thermique est modulable en fonction des charges utilisées, de la constitution et de l'épaisseur des multicouches.

CM-16-1043

Caractérisations in situ par diffusion Raman des nanotubes de carbone multi-parois en condition plasma

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1043

M.R. Ammar ¹, A. Canizares ¹, T. Labbaye ², M. Gaillard ², E. Kovacevic ², N. Raimboux ¹, P. Simon ¹, G. Guimbretiere ¹, C. Boulmer-Leborgne ².

¹CNRS, CEMHTI UPR3079, Univ. Orléans, F-45071 - Orléans (France), ²GREMI, Université-CNRS, BP6744, 45067 - Orléans (France).

Aujourd'hui, la spectroscopie Raman est devenue la technique de choix pour caractériser les matériaux carbonés en raison de sa grande sensibilité aux différentes structures sp². Parmi ces structures, les nanotubes de carbone continuent à susciter un énorme intérêt dans le monde de la recherche, autant fondamentale qu'appliquée car ils possèdent des propriétés qui les rendent uniques dans un large domaine d'applications.

La caractérisation in situ lors des phases de croissance et/ou de fonctionnalisation représente un défi technologique large dans un milieu extrême (plasma et température comme conditions de croissance et distance d'analyse relativement importante). La spectroscopie de diffusion Raman, grâce à sa haute sensibilité, permet d'offrir une performance de pointe, par la mise en œuvre d'une sonde déportée au moyen de fibre optique. En outre, cette caractérisation in situ doit être à la fois rapide et quantitative en raison du processus rapide de croissance et/ou de fonctionnalisation. Dans cette présentation, nous allons exposer les différentes étapes qui consiste à suivre in situ la croissance des nanotubes de carbone par CVD assistée par plasma (PECVD) avec un focus particulier sur l'influence de la température de la croissance, la nature du substrat et du catalyseur sur la cinétique et la structure des nanostructures obtenues.

CM-16-1067

Influence de la colémanite sur le comportement au feu de composites EVA/hydroxydes métalliques

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1067

A. Viretto, F. Cavodeau, B. Otazaghine, R. Sonnier, G. Le Saout, J.M. Lopez-Cuesta.

C2MA, Ecole des Mines d'Alès - Alès (France).

Les matériaux polymères ont pris une place considérable dans notre quotidien, du fait de leurs nombreux avantages : un coût matière abordable, une facilité de mise en œuvre et une large gamme de propriétés (mécaniques, chimiques, électriques et thermiques). Cependant, le caractère inflammable de ces matériaux reste un frein à leur utilisation dans certains domaines (bâtiment, transport, ameublement, équipements E&E...). Pour cette raison, des efforts considérables en R&D ont été menés afin d'améliorer la résistance au feu de ces matériaux, notamment grâce à l'utilisation de retardateurs de flamme (RF). Ces RF ont la faculté d'influencer à différents niveaux le processus de dégradation. Les charges minérales hydratées (ATH, MDH) sont très largement utilisées pour l'ignifugation des composés thermoplastiques, et ce notamment dans le domaine de la câblerie, où elles sont incorporées à des taux très élevés (jusqu'à 65%) [1]. Ces charges agissent comme RF et suppresseur de fumée grâce à leur décomposition endothermique à haute température (TATH=180-200°C et TMDH=300-330°C). La colémanite est un borate de calcium hydraté qui se déshydrate également à haute température (T=350°C) [2]. Cette charge minérale peut également réduire l'inflammabilité du matériau par fusion et formation d'une couche barrière à l'oxygène à la surface de l'échantillon [3]. L'étude présentée ici, a permis de montrer que lors d'essais au cône calorimètre, la substitution d'une fraction d'ATH par de la Colémanite (10%) permet d'améliorer significativement le comportement au feu de l'EVA (diminution du pHRR, effet barrière plus efficace...) comme le montre la Figure 1.

[1]: T. R. Hull et al. Polym. Degrad. Stab.

[2]: I. Waclawska et al. Thermo. Acta, 126 (1988), 307-318

[3]: U. Atikler et al. Polym. Degrad. Stab., 91 (2006), 1563-1570

CI-16-1100

Matériaux céramiques pour les procédés innovants de valorisation des déchets par la voie thermochimique (keynote)

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CI-16-1100

J. Poirier ¹, G. Thévenin ², R. Boigelot ², T. Richard ².

¹CEMHTI et univ Orleans - Orléans (France), ²CEMHTI - Orléans (France).

A l'heure où le monde moderne devient de plus en plus attentif aux enjeux énergétiques et environnementaux, la valorisation matière/énergie des déchets par la voie thermochimique est devenue un enjeu crucial.

Les procédés industriels de transformation de ces déchets à haute température provoquent des changements de phases et d'états de la matière, généralement accompagnés d'émanations de gaz et de particules volatiles, qui évoluent en quantité et en composition au cours de la réaction. La complexité des transformations augmente avec la diversité des espèces présentes dans les réactions. Ces procédés tels que : la gazéification, la vitrification, l'incinération imposent des températures élevées pour garantir une efficacité suffisante. Dans toutes ces technologies innovantes, les matériaux céramiques constituant les revêtements intérieurs des réacteurs constituent un élément clé des procédés. L'association « méthodes expérimentales et outils thermodynamiques » permettent d'aborder ces problématiques matériaux avec un regard nouveau et de donner naissance à des approches en rupture. Des exemples pratiques illustreront cette démarche.

CM-16-1102

Composite à matrice métallique Titane renforcée par des particules de TiC: étude de la cinétique de mise à l'équilibre lors de la synthèse.

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1102

J. Andrieux ¹, J. Roger ², B. Gardiola ¹, N. Peillon ³, S. Saunier ³, C. Desrayaud ³, O. Martin ⁴, N. Karnatak ⁴, S. Gourdet ⁵, J.C. Viala ¹, O. Dezellus ¹.

¹Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) UMR CNRS n°5615 - Villeurbanne (France), ²Université de Bordeaux, CNRS, Laboratoire des Composites ThermoStructuraux UMR 5801 - Pessac (France), ³Laboratoire Claude Goux, UMR CNRS 5146, Ecole des Mines - St-Etienne (France), ⁴Mecachrome - Vibraye (France), ⁵EADS France, EADS Innovation Works - Suresnes (France).

Les composites à matrice titane renforcée par des particules de TiC (CMM-Ti/TiC) sont étudiés en vue d'applications de haute technologie comme dans l'aéronautique et l'aérospatiale, d'une part pour leur légèreté et leur tenue en température, mais aussi pour leur comportement en fatigue-fretting. La synthèse d'un CMM-Ti/TiC par métallurgie des poudres se base sur du Titane pur et du TiC stœchiométrique [1]. Après broyage mécanique, une étape haute température permet le frittage des poudres et l'obtention d'un massif de CMM-Ti/TiC. Cependant, lors de cette étape, la composition du carbure évolue pour aboutir, à l'équilibre thermodynamique, à un TiC sous-stœchiométrique suivant la réaction 1 :



Le but principal de ce travail est d'étudier la cinétique de mise à l'équilibre (réaction 1). Des traitements thermiques isothermes à 920°C de compacts de poudre Ti-TiC ont été réalisés pour des durées allant de 1.5 à 20 min. L'évolution des particules de TiC a été caractérisée par ICP-AES, MEB et DRX. En parallèle, la cinétique de la réaction a été étudiée par DRX in-situ en température sur la ligne de lumière ID15B (ESRF, Grenoble). L'évolution du paramètre de maille et de la stœchiométrie de TiC au cours de traitements thermiques a été suivie par affinement Rietveld séquentiel.

L'étude expérimentale montre que la cinétique de la réaction est rapide : un taux d'avancement de 50% est observé après seulement 1.5 min et 75% atteint après 5 min à 920°C. Après réaction, le paramètre de maille de TiC aboutit à 4.316 nm, ce qui est en bon accord avec la

stœchiométrie obtenue par affinement rietveld ($\text{TiC}_{0.66}$) et la littérature [2]. De plus, le suivi in-situ en condition anisotherme ($25\text{-}920^\circ\text{C}@10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) a montré que la température de début de réaction est d'environ 400°C . Une évolution continue du paramètre de maille et de la stœchiométrie de TiC jusqu'à TiC_y a aussi été observée. Ces résultats expérimentaux sont confrontés à des simulations thermocinétiques réalisées à l'aide des logiciels ThermoCalc et DICTRA.

La mise en évidence d'une cinétique de réaction élevée et l'évolution des particules de TiC seront discutées du point de vue de la mise en œuvre de CMM-Ti/TiC.

[1] G. Liu, D. Zhu and J.K. Shang, *Scr. Metall. Mater.*, 28 (1993) 729.

[2] S. S. Kiparisov, V. K. Narva, and S. Y. Kolupaeva, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 14 (1975) 549.

CM-16-1104

Evolution des propriétés de lubrification des stéarates en température et sous irradiation

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1104

J. Gracia ¹, R. Rambier ¹, F. Audubert ¹, X. Colin ².

¹CEA, DEN, Cadarache - Saint Paul Lez Durance (France), ²Arts et Métiers ParisTech - Paris (France).

Diverses études sont menées en France sur le développement des Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au Sodium (RNR-Na). Le combustible de référence pour les RNR-Na est un oxyde mixte (U,Pu)O₂ obtenu par co-broyage avec une teneur importante en plutonium (jusqu'à 30%) dont la proportion d'isotopes émetteurs alpha, tels que le ²³⁸Pu, sera bien supérieure à celle du combustible MOX actuel. La présence de ces isotopes conduit à une augmentation de l'irradiation alpha et potentiellement de la température des poudres, qui peut nécessiter des adaptations à la mise en forme des pastilles. En effet dans le domaine nucléaire, le pressage met en œuvre l'ajout d'un lubrifiant organique, classiquement le stéarate de zinc, qui possède une température de fusion relativement faible (120°C).

Ce travail de recherche a pour but d'étudier et de quantifier les effets de l'irradiation et de la température sur les propriétés de lubrification du stéarate de zinc, mais également d'autres stéarates à température de fusion supérieure. Des échantillons ont été irradiés en externe par rayonnement gamma. L'irradiation gamma conduit à une irradiation homogène de toute l'épaisseur de l'échantillon et par conséquent, permet la mesure ultérieure des propriétés des poudres irradiées. Les irradiations ont été réalisées à IONISOS (Dagneux) sous air à température ambiante sur des stéarates de zinc, de calcium et de lithium (dose de 500 kGy et 1000 kGy environ), mais aussi du stéarate de magnésium (dose de 500 kGy, 1000 kGy et 4000 kGy environ).

Des tests de compressibilité ont ensuite été réalisés sur des mélanges de poudres d'oxydes, préalablement calcinées pendant 5 h à différentes températures, lubrifiées avec 0,3% en masse de stéarate non irradié et irradié, et l'indice de friction a été déterminé tout au long du cycle de pressage. En parallèle, des caractérisations physico-chimiques ont été menées pour étudier les évolutions morphologiques, chimiques et/ou structurales des stéarates en fonction de la température et de la dose d'irradiation.

Les principaux résultats de cette étude seront présentés et discutés.

CM-16-1113

Cinétique d'oxydation à haute température d'alliages à base de cobalt, de nickel ou de fer riches en chrome et renforcés par carbures HfC

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1113

E. Conrath, P. Berthod.

Institut Jean Lamour (UMR 7198), Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, B.P. 70239 - Vandoeuvre-Lès-Nancy (France).

Le hafnium est un élément souvent additionné aux superalliages pour améliorer leur comportement en oxydation à haute température. Les teneurs en Hf restent en général inférieures à 1% massique. Présent en plus grande quantité dans des alliages contenant aussi du carbone, il peut conduire à des carbures HfC susceptibles d'améliorer leurs propriétés mécaniques à chaud [1]. En revanche, il peut être craint que si cet élément actif est trop présent dans la composition chimique, il puisse conduire à une dégradation du comportement en oxydation à haute température.

Dans ce travail, neuf alliages de fonderie contenant des carbures interdendritiques de hafnium ont été testés en oxydation à l'air à 1000, 1100 et 1200°C pendant une cinquantaine d'heures.

Ces alliages sont de type M-25Cr- {0,25 ou 0,50}C - {4 à 7}Hf (% massiques) avec M=Co, Ni ou Fe. Il leur a été additionné des alliages ternaires M-25Cr- {0,25 ou 0,50}C pour comparaison.

Les essais, faits en thermo-balance, ont conduit à des courbes de prise de masse qui ont été analysées en vue d'en extraire les constantes cinétiques d'oxydation K_p (parabolique) et K_v (volatilisation de la chromine) suivant la méthode $\{m \times dm/dt = K_p - K_v \times m\}$. Les échantillons oxydés ont ensuite fait l'objet d'une caractérisation métallographique post-mortem en microscopie électronique à balayage et spectrométrie de dispersion d'énergie.

Les résultats obtenus montrent que ces alliages très riches en hafnium ne sont pas meilleurs que les alliages ternaires correspondants pour les mêmes températures de test. Ce n'est pas ce qui était recherché puisque ces taux de hafnium particulièrement élevés visent à obtenir des carbures renforçant mécaniquement les alliages à haute température. En revanche, certains de ces alliages renforcés par carbures HfC présentent un bon comportement en oxydation à haute température : les alliages à base de Ni [2]. Leur cinétique d'oxydation est meilleure que celle de

leurs homologues base Fe (qui sont eux-mêmes supérieurs aux alliages base Co [3]). Ce qui permet de profiter en l'état du renforcement à haute température apporté par ces carbures. Les deux autres familles d'alliages, surtout ceux à base de cobalt, nécessitent d'être enrichis en chrome.

Références :

[1] Patrice Berthod, Journal of Alloys and Compounds, 2009, 481, 746-754.

[2] Elodie Conrath, Patrice Berthod, Oxidation of Metals, 2014, 81, 393-405.

[3] Elodie Conrath, Patrice Berthod, Corrosion Engineering, Science and Technology, 2014, 49(1), 45-54.

AF-16-1118

Comportement en oxydation à haute température d'alliages à base cobalt, nickel ou fer riches en chrome et contenant de très fortes fractions de carbures de tantale

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-1118

L. Corona ¹, K. Duretz ¹, G. Pierson ¹, E. Conrath ², P. Berthod ².

¹Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, B.P. 70239 - Vandoeuvre-Lès-Nancy (France), ²Institut Jean Lamour (UMR 7198), Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, B.P. 70239 - Vandoeuvre-Lès-Nancy (France).

Les matériaux à matrice métalliques fortement durcis par carbures de chrome sont souvent utilisés en tant que revêtements anti-usure. Ils peuvent être potentiellement remplacés par des alliages basés sur les mêmes éléments de base (Co, Ni ou Fe) toujours riches en chrome mais durcis par des carbures de tantale [1-3]. Ces carbures utilisent moins de carbone et permettent de mieux résister à l'oxydation pendant l'échauffement lors de la friction en service. De tels alliages ont été élaborés par fonderie en vue d'en mesurer la dureté mais aussi la cinétique d'oxydation à haute température. Ainsi des essais en four ont été réalisés à des températures s'échelonnant entre 1000 et 1200°C (alliages de type M-30Cr-1C-15Ta avec M=Co, Ni ou Fe). D'autres essais ont eu lieu en thermo-balance sur des alliages de type MM'-30Cr-1C-15Ta (avec M=Co, Ni ou Fe et M' un autre des deux autres métaux) pour mesurer leur cinétique de prise de masse. Les échantillons oxydés ont été examinés post-mortem après préparation métallographique spécifique.

Globalement ces alliages se comportent plutôt bien en oxydation à ces températures pourtant élevées. En effet, les cinétiques de prise de masse sont contenues et les alliages présentent un comportement chromino-formeur.

Références :

[1] Laura Corona, Patrice Berthod, Materials Science: An Indian Journal, 2014, 10(4), 152-159.

[2] Laura Corona, Patrice Berthod, Materials Science: An Indian Journal, 2014, 10(5), 165-172.

[3] Laura Corona, Patrice Berthod, *Materials Science: An Indian Journal*, 2014, 10(7), 247-256.

CM-16-1136

Effet de la vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation à haute température d'alliages de fonderie à base de cobalt, de nickel ou de fer riches en chrome

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1136

A. Leroy ¹, A. Navet ¹, T. Schweitzer ², L. Aranda ², P. Berthod ², E. Conrath ².

¹Lycée Henri Loritz, 27 rue des jardiniers - Nancy (France), ²Institut Jean Lamour (UMR 7198), Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, B.P. 70239 - Vandoeuvre-Lès-Nancy (France).

Effet de la vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation à haute température d'alliages de fonderie à base de cobalt, de nickel ou de fer riches en chrome

Albert Leroy, Alexandre Navet, Thierry Schweitzer, Lionel Aranda, Patrice Berthod et Elodie Conrath

Institut Jean Lamour (UMR 7198), Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, B.P. 70239, 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

La vapeur d'eau est très souvent présente dans les atmosphères à haute température dans lesquelles sont utilisés des superalliages. Elle participe activement dans les mécanismes d'oxydation des alliages. Notamment en formant des oxy-hydroxydes volatils, par exemple de type $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ (gaz) pour les alliages chromino-formeurs qui constituent une famille importante des superalliages. Des phénomènes similaires se rencontrent aussi pour des alliages aluminiformeurs et silico-formeurs. L'influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température des alliages à base de nickel ou à base de fer riches en chrome a déjà fait l'objet de nombreux travaux. L'objet de la présente étude est d'apporter une contribution supplémentaire pour des alliages base nickel et base fer ainsi que de présenter de premiers résultats sur des alliages base cobalt, famille moins étudiée de ce point de vue jusqu'à présent.

Des alliages base nickel (Ni-25 ou 30Cr) et base fer (Fe-30Cr) binaires, et trois alliages base cobalt Co-10Ni-30Cr, Co-10Ni-30Cr-0.5C et Co-10Ni-30Cr-0.5C-7.5Ta (% massiques) ont été élaborés par fonderie et fait l'objet d'oxydation isotherme sur une cinquantaine d'heures à 1000, 1100 et 1200°C, sous air sec et sous sous air additionné de 59 ou 179mbars H_2O . Les prises de masses ont été analysées par la méthode $\{m \times dm/dt = K_p - K_v \times m\}$.

Dans le cas des alliages à base de nickel il a été trouvé que la présence de vapeur d'eau accélérât la volatilisation de la chromine (K_v plus grande) mais pas vraiment la vitesse d'oxydation (K_p corrigée légèrement plus faible). L'oxyde formé en surface observé au MEB en mode électron secondaires est de structure plus fine et l'oxyde formé essentiellement constitué de chromine alors qu'en air sec l'oxyde NiO peut être présent. Les alliages oxydés sous air humide ont de plus montré une meilleure adhérence de la couche d'oxyde.

Références :

[1] Patrice Berthod, Lionel Aranda, Stéphane Mathieu, Michel Vilasi

Oxidation of Metals (Embiez 2012), 2013, 79, 517-527.

CI-16-1139

Interaction plasma-paroi dans les tokamaks: érosion et dépôt de carbone dans Tore Supra

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CI-16-1139

C. Martin ¹, N. Mellet ¹, B. Pégourié ², G. Giacometti ¹, C. Pardanaud ¹, Y. Addab ¹, P. Roubin ¹.

¹Laboratoire PIIM, Aix-Marseille université, CNRS, UMR 7345 - Marseille (France), ²CEA, IRFM, - Saint Paul-Lez-Durance (France).

Les tokamaks visent à réaliser la fusion contrôlée de noyaux de deutérium et de tritium par le confinement magnétique d'un plasma chaud. L'interaction entre le plasma et les parois a été étudiée en détail pour le tokamak Tore Supra. Au cours des décharges, le plasma interagit fortement avec le limiteur, formé de milliers de tuiles en composite carbone/carbone (flux thermique $\sim 5 \text{ MW/m}^2$, flux de particules $\sim 10^{24} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$). L'érosion de ces tuiles par les flux de particules du plasma mène à la formation de co-dépôts de carbone et de deutérium qu'il est essentiel de limiter.

Nous avons effectué une étude multi-échelle, principalement avec les différents outils de la microscopie électronique, sur des tuiles provenant du limiteur de Tore Supra. Une analyse des co-dépôts a permis de mettre en évidence leur topographie en forme de pointes, orientées dans une même direction quelque soit la position de la tuile sur le limiteur [1]. L'étude de la surface de tuiles appartenant à des zones majoritairement érodées a révélé la présence d'une striation périodique de surface [2]. Ces deux phénomènes ont été mis en relation avec la direction des flux et l'effet de la gaine faiblement magnétisée de Tore Supra a été mis en évidence. L'analyse des dépôts présents dans les interstices entre les tuiles a révélé une physique propre à ces interstices permettant la formation de dépôts en profondeur. Des nanoparticules graphitiques sphériques ont été observées, signe d'une croissance homogène locale en phase plasma [3]. Nous avons développé des méthodes de mesure des volumes de dépôt et des volumes érodés, menant à l'établissement d'un bilan carbone et à l'évaluation de la masse de deutérium piégé, en bon accord avec les mesures in situ réalisées dans Tore Supra [4].

Nous présenterons plus particulièrement les résultats concernant la rugosité des surfaces érodées. La striation observée présente une orientation oblique par rapport au champ magnétique, sa largeur caractéristique est de l'ordre de grandeur du diamètre des fibres. Grâce à des expériences en laboratoire et à des simulations nous montrerons comment les paramètres du plasma de bord mais aussi les caractéristiques des composites jouent un rôle déterminant sur la formation de cette striation.

1. M. Richou et al., Carbon, 45, p2723 (2007)
2. C. Martin et al., Physica Scripta, T145, 014024 (2011)
3. P. Roubin et al., Journal of Nuclear Materials, 390-391, p49 (2009)
4. C. Martin et al., Journal of Nuclear Materials, 438, p771 (2013)

CM-16-1152

Nouvelle approche expérimentale de l'oxydation du carbure de silicium

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1152

M. Brisebourg, F. Rebillat, F. Teyssandier.

LCTS - Pessac (France).

L'étude du comportement sous corrosion du carbure de silicium à très haute température a déjà fait l'objet de nombreuses études antérieures, majoritairement au-dessous de 1700°C et essentiellement par analyse thermo-gravimétrique (ATG).

Un moyen expérimental original a été développé afin d'étudier avec une plus grande précision les débuts de l'oxydation du carbure de silicium entre 1600°C et 2200°C. Ce dispositif qui permet de suivre l'oxydation active et l'oxydation passive permet d'obtenir des données quantitatives in-situ sur les cinétiques d'oxydation.

Grâce à la modélisation et à la simulation numérique du dispositif expérimental, les résultats expérimentaux d'une grande variété de mélanges gazeux pouvant contenir des espèces oxydantes de natures différentes ont été analysés.

L'identification des domaines de température et de composition de la phase gazeuse correspondant à l'observation de chacun de ces modes d'oxydation et en particulier la transition active/passive sont revisités grâce à cette nouvelle approche.

CI-16-1180

Comportement des espèces inorganiques et interactions avec les matériaux réfractaires lors de la gazéification de biomasse

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CI-16-1180

K. Froment ¹, J. Poirier ².

¹CEA - Grenoble (France), ²CEMHTI - Orléans (France).

Dans le contexte de la baisse des ressources fossiles, accompagnée de l'accroissement de la demande énergétique, une manière de répondre partiellement à cette demande tout en diminuant l'empreinte carbone et donc les rejets de gaz à effet de serre est d'utiliser au mieux l'énergie contenue dans la biomasse (bois, co-produits agricoles, cultures énergétiques...) mais aussi dans les déchets (déchets ménagers, déchets industriels, boues d'épurations...). Il est en particulier possible, par des procédés thermochimiques, de valoriser la part organique de ces ressources en un gaz de synthèse utilisable pour différentes applications. La part minérale des mêmes ressources, qui augmente considérablement quand on passe du bois aux boues d'épurations (d'environ 0.5% à 40% massique), constitue un verrou majeur pour les procédés. A haute température (entre 1000 et 1400°C), ces éléments inorganiques contenus dans les cendres (Na,K,Si,Ca,P..) forment des phases solides, liquides ou gazeuses pouvant être des oxydes, des chlorures ou d'autres formes plus complexes. La condensation de ces espèces pose de nombreux problèmes dans le procédé (risque de corrosion, de bouchage, pollution, contamination des catalyseurs, etc...). Les travaux présentés concernent le comportement de ces espèces en atmosphère de gazéification (études thermodynamiques et expérimentales), des résultats expérimentaux de condensation d'espèces chlorées dans des conditions expérimentales représentatives, ainsi que des essais d'interaction avec des matériaux réfractaires utilisables dans les procédés : différentes céramiques commerciales ont été portées à 1500°C en présence de cendres de boues d'épuration pendant plusieurs heures. Les examens post mortem montrent que la présence de silice dans le réfractaire ralentit la pénétration des cendres liquides. Des recommandations sur le choix des céramiques présentant la meilleure durée de vie sont proposées. Enfin, un modèle de fonctionnement d'un réacteur à flux entraîné incluant le rôle et le comportement des cendres sera également exposé. L'ensemble de ces travaux ont été menés dans le cadre de deux projets ANR, INORGANIQUE et SLUGAS.

CI-16-1187

Le Réacteur Jules Horowitz – Développement et qualification spécifiques des matériaux de structures internes

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CI-16-1187

B. Maugard.

CEA/DEN/CAD/DER - St Paul Lez Durance (France).

Le réacteur Jules Horowitz (RJH) est un réacteur d'irradiation en cours de réalisation sur le site CEA de Cadarache. Il remplacera le réacteur OSIRIS (Site CEA de Saclay) dans le courant de cette décennie. Il sera utilisé pour mener un grand nombre d'expériences dédiées à l'étude du comportement des matériaux et des combustibles sous irradiation, avant leur utilisation dans les réacteurs électrogènes.

Le RJH est destiné à irradier les échantillons à des niveaux atteignant jusqu'à deux fois ceux du réacteur OSIRIS. Ce réacteur sera légèrement pressurisé. Ses structures internes (casier combustible, cuve...) sont réalisées à partir d'un matériau spécifique, transparent aux neutrons, bon conducteur de la chaleur, et susceptible de supporter des niveaux élevés de rayonnement. En particulier, la cuve du réacteur, soumise à une grande fluence neutronique, doit résister de surcroît à des chargements mécaniques et thermiques significatifs. Pour ce faire, l'alliage d'aluminium 6061-T6 à durcissement microstructural a été choisi pour ces composants.

Les principaux risques associés à ce matériau et aux composants utilisés sont une baisse de ductilité sous irradiation, une réduction de ténacité conduisant à un matériau plus susceptible à la rupture brutale, et un fluage d'irradiation et un gonflement entraînant des modifications dimensionnelles des composants et des contraintes complémentaires associées.

Pour ce faire une qualification anticipée a été engagée depuis 2002 et a permis à la fois une maîtrise du procédé de fabrication des composants, une compréhension des liens entre procédé d'élaboration et microstructure, puis entre microstructure et propriétés mécaniques. Les comportements de ce matériau sous irradiation, et vis-à-vis de la corrosion ont été investigués.

CM-16-1190

Dissolution des oxydes mixtes à base d'uranium : rôle des lacunes en oxygène et des réactions redox.

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1190

F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Dacheux.

ICSM/LIME, UMR 5257 CEA / CNRS / UM2 / ENSCM , Bât 426 - Bp 17171-30207 Bagnols Sur Cèze Cedex (France).

La dissolution de l'oxyde d'uranium en milieu acide est souvent gouvernée par l'oxydation de l'U(IV) en U(VI) à l'interface solide-liquide, donc dépend fortement de la concentration en espèces oxydantes au sein de la solution. Par ailleurs, la vitesse de dissolution de $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ ou de $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ augmente fortement avec le taux d'incorporation en éléments lanthanide trivalents en raison de la présence concomitante de lacunes en oxygène, laquelle conduit à une nette diminution de l'énergie de cohésion du cristal. Dans le but de comparer l'influence de ces deux paramètres, des expériences de dissolution ont été menées, en conditions dynamiques, sur différentes pastilles frittées (de compositions $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$, $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$, $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ et $U_{0,75}Ln_{0,25}O_{1,875}$ avec $Ln = Nd, Gd$) dans plusieurs milieux acides (HNO_3 10^{-2} M - 4 M) et à différentes températures (22°C - 90°C). Cette étude multiparamétrique a permis de déterminer l'ordre partiel par rapport à l'activité en H_3O^+ , n , et l'énergie d'activation de la réaction de dissolution. Les résultats obtenus ont confirmé la très forte dépendance de la vitesse de dissolution avec la concentration d'acide nitrique. En effet, pour les concentrations supérieures à 2 M, le mécanisme de dissolution paraît contrôlé par l'oxydation de l'U(IV) en U(VI) tandis que l'effet des lacunes en oxygène devient prépondérant pour des concentrations inférieures à 0,5 M. Dans ces dernières conditions, les systèmes contenant des éléments trivalents présentent les durabilités chimiques les plus faibles. Pour $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$ la valeur de n atteint 2,1 et demeure constante sur toute la gamme d'acidités étudiée. Pour les solutions solides $U_{0,75}Ln_{0,25}O_{1,875}$, la variation de n , observée en fonction de l'acidité du milieu, suggère la prédominance de différentes réactions contrôlant le mécanisme de dissolution : réaction de surface impliquant H_3O^+ à faible acidité (pour $C \leq 0,5$ M) et oxydation de l'U(IV) pour $C \geq 1$ M.

CM-16-1193

Compréhension élémentaire des propriétés physiques des matériaux composites réfractaires à matrice carbonée

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1193

D. Dupuy ¹, P. Guillo ², C. Peyratout ³, M. Huger ¹, T. Chotard ¹.

¹SPCTS UMR CNRS 7315 - Limoges (France), ²Vesuvius - Feignies (France), ³GEMH-ENSCI Centre Européen de la Céramique - Limoges (France).

De nos jours, la production d'acier avec des propriétés améliorées devient essentielle, mais presque impossible sans le progrès dans la connaissance des matériaux réfractaires à matrice carbonée. Ces matériaux sont confrontés à des conditions sévères d'utilisations et font face à des contraintes thermomécaniques élevées et à la corrosion de l'acier en fusion. Ils doivent donc avoir des propriétés spécifiques telles qu'une faible dilatation en température et un module d'Young peu élevé, une haute conductivité thermique et une faible réactivité chimique avec l'acier afin d'avoir une bonne résistance aux chocs thermiques. Certaines familles de réfractaires notamment celles à matrice carbonée présentent un comportement mécanique non-linéaire en service, du fait de leur structure spécifique, même lorsque ces matériaux sont testés à température ambiante. Comparativement à des matériaux ayant un comportement mécanique linéaire, cette caractéristique entraîne une valeur élevée de la déformation à la rupture, couplée avec une contrainte à la rupture plus faible. Par conséquent, une meilleure compréhension de ces matériaux, en particulier des interactions entre leurs différents composants et de leur influence sur les propriétés thermo-physiques macroscopiques est vital.

Afin de parvenir à cette compréhension, des matériaux modèles à matrice carbonée, utilisant des précurseurs organiques pour la matrice et des oxydes comme charge minérale ont été élaborés, en vue de comprendre les interactions entre la matrice carbonée et les particules d'oxyde. Les matériaux ont été étudiés grâce à différentes méthodes de caractérisation, telles que la microscopie électronique à balayage, la mesure de module d'Young et l'analyse de dilatation thermique. En fonction de la fraction volumique d'oxyde, il apparaît deux types de structures différentes : la première consiste en une matrice carbonée amorphe contenant des particules d'oxyde bien dispersées et l'autre est un réseau de particules d'oxyde connectées entre elles, liées par le carbone amorphe. En raison de la différence de dilatation entre le carbone amorphe et les particules d'oxyde, des microfissures se sont développées dans la microstructure soit au niveau des interfaces carbone/oxyde, soit au sein de la matrice carbonée elle-même. Les résultats présentés sur ces matériaux modèles ont révélés que les propriétés thermomécaniques de ces matériaux peuvent être conçues en adaptant la microstructure.

CM-16-1194

Transformations et transferts de matière et de chaleur induits par l'arc électrique dans le milieu granulaire d'un fusible

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1194

X. Just ¹, J.M. Chaix ², R. Dendievel ¹, J.L. Gelet ³, O. Bonnefoy ⁴, G. Thomas ⁴.

¹Univ. Grenoble Alpes, SIMAP - Grenoble (France), ²CNRS, SIMAP - Grenoble (France),
³MERSEN - Saint Bonnet De Mure (France), ⁴ENSMSE, LGF - Saint-Etienne (France).

Un fusible industriel est constitué d'un élément métallique noyé dans un milieu constitué de sable de silice compacté dans une enveloppe céramique. En cas de court-circuit, l'échauffement rapide du métal conduit à sa fusion et à sa dispersion, ce qui coupe le circuit électrique. Le circuit extérieur comportant des effets d'inductance et de condensateur, un courant se maintient momentanément par la formation d'un arc électrique accompagné d'un certain nombre de phénomènes : formation de gaz et de plasma, expulsion de liquide, montée rapide en pression, échanges thermiques, dispersion des différentes phases dans le milieu granulaire, fusion locale du milieu granulaire et déplacement des liquides formés, solidification... Ces phénomènes contribuent à faire passer un courant, créer localement de la chaleur, absorber l'énergie produite, ce qui conduit à l'extinction de l'arc et à l'arrêt du courant. L'objectif est de comprendre le comportement du milieu granulaire soumis à ces conditions extrêmes en temps (0.1 à quelques msec) et en température (plus de 10 000K au cœur de l'arc).

Ce travail est la première étape d'un projet visant à décrire ces phénomènes couplés et établir la chaîne des causes et des conséquences. Il s'appuie sur une démarche expérimentale comprenant des analyses macro et microstructurales (métallographie, MEB, tomographie RX) sur des fusibles à différents stades de développement de l'arc et des expériences spécifiques visant à isoler les phénomènes physiques mis en jeu. On présentera les premières analyses et modèles simples utilisés pour évaluer les échelles de temps et d'espace et ébaucher la description des mécanismes.

Figure. Section au voisinage du canal d'arc : expulsion de l'argent (blanc) dans les pores (noir) du réseau granulaire, fusion et infiltration de silice (gris) fondue contenant de l'argent dispersé, fracturation des particules de silice.

CM-16-1197

Apport de la spectroscopie Raman à l'étude à haute température des matériaux céramiques

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1197

N. Bost¹, M.R. Ammar¹, A. Canizarès¹, M.L. Bouchetou¹, F. Foucher², P. Simon¹, J. Poirier¹.

¹CNRS UPR 3079 CEMHTI - Orleans (France), ²CNRS UPR 4301 CBM - Orleans (France).

Le développement instrumental en spectroscopie Raman a connu un essor important, et devient aujourd'hui une technique de mesure relativement simple à mettre en œuvre dans des conditions extrêmes. Elle intervient avec succès dans l'analyse d'un grand nombre de matériaux céramiques sans préparations préalables et avec des résolutions spatiales de l'ordre du micron. Or, l'étude des changements de phases est un point clé dans la compréhension du comportement des matériaux céramiques en fonction de la température et sous atmosphère agressive (e.g. alcalins).

Nous proposons de mettre à profit le développement de la spectroscopie et de l'imagerie Raman en température et sous atmosphères agressives pour étudier en détail les transformations de l'andalousite, matière première essentielle de l'industrie des matériaux réfractaires. Ce silicate d'alumine présente des phases secondaires facilement identifiables par cartographie Raman. A titre d'exemple la fig. 1 montre une section de chiastolite, variété d'andalousite, contenant des inclusions sombres de graphite. L'imagerie révèle la présence de grains d'anatase de quelques microns (en rouge sur la fig. 1b). L'intérêt de la spectroscopie Raman pour l'étude des matériaux céramiques en milieu extrême sera présenté à travers plusieurs exemples :

. L'étude *in situ* de la transformation de l'andalousite naturelle en mullite par augmentation de la température;

- Le comportement de l'andalousite soumise à des gaz agressifs.

Figure 1 : Section polie de chiastolite. a- Microphotographie en lumière réfléchi. On note la présence d'oxyde en haut à droite ainsi qu'une croix au départ des angles. b- Cartographie Raman associée (orange : andalousite, vert : graphite et rouge : anatase, flèche blanche). La zone riche en oxyde n'est pas observée du fait de l'important bruit de fond associé.

Paramètres expérimentaux: laser 532 nm, puissance : 1 mW.

CI-16-1201

Approches physico-chimiques pour le développement de matériaux réfractaires : cas des alliages base Niobium

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CI-16-1201

M. Vilasi ¹, S. Mathieu ¹, L. Portebois ¹, M. François ¹, S. Knittel ².

¹Université de Lorraine - Nancy (France), ²SNECMA-SAFRAN - Villaroche (France).

Dans de nombreuses applications industrielles, notamment celles qui concernent la production et la maîtrise de l'énergie, les matériaux sont soumis à des conditions sévères voire extrêmes qui les amènent à la limite de leur stabilité. Il s'agit par exemple :

- des hautes températures rencontrées dans les réacteurs nucléaires actuels et futurs (génération IV, ITER), dans les parties chaudes des moteurs aéronautiques et spatiaux (chambres de combustion, turbine haute pression,...)....,
- des sollicitations mécaniques induisant des endommagements par fluage, érosion, fatigue ...,
- des environnements gazeux et/ou liquides chimiquement corrosifs.

Dans ce cadre, la présente communication abordera la problématique « matériau » en centrant le propos sur le développement d'alliages de niobium. Elle aura pour vocation de présenter la démarche multiéchelle adoptée pour définir de nouvelles gammes de matériaux de « structure et de revêtement » en considérant des contraintes physico-chimiques particulières. En l'occurrence, il s'agira des caractéristiques de l'environnement turboréacteur aéronautique dans la mesure où les alliages de niobium considérés ici sont des candidats intéressants au remplacement des superalliages base nickel qui constituent actuellement ces dispositifs. La présentation tentera de démontrer comment les études thermodynamique, cristallographique, de diffusion à l'état solide et de cinétique d'oxydation, menées en parallèle, ont permis d'aboutir à l'optimum de la composition et de la microstructure des systèmes « substrat-revêtement ».

CM-16-1215

Study on thermal radiative properties of a phonolitic glass/melt and anorthoclase crystal from Erebus Volcano

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1215

H. Li ¹, J. Andújar ², D. De Sousa Meneses ¹, B. Scaillet ², P. Echegut ¹.

¹CNRS, CEMHTI UPR3079, Univ. Orléans, F-45071 Orléans, France - Orléans (France),

²Université d'Orléans, ISTO, UMR 7327, 45071, Orléans, France ; CNRS/INSU, ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans, France ; BRGM, ISTO, UMR 7327, BP 36009, 45060 Orléans, France - Orléans (France).

Real time thermal remote sensing of active volcanic systems is a crucial technique for understanding the behavior and eruptive activity of hot magmatic bodies. Such measurements rely on determining the thermal infrared emissivity of the magma, a parameter that is important for understanding the heat transfer and radiative cooling of the system. Nevertheless, previous works have shown that the thermal emissivity of a silicate melt is strongly affected by changes in the composition, melt structure, presence of crystals or existence of a glassy crust. Hence, small changes on these parameters will have an important impact on retrieved temperatures (i.e., Lee et al. 2013). Within this context we have performed in-situ thermal emission spectroscopy measurements on three different samples: 1) a natural crystal from Erebus phonolitic lave 2) a natural phonolitic glass/melt from Erebus and 3) an haplo-phonolitic synthetic glass/melt. We used a direct method to obtain a spectrum in the wavenumber range from 400 to 13000 cm⁻¹; the samples were heated up from room temperature to 1600K with a CO₂ laser and data were collected during the heating stage with a FTIR spectrometer. The first results show that all samples have a different emissivity during heating process. Whereas the synthetic sample shows no big variation in emissivity while heated, the natural Erebus glass and crystal sample, however, experienced a sudden jump in emissivity (from 0.7 to 0.95 for glass sample and 0.7 to 0.8 for crystal sample) beyond 2000 cm⁻¹ near 950K. After this point, emissivity decreases with increasing temperature. We have also explored the thermal behavior of the natural phonolite during cooling. A low cooling rate increases sample emissivity to values that are similar to those at 950K (from 0.8 to 0.95) but beyond this temperature, emissivity remains constant at 0.95 and does not change further, even if temperature is achieved 700K. In contrast, with a high cooling rate from 1500K to 700K the final emissivity of 700K is equal to that obtained before the heating process (0.7).

Our results thus indicate that our samples have a different emissivity behavior depending on the cooling rate and the emissivity is affected by the composition and the state of matter. These

results are important to determining the accurate temperature of the magma and better understanding the behavior.

References

Lee et al. 2013. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 118, 1968–1983

CI-16-1224

Evolution structurale à haute température de céramiques (Si)-B-C élaborées par CVD

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CI-16-1224

G. Chollon ¹, C. Pallier ¹, J.M. Leyssale ², P. Weisbecker ¹, F. Teyssandier ¹, C. Gervais ³, L. Truflandier ⁴, H.E. Fisher ⁵, F. Sirotti ⁶.

¹LCTS-CNRS - Pessac (France), ²LCTS-CNRS - PESSAC (France), ³LCMCP-UPMC- Université Paris 6 - Paris (France), ⁴ISM-Université Bordeaux 1 - Talence (France), ⁵ILL - Grenoble (France), ⁶SOLEIL - Gif-Sur-Yvette (France).

Les matrices céramiques autocicatrisantes sont constituées d'une alternance de couches de SiC, B-C et Si-B-C, déposées par voie gazeuse (CVD). Les couches borées (Si)-B-C sont amorphes après élaboration et leur structure évolue à haute température ($T \geq 1000$ °C).

Diverses caractérisations (XRD, spectroscopie Raman, NMR, diffusion des neutrons, XANES) ont permis de préciser la structure locale des céramiques brutes d'élaboration. Celle-ci a par la suite été validée par des simulations par dynamique moléculaire ab initio. Elle est constituée de motifs icosaédriques, similaires à ceux de B₄C, mais fautés et reliés entre eux par des environnements tétravalents \underline{CB}_4 et trivalents \underline{BC}_3 . Dans le cas des matériaux Si-B-C, cette même phase amorphe forme un continuum incluant des clusters de SiC.

L'évolution structurale de ces céramiques sous atmosphère inerte a été étudiée en fonction de la température ($1100^\circ\text{C} \leq T \leq 1400$ °C) et du temps ($t \leq 1$ h). Le caractère métastable des matériaux induit une cinétique de réorganisation rapide. L'évolution structurale se traduit successivement, à T et t croissants, par l'apparition de carbone libre sp², la cristallisation de B₄C, ainsi que la croissance de nanocristallites de SiC dans les matériaux Si-B-C.

Les propriétés mécaniques ont également été caractérisées à haute température à l'aide d'essais sur microcomposites Cf/(Si)-B-Cm. Les matériaux font preuve d'un comportement transitoire complexe et fortement dépendant de la température du fait de leur évolution structurale.

La figure ci-dessous montre la composition et les spectres MAS NMR ¹¹B et ²⁹Si de diverses céramiques (Si)-B-C brutes et traitées thermiquement (HT = 1300°C/2h/Ar)

CM-16-1301

Fabrication de pastilles de carbure mixte d'uranium et de plutonium avec une teneur en oxygène faible et une porosité majoritairement ouverte

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1301

C. Duguay, G. Pelloquin.

CEA/DEN/DEC - Saint-Paul-Lez-Durance (France).

Le carbure mixte d'uranium et de plutonium est étudié depuis de nombreuses années comme combustible avancé et alternatif à l'oxyde mixte pour les Réacteurs à Neutrons Rapides à caloporteur gaz et sodium de 4ème génération, en raison de sa conductivité thermique et de sa densité en atomes lourds élevées.

Le processus de fabrication d'un combustible carbure conforme aux spécifications visées (parmi lesquelles figurent une teneur en oxygène inférieure à 1000 ppm et une porosité majoritairement ouverte) est plus complexe que celui d'un combustible oxyde.

Du fait de sa forte réactivité vis-à-vis de l'oxygène et de l'humidité, le carbure est fabriqué et manipulé en boîtes à gants maintenues sous flux d'azote avec des teneurs en oxygène et en humidité inférieures à 50 ppm, conformes à celles requises par la sûreté. Une prise d'oxygène pendant la mise en œuvre du carbure est toutefois inévitable, même à température ambiante, et doit donc être limitée par l'application de protocoles opératoires adaptés.

Les étapes principales de la fabrication des pastilles de carbure sont les suivantes:

- Synthèse carbothermique sous vide primaire du carbure à 1620°C à partir d'un mélange de poudres d'UO₂, de PuO₂ et de graphite, pressé sous forme de comprimés,
- Concassage et broyage du carbure brut,
- Pressage de la poudre de carbure et frittage des comprimés à 1750°C sous Ar+5%H₂.

Un produit porogène (comme le stéarate de zinc, utilisé aussi comme lubrifiant) est ajouté à la poudre de carbure avant frittage pour obtenir la masse volumique spécifiée pour les pastilles frittées (80% de la masse volumique théorique).

La teneur en oxygène dans la poudre de carbure après broyage joue un rôle important. Elle peut varier sur une large gamme de valeurs, ce qui peut affecter les masses volumiques crue et frittée des pastilles de carbure. Une transition brutale d'un taux de porosité majoritairement ouverte vers un taux de porosité majoritairement fermée, suivant une courbe sigmoïde, est mise en évidence dans un domaine de masse volumique donné. Cette transition se décale avec l'augmentation de la teneur en oxygène après broyage, des masses volumiques les plus faibles vers les masses volumiques les plus élevées.

L'addition de stéarate de zinc, en quantité appropriée, à la poudre de carbure conduit à l'obtention de microstructures à porosité majoritairement ouverte. Une porosité ouverte élevée contribue à minimiser la teneur en oxygène résiduel dans les pastilles de carbure frittées.

CI-16-1306

Graphites nucléaires irradiés : de l'étude de leur organisation nanostructurale à un procédé original de décontamination de leur ¹⁴C

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CI-16-1306

J.N. Rouzaud ¹, J. Pageot ², D. Deldicque ³.

¹CNRS - Paris (France), ²ANDRA - Châtenay-Malabry (France), ³ENS - Paris (France).

Les graphites nucléaires, vierges comme irradiés, sont caractérisés par une organisation multi-échelles (µm-nm). Cette organisation multi-échelles a enregistré les conditions de leur formation et notamment les dégâts d'irradiation neutronique. Elle permet aussi de mieux comprendre leurs propriétés globales, comme leur réactivité. Mieux connaître cette organisation est donc un outil essentiel en science des matériaux. La Microscopie Electronique en Transmission (MET) permet de la visualiser directement. Nous la couplons systématiquement avec la microspectrométrie Raman afin d'accéder à des caractérisations structurales plus quantitatives.

Le graphite nucléaire est un composite carbone-carbone fortement graphitisé. Il a été utilisé entre 1956 et 1994 comme modérateur de neutrons dans les réacteurs nucléaires français du type Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG). En effet, il possède sous irradiation de bonnes propriétés mécaniques et thermiques et absorbe peu les neutrons. Aujourd'hui, ces réacteurs sont en cours de démantèlement, ce qui générera environ 23 000 tonnes de graphite irradié, très enrichi en carbone ¹⁴C. Nous travaillons sur des échantillons carottés post mortem dans le cœur des réacteurs.

Le couplage MET-Raman nous permet de visualiser directement la dégradation de leur organisation sous l'effet de l'irradiation aux neutrons mais également de la température de fonctionnement. Dans les graphites les plus irradiés, nous avons mis en évidence la formation d'une phase très désordonnée, de nanostructure nanoporeuse. C'est dans cette phase que le ¹⁴C s'est très probablement préférentiellement formé puisque teneur en ¹⁴C et dégradation nanostructurale sont fortement corrélées. L'élimination préférentielle de ces zones dégradées pourrait donc permettre une décontamination de ces déchets nucléaires. Par analogie à la gazéification des coques désordonnés dans un haut-fourneau de graphite, nous avons proposé un procédé original de gazéification de ces graphites. Elle consiste à les gazéifier partiellement à l'aide de CO₂ afin d'en extraire sélectivement le ¹⁴C sans brûler la totalité du matériau. En comparant l'organisation d'analogues non radioactifs avant et après gazéification partielle, les

conditions opératoires d'une sélectivité optimale ont pu être précisées. Les premiers résultats sur des déchets de graphite irradiés réels sont très prometteurs. 25 % du ^{14}C peut être extrait de ces déchets pour seulement quelques pourcents de perte de masse.

AF-16-1317

Etude des propriétés mécaniques à haute température de composites particuliers ZrC-SiCp obtenus par la voie polymère précéramique

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-1317

D. Ohin, G. Antou, R. Lucas, G. Trolliard, S. Foucaud, A. Maître.

SPCTS - UMR CNRS 7315 - Limoges (France).

Dans le domaine des matériaux de structure destinés à des applications thermomécaniques sous conditions extrêmes, les carbures de métaux (silicium et zirconium) sont de bons candidats étant donné la nature à la fois métallique et covalente de leurs liaisons.

Afin d'élaborer des composites particuliers ZrC-SiCp en contrôlant leur composition chimique à l'échelle atomique et leur nanostructuration, et donc leurs performances thermomécaniques, la voie d'élaboration choisie dans cette étude est l'approche « Precursor Derived Ceramics » (PDCs). Cette voie permet notamment d'enrober des particules de carbure de zirconium par un polymère précurseur de SiC de type polycarbosilane, puis à les mettre en forme et à les consolider par frittage « flash » ou « Spark Plasma Sintering » pour produire des matériaux composites nanostructurés.

La nuance de composition 70%*m*ZrC-30%*m*SiC a été retenue dans un premier temps. Les propriétés mécaniques de ce composite ont été déterminées de l'ambiante à haute température. Les mêmes essais mécaniques ont été réalisés sur le monolithe de carbure de zirconium afin de déterminer l'influence de l'ajout de carbure de silicium sur le comportement (thermo-)mécanique.

Les mesures par nano-indentation et échographie ultrasonore révèlent des propriétés élastiques quasi-similaires des deux matériaux. Cependant, la résistance mécanique est nettement améliorée dans le cas du composite ce qui se traduit par un gain en ténacité de 80% et une augmentation de la résistance à la rupture de 87%.

En outre, le comportement en fluage compression jusqu'à 1 600°C sous atmosphère d'argon a été étudié. Les deux matériaux présentent des vitesses de fluage stationnaire similaires. D'après les paramètres clés de fluage identifiés, il apparaît que le fluage de ZrC semble contrôlé par un mécanisme de mouvements de dislocations (exposant de contrainte de 3) et l'énergie d'activation de ce mécanisme est proche de l'énergie de diffusion en volume de l'atome métallique Zr dans la maille de ZrC. Le mécanisme de fluage du composite semble également limité par des mouvements de dislocations (exposant de contrainte de 3-4). L'analyse des mécanismes viscoplastiques induits est accompagnée par des observations

microstructurales fines des grains et des joints de grains menées par microscopie électronique à transmission.

CM-16-1360

Prédire le comportement des matériaux en conditions extrêmes avec le principe du maximum de production d'entropie.

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1360

L. Desgranges.

CEA-DEN - Saint-Paul Lez Durance (France).

La prédiction du comportement des matériaux en conditions extrêmes est un enjeu industriel majeur. Mais elle se heurte au fait qu'on ne dispose aujourd'hui que de très peu d'éléments théoriques qui permettent d'appréhender les mécanismes se produisant loin de l'équilibre thermodynamique. Dans cette présentation, on se propose d'utiliser le principe du maximum de production d'entropie comme méthode de prédiction du comportement des matériaux en conditions extrêmes. Ce principe est reconnu dans d'autres domaines scientifiques, notamment la science du climat, mais n'a pas encore été appliqué au domaine des matériaux. Il s'énonce de la manière suivante : si les forces thermodynamiques qui s'appliquent à un système sont fixées, alors les flux thermodynamiques associés donnent la valeur maximale de la densité de production d'entropie. Ce principe est un principe local, c'est-à-dire qu'il s'applique dans un volume et une durée suffisamment courte pour garantir des forces thermodynamiques constantes. En ce sens, il est particulièrement adapté à la description des mécanismes d'irradiation dans lesquels le dépôt d'énergie se fait à l'échelle atomique pendant des temps de l'ordre de la femto-seconde. Il peut aussi être en œuvre pour des réactions chimiques se produisant dans un gradient de température : on ne cherchera plus à minimiser l'énergie libre du système comme on le fait habituellement en thermochimie, mais à maximiser la production d'entropie. Des exemples de ces deux types d'application seront présentés.

CM-16-1361

Comportement thermomécanique et chimique de Cs₂MoO₄ : conséquences dans les scénarii d'accident d'un réacteur à neutrons rapides

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1361

G. Wallez ¹, P.E. Raison ², A.L. Smith ².

¹UPMC-Chimie ParisTech - Paris (France), ²European Commission, Joint Research Centre, Institute for Transuranium Elements - Karlsruhe (Allemagne).

Cs et Mo comptent parmi les produits de fission les plus abondants de ²³⁵U. Dans le combustible d'un réacteur à neutrons rapides (RNR) dont le cœur atteint 2000 °C, leurs oxydes respectifs, Cs₂O et MoO₃ s'évaporent vers la zone périphérique (~ 700 °C) et forment Cs₂MoO₄, seul molybdate de césium solide à cette température. Lorsque le taux de combustion devient élevé, un film de 0,2 mm se développe à la surface du combustible. Il pose alors les problèmes cruciaux de son comportement thermomécanique et de sa réactivité avec le sodium refroidisseur en cas de rupture de gaine. Jusqu'ici, seules la forme orthorhombique *Pnma* ambiante (*o*) de Cs₂MoO₄ et sa dilatométrie jusqu'à 500 °C étaient connues, par ailleurs, sa stabilité vis-à-vis de Na₂O était inconnue. Issu d'une recommandation de la Commission Européenne, ce programme est le premier à explorer le comportement structural, chimique et dilatométrique de Cs₂MoO₄ à la température de surface d'un RNR.

Une transition à 568 °C mène à une phase hexagonale *P6₃/mmc* (*h*) qui présente un important désordre des tétraèdres MoO₄, dont les rangées [O-Mo-O₃-Cs-] s'orientent aléatoirement selon *c* ou $-c$ et dont l'oxygène apical se délocalise circulairement. La faiblesse de la réticulation selon l'axe *c* lui donne un caractère bidimensionnel et des facteurs d'agitation thermique très élevés ($4 < B < 11 \text{ \AA}^2$). L'évolution thermique des paramètres de maille suivie par diffraction X jusqu'à 900 °C révèle en conséquence une très forte dilatation thermique axiale de $100 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. La dilatation globale de *h*-Cs₂MoO₄ dans le domaine des températures de surface d'un RNR ($70 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) est très supérieure à celle du combustible (U,Pu)O₂ ($10 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) ; par ailleurs, la transition *o-h* s'accompagne d'une variation volumique importante (+1,3 %). En conséquence, la cohésion du film superficiel serait fortement compromise en cas de variations thermiques du combustible.

Les réactions entre Cs₂MoO₄ et Na₂O mènent à la formation de bronzes de molybdène (Cs, Na)_xMoO₃ qui montrent qu'un échange Na-Cs s'opère et laissent prévoir une contamination du

circuit de refroidissement primaire par les radioisotopes ^{135}Cs et ^{137}Cs en cas de contact sodium-combustible.

Ce programme de recherche bénéficie de l'aide de la Chaire Areva-Chimie ParisTech.

CM-16-1373

Autodiffusion de l'oxygène dans l'oxyde mixte (U_{0,55}Pu_{0,45})O₂ polycristallin

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1373

R. Vauchy ¹, A.C. Robisson ¹, P. Bienvenu ¹, I. Roure ¹, F. Hodaj ², P. Garcia ¹.

¹CEA/DEN/DEC Centre d'études nucléaires de Cadarache - 13108 Saint-Paul-Lez-Durance (France), ²SIMaP, CNRS UMR 5266 – UJF/INP-Grenoble - 38402 Saint-Martin-D'hères (France).

Les propriétés de transport atomique dans les oxydes mixtes d'uranium et plutonium ont d'importantes répercussions sur le comportement du combustible nucléaire. La redistribution de l'oxygène est, par exemple, responsable des interactions pastille/gaine et de la redistribution des actinides sous irradiation. De nombreuses propriétés essentielles (e.g. conductivité thermique) sont également intimement liées à la teneur locale en oxygène.

La diffusion dans les oxydes non-stœchiométriques est régie par les concentrations et le comportement des défauts ponctuels. Dans ces systèmes, les caractéristiques de ces défauts sont déterminées par les conditions d'équilibre avec l'activité local d'oxygène qui, dans un système ouvert, peut être contrôlée via la pression partielle d'oxygène (pO_2) de la phase gazeuse. Dans le cas des oxydes d'actinides, l'écart à la stœchiométrie est supportée par le sous-réseau anionique (i.e. d'oxygène) ce qui signifie que l'écart à la stœchiométrie est directement proportionnel à la concentration en défauts majoritaires. Un contrôle fin de la stœchiométrie n'étant pas possible aux compositions proches de O/M = 2,000, maîtriser la pression partielle d'oxygène garantit le maintien de la composition du matériau lors d'une expérience de diffusion.

De nombreuses études de détermination de coefficients d'autodiffusion de l'oxygène ont été menées dans UO₂ mais très peu sur PuO₂. Une infime minorité d'entre elles a été réalisée en contrôlant pO_2 , les autres utilisant l'écart à la stœchiométrie, méthode conduisant à des dispersions importantes. A notre connaissance, aucune étude relative à la mesure de coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans (U_{1-y}Pu_y)O₂ n'est disponible.

Le présent travail contribue à l'identification des mécanismes régissant l'autodiffusion de l'oxygène dans les oxydes mixtes d'uranium et de plutonium. Pour cela, des disques monophasés et denses (U_{0,55}Pu_{0,45})O₂ ont été fabriqués. Suite à un premier équilibrage à deux températures (1073 et 1273 K) sous Ar/H₂ + x ppm H₂¹⁶O, un échange isotopique a été réalisé aux mêmes températures sur les échantillons en infusant Ar/H₂ dans H₂¹⁸O. Des profils de

diffusion ont ensuite été enregistrés par SIMS permettant la détermination des coefficients d'autodiffusion de l'oxygène en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène.

Les données expérimentales uniques et fondamentales obtenues dans la présente étude seront présentées et discutées.

CM-16-1387

Elaboration, frittage et caractérisation d'oxydes mixtes $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ pour la réalisation de sondes électrochimiques pour l'oxygène

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1387

M. Gabard ¹, J.C. Prele ¹, N. Clavier ², C. Steil ³, N. Dacheux ², J. Fouletier ³, L. Brissoneau ¹.

¹CEA/DEN/DTN/SMTA/LIPC - St-Paul-Lez-Durance (France), ²ICSM - UMR 5257 CEA/CNRS/UM2/ENSCM - Bagnols / Cèze (France), ³LEPMI - Grenoble (France).

Les réacteurs électronucléaires à neutrons rapides et à caloporteur sodium (RNR-Na) constituent l'un des concepts de quatrième génération les plus prometteurs. Une telle technologie requiert néanmoins un contrôle précis de la teneur en oxygène dans le fluide caloporteur afin de limiter la corrosion des éléments de structure. Pour compléter les systèmes existants et apporter une information spécifique et plus précise, une sonde potentiométrique à oxygène est en cours de développement, en portant une attention particulière au matériau électrolyte dont dépendent essentiellement la robustesse et les performances de la sonde.

Déjà utilisée dès les années 1970, la thorie yttrée apparaît comme un bon candidat en tant qu'électrolyte solide pour le développement de telles sondes. Ses propriétés en conditions d'usage dépendent néanmoins fortement de la microstructure du matériau céramique, et de ses caractéristiques chimiques, notamment concernant la répartition des cations au sein de la structure et la présence d'impuretés.

L'élaboration, la caractérisation et l'étude de la densification d'oxydes mixtes de formule générale $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ a donc été entreprise. Dans un premier temps, la préparation de solutions solides monophasées et homogènes a été étudiée via la précipitation initiale de précurseurs de type oxalate. Leur conversion thermique à différentes températures a par la suite permis d'optimiser les caractéristiques de la poudre d'oxyde finale, dont la surface spécifique et la taille des cristallites. Une attention particulière a par ailleurs été portée à l'influence de la teneur en yttrium sur la morphologie des échantillons obtenus in fine.

Lors d'une seconde étape, la densification des solutions solides $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ a été examinée. Quelle que soit la composition chimique envisagée, les études dilatométriques ont permis de déterminer la température optimale de frittage, voisine de 1600°C. Des analyses

complémentaires par EDS ont par ailleurs montré une homogénéisation de la distribution cationique au cours du traitement thermique tandis que l'analyse des micrographies enregistrées par MEB n'a pas permis de mettre en évidence d'influence significative de la teneur en yttrium sur la microstructure, et en particulier sur la taille des grains.

Enfin, des premières mesures par spectroscopie d'impédance ont permis de vérifier le comportement principalement ionique des échantillons préparés, en bon accord avec les données reportées dans la littérature.

CM-16-1396

Effet de la température sur les propriétés radiatives de matrices thermoplastiques jusqu'à leurs fusions

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1396

V. Le Nader, D. Hakoume, D. Delaunay, B. Rousseau.

Laboratoire de Thermocinétique de Nantes (LTN) - UMR6607, rue Christian Pauc - BP50604, 44306 Nantes cedex 3 - Nantes (France).

Depuis quelques années les matériaux composites à matrices thermoplastiques (polyétheréthercétone: PEEK, polyacrylate: PA, polypropylène: PP) font l'objet d'une utilisation croissante dans divers domaines technologiques. De plus en plus de procédés de mise en forme reposent sur des dispositifs de chauffage infrarouge (jusqu'à $T = 700$ K). La caractérisation des propriétés radiatives des thermoplastiques connaît un intérêt grandissant dans un domaine où l'empirisme est de mise. Dans ce travail nous nous proposons d'étudier le comportement radiatif dans le domaine de l'infrarouge de plusieurs polymères thermoplastiques d'intérêt tels que le PP, le PEEK et le PA. Nous présenterons les méthodes utilisées pour préparer des échantillons de polymères sous forme de lames à face parallèles avec différents taux de cristallinité. Dans le but d'étudier le comportement radiatif de ces échantillons en fonction de la température, un dispositif innovant de caractérisation en température ($\rightarrow 700$ K) couplé à un spectromètre infrarouge a été mis en place. Ce dispositif, permettant la mesure dans le domaine de l'infrarouge de la transmittance et de la réflectance en mode bidirectionnel, sera décrit. A partir des spectres de réflectance et de transmittance obtenus nous exposerons comment les propriétés radiatives intrinsèques à savoir les indices de réfraction complexes peuvent être extraits^{1, 2}. Enfin une grande partie de l'exposé sera consacrée l'analyse des propriétés radiatives intrinsèques des lames de PEEK, PA et PP à face parallèles. La discussion du comportement radiatif de ces trois polymères sera orientée sur l'influence de la température à laquelle sont soumis les polymères thermoplastiques, du taux de cristallinité³ des thermoplastiques et de leur composition chimique. Enfin en nous référant au corps noir, nous dégagerons les conséquences que les propriétés radiatives intrinsèques des thermoplastiques ont sur le comportement radiatif et la mise en forme des matériaux composites tels que le PEEK à renfort de fibre de carbone ou le PP à renfort de fibre de verre.

1. J. R. Howell, R. Siegel and P. Mengüç, Thermal Radiation Heat Transfer, Fifth Edition. (Taylor & Francis Group, United States of America, 2011).

2. S. Y. El-Zaiat, Optik - International Journal for Light and Electron Optics 124 (2), 157-161 (2013).

3. X. Tardif, B. Pignon, N. Boyard, J. W. P. Schmelzer, V. Sobotka, D. Delaunay and C. Schick, *Polymer Testing* (2014).

CM-16-1425

Modélisation de la contamination moléculaire des instruments spatiaux

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1425

D. Faye, P. Guigue.

CNES - Toulouse (France).

L'espace est un environnement hostile pour tous les matériaux dont l'exposition au vide, aux cyclages thermiques ou aux rayonnements peut entraîner des dégradations irréversibles. Les concepteurs d'instruments et de véhicules spatiaux doivent donc considérer, très tôt dans le développement d'un projet, les effets néfastes de cet environnement et en particulier le dégazage des matériaux polymères. En effet, les espèces chimiques libérées peuvent contaminer les surfaces sensibles (optiques, contrôle thermique, panneaux solaires...)

Afin de maintenir les performances d'un satellite en orbite, la prévention des risques de dégradation passe par le contrôle de la contamination : sélection sévère des matériaux, identification des surfaces fonctionnelles, intégration en salle propre et aussi prétraitements thermiques pour certains équipements critiques définis grâce à des calculs prédictifs.

Pour ce faire, il a été développé un modèle géométrique (code éléments finis) et physique (COMOVA) qui tient compte des paramètres cinétiques de dégazage et de réémission des matériaux, du transport et de la fixation des espèces dégazées. Ces différentes grandeurs sont définies par un protocole expérimental.

Une maquette d'une taille représentative d'un instrument embarqué sur satellite et de géométrie évolutive a été conçue pour valider les modélisations. Elle est constituée d'une plaque émettrice intégrant le matériau polymère à étudier et de plusieurs cavités régulées thermiquement. L'évolution des dépôts de contaminants est suivie à l'aide de plusieurs microbalances à quartz.

Après une introduction sur le comportement des matériaux polymères en environnement spatial, la méthodologie des études de cinétiques de dégazage sera abordée. A partir de la comparaison de résultats expérimentaux et des cartographies de dépôt théoriques, la validation de la modélisation et ses limites seront discutées

CM-16-1434

Analyse Thermique Différentielle sous haute pression : caractérisation in-situ de transitions de phases en conditions extrêmes

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1434

C. Goujon ¹, M. Legendre ¹, P. Plaindoux ¹, A. Prat ¹, R. Bruyère ¹, J.L. Garden ¹, Y. Suffren ², C. Darie ¹, I. Gautier-Luneau ¹.

¹Institut NEEL, CNRS/UJF - Grenoble (France), ²Université de Genève - Genève (Suisse).

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) et la Calorimétrie Différentielle à Balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC) sont des méthodes de mesure « in-situ » qui consistent à suivre les changements enthalpiques que subissent un échantillon et un matériau de référence lors d'un chauffage ou d'un refroidissement contrôlé. L'ATD mesure une différence de température et donne accès aux températures de transitions de phase du 1er ordre. La DSC, plus sensible, permet de caractériser les transitions du 2nd ordre et les transitions vitreuses et de quantifier les données thermodynamiques. Si ces techniques d'analyse thermique à pression ambiante sont aujourd'hui bien connues et largement utilisées en science des matériaux, peu de montages, notamment en milieu solide, ont été développés pour les étendre aux hautes pressions (> 1 GPa) [1-6].

Un nouveau dispositif d'ATD sous haute pression adapté aux enclumes toroïdales de type « Conac » [7,8] et permettant des mesures jusqu'à 6 GPa et 1500°C a récemment été mis au point à l'Institut Néel, Grenoble [9]. Le système réalise une mesure différentielle de la force électromotrice entre 2 thermocouples placés respectivement au contact de l'échantillon et d'une référence, l'ensemble étant disposé dans un joint en calcite, milieu transmetteur de pression. Les caractéristiques de ce nouvel assemblage seront détaillées ainsi que les résultats obtenus sur le point de fusion et les transitions du premier ordre en phase solide de corps purs [9,10]. Les perspectives d'évolution d'un tel dispositif vers un montage de DSC haute pression seront ensuite présentées.

Références :

- [1] G.C. Kennedy and R.C. Newton, in *Solids under Pressure*, McGraw-Hill Book Company, New York, NY (1963) 163-178.
- [2] L.H. Cohen, J.W. Klement, and G.C. Kennedy, *J. Phys. Chem. Solids* 27 (1966) 179-186.
- [3] C. Susse, R. Epain, and B. Vodar, *C.R. Acad. Sci. (Paris)* 258 (1964) 4513-4516.
- [4] L.G. Khvostantsev and V.A. Sidorov, *Phys. Stat. Sol (a)* 82 (1984) 389-398.
- [5] V.A. Sidorov, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2174-2175.
- [6] R.P. Rapp and A. Navrotsky, *PAGEOPH* 141 (1993) 615-629.
- [7] N.A. Nikolaev and M.D. Shalimov, Patent SU1332598, 1990.
- [8] L.G. Khvostantsev, V.N. Slesarev and V.V. Brazhkin, *High Pressure Res.* 24:3 (2004) 371-383
- [9] C. Goujon, M. Legendre, P. Plaindoux, A. Prat, and R. Bruyère, *High Pressure Res.* 31:3 (2011) 375-387.
- [10] Y. Suffren, I. Gautier-Luneau, C. Darie, C. Goujon, M. Legendre, O. Leynaud, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 3526-3532.

AF-16-1501

Équipement innovant pour la caractérisation thermique de matériaux grenus hétérogènes : application aux objets de la mine urbaine

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-1501

A. Seron, P. Galle, N.E. Menad, Y. Menard.

BRGM - Orléans (France).

La caractérisation avancée des matériaux représente, pour de nombreux projets de recherche, une donnée essentielle à la levée de verrous scientifiques. Pour autant, celle-ci butte fréquemment sur le caractère grossier et hétérogène des objets et sur la difficulté à obtenir des échantillons représentatifs. Cette problématique est récurrente dans le domaine de la caractérisation des matériaux issus de la mine urbaine qui sont par nature extrêmement hétérogènes et souvent difficiles à broyer du fait de la présence de polymères, de métaux, ...

Afin de contourner ces difficultés, le BRGM a lancé une étude visant à mettre au point un équipement permettant l'étude du comportement thermique d'échantillons de gros volume ou de grande, voire très grande masse (relativement à la taille des échantillons caractérisable à ce jour par Analyse ThermoGravimétrique (ATG)/ Analyse ThermoDifférentielle (ATD)). Ces travaux ont conduit à la mise au point et au développement d'un équipement original travaillant jusqu'à 1100°C sous atmosphère gazeuse contrôlée. Il permet, entre autres, de caractériser des échantillons de grande taille (jusqu'à des masses de 100g) dans des conditions physico-chimiques spécifiques (température, atmosphères gazeuses,...) en suivant leur comportement thermique en termes de variation de masse et de génération d'espèces gazeuses mais aussi de réaliser une étude des phénomènes thermiques en lien avec leurs processus de décomposition, autant de verrous jusqu'alors impossible à lever pour des échantillons grenus hétérogènes.

L'étude de matériaux modèles a permis de valider le principe de fonctionnement de l'équipement en termes de réponse ATG et ATD mais des échantillons issus de la mine urbaine (Résidus de Broyage Automobile, aimants de petits appareillages, déchets de béton, ..) ont aussi été étudiés mettant ainsi en exergue l'intérêt d'un tel équipement. Un dispositif installé en sortie de l'équipement permet la collecte des condensats liquides et solides dont la quantification et l'analyse donnent accès à des données qui s'avèrent précieuses pour la compréhension des processus réactionnels mis en œuvre. De même l'analyse des gaz en sortie d'équipement complète les données expérimentales et permet consécutivement une meilleure compréhension des phénomènes réactionnels.

Au-delà de ces fonctionnalités, un accessoire mis en place dans l'équipement permet, par ailleurs, de déterminer la température de Curie d'aimants permanents sans préparation préalable.

AF-16-1527

Caractérisation non destructive au choc thermique d'un béton réfractaire à base de chamotte de Kaolin algerien.

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-1527

H. Belhouchet ¹, F. Benali ², M. Hamidouche ³, N. Bouaouadja ², G. Fantozzi ⁴.

¹Laboratoire des Matériaux Non Métalliques, Institut d'optique et de mécanique de précision, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algérie. - M'sila (Algérie),

²Laboratoire des Matériaux Non Métalliques, Institut d'optique et de mécanique de précision, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algérie. - Sétif (Algérie), ³Unité de Recherche Matériaux Emergents, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algérie. - Sétif (Algérie), ⁴Université de Lyon, INSA-Lyon, MATEIS CNRS-UMR 5510, 69621 Villeurbanne, France. - Lyon (France).

Les bétons réfractaires à prise hydraulique sont généralement utilisés dans plusieurs installations à hautes températures, par exemples dans les aciéries, l'industrie cimentaire, la pétrochimie et le nucléaire. Ces matériaux sont soumis à des sollicitations thermomécanique sévères ; à savoir aux chocs thermiques. Le choc thermique induit au cours des premiers instants du remplissage des sollicitations critiques pour la tenue des bétons réfractaires. Dans ce travail, nous avons élaboré un béton réfractaire en utilisant des matières premières locales, puis une étude à la résistance au choc thermique, ainsi que son influence sur l'évolution du module de Young a été entreprise en utilisant la méthode de propagation d'ondes ultra sonore. Des matériaux recyclés (andalousite comme fine et chamotte de kaolin comme agrégats) ont été mélangé à un ciment hydraulique réfractaire (Gorkal40®). Les résultats obtenus montrent une dégradation assez conséquente du module de Young lors de plusieurs essais de choc thermique sévère. La dégradation de la résistance mécanique (de 26,01 MPa jusqu'à 7,40 MPa) après 80 cycles de trempe à l'eau. A partir de ces résultats on peut dire que notre réfractaire a une bonne tenue vis-à-vis la fatigue thermique. D'après plusieurs auteurs notre réfractaire est classé dans la catégorie de très bon réfractaire. L'observation micrographique montre que la rupture s'était effectuée majoritairement par voie inter-granulaire.

CM-16-1561

Comportement de céramiques à base de zircon et d'oxyde d'hafnium en milieu sodium liquide

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1561

F. Macia ¹, M.C. Steil ², J. Fouletier ², V. Ghetta ³, A. Muccioli ⁴, V. Lorentz ⁴, J.L. Courouau ⁴.

¹Univ. Grenoble Alpes, CNRS, LEPMI - Saint Martin D'hères (France), ²Univ. Grenoble Alpes, CNRS, LEPMI - Saint Martin D'hères (France), ³CNRS, LPSC - Grenoble (France), ⁴CEA, DEN, DPC, SCCME, Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse - Gif-Sur-Yvette (France).

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet de Réacteur à Neutrons Rapides à caloporteur sodium, et notamment en soutien au prototype ASTRID, prévu pour une mise en service en 2020. Des systèmes de mesure de l'activité de l'oxygène par pile galvanique à courant nul ont été développés par le passé (Westinghouse, HARWELL-UKAEA, etc.) et, notamment, utilisés sur les boucles d'essais du CEA durant plus de 2 décennies. Ces sondes qui mettaient en œuvre des céramiques de thorine yttrée étaient néanmoins particulièrement fragiles aux chocs thermiques, rendant difficile leur emploi sur réacteur.

Cependant, les céramiques conductrices ioniques ont connu une évolution très significative, en particulier en termes de pureté, de sorte qu'aujourd'hui, d'autres céramiques pourraient être envisagées pour la réalisation de sondes à oxygène en milieu sodium, en remplacement de la thorine yttrée. Des solutions solides à base de zircon et d'oxyde d'hafnium ont été étudiées.

La solution solide $Hf_{1-x}Y_xO_2$ (x entre 0 et 0,10) a été synthétisée par mise en suspension de la poudre HfO_2 (CEZUS - AREVA) dans une solution de nitrate d'yttrium dans l'éthanol. La poudre est calcinée à 800°C et mise en forme sous forme de pastille par pressage uniaxiale suivi de pressage isostatique à 2500 bar. Les échantillons ont été frittés entre 1600°C et 1700°C. Les pastilles obtenues ont des densités supérieures à 96 %.

Des tests de compatibilité en sodium ont été effectués. Les échantillons ont été analysés avant et après immersion dans le sodium.

Les différents travaux réalisés ont permis de mettre en évidence les points suivants :

- La microstructure en termes de densité des céramiques, d'homogénéité des matériaux et d'absence de phases secondaires (solubilisation complète des éléments d'addition) est un paramètre essentiel pour la tenue en sodium.
- Les premiers essais de sondes mettant en œuvre la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium sont encourageants du point de vue de la mesure. Cependant, la durée de vie reste un point faible.
- L'étude de la solution solide $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$ a permis de sélectionner deux compositions en termes de stabilité de la phase et de conductivité présentant une bonne tenue en sodium.

CM-16-1642

Etude du dépôt de carbure de silicium par le procédé de densification rapide par caléfaction, pour la réalisation de composites SiC/SiC

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1642

A. Serre ¹, P. David ¹, J. Blein ¹, S. Bonnamy ², F. Audubert ³, Y. Pierre ¹, F. Warmont ⁴, F. Schuster ⁵.

¹CEA - DAM Le Ripault - Monts (France), ²CRMD/CNRS/Université - Orleans (France), ³CEA - DEN, Cadarache - Saint-Paul-Lez-Durance (France), ⁴CRMD/CNRS/Université - Monts (France), ⁵CEA - DEN, Saclay - Gif-Sur-Yvette (France).

Un procédé original de fabrication de matériaux composites a été mis au point au CEA pour fabriquer des composites carbone/carbone. Il présente l'avantage essentiel, par rapport aux autres techniques (Infiltration Chimique en Phase Vapeur, imprégnation de brai/carbonisation), de permettre la réalisation de pièces en quelques jours au lieu de plusieurs mois. Les travaux menés pour l'étude et le développement du procédé, en France et à l'étranger, ont principalement porté sur la réalisation de dépôt de matrice en carbone. Depuis quelques années des études ont également été réalisées au CEA pour transposer le procédé au dépôt de carbure de silicium, pour des applications pour les réacteurs nucléaires à neutrons rapides de 4ème Génération [1]. Celles-ci ont été menées à la fois sur une mini installation à chauffage résistif dont il a fallu optimiser le contrôle, pour le test de différents précurseurs (dépôts sur fils ou barreaux de carbone), et aussi sur une installation de plus grande dimension, avec des pièces chauffées par induction haute fréquence (dépôts dans des structures fibreuses de 6 cm de diamètre). Le methyltrichlorosilane (MTS), précurseur de référence pour l'Infiltration Chimique en Phase Vapeur, a conduit à l'obtention de dépôts en général inhomogènes et contenant des excès de carbone. L'emploi de nouveaux précurseurs (Hexaméthylidisilazane, polycarbosilane (CVD 4000)), ne contenant pas d'élément halogéné, a permis des améliorations de la qualité des dépôts. Pour l'ensemble des précurseurs chimiques testés les cinétiques de dépôt ou densification obtenues ont, comme dans le cas des dépôts de carbone, été extrêmement élevées, avec un gain d'un facteur 10 à 30, par rapport aux procédés classiques. Les densités des matériaux composites SiC/SiC obtenus dépendent fortement des types de structures fibreuses employées et de leurs taux de fibres.

Référence

[1] Study of the silicon carbide matrix elaboration by film boiling process, A. Serre, J. Blein, Y. Pierre, P. David, F. Audubert, E. Bruneton and S. Bonnamy, Ceramic Engineering and Science 33, 9, 2012.

CM-16-1643

Effets des paramètres structuraux et microstructuraux sur la dissolution d'oxydes d'actinides : conséquences sur l'évolution de la surface réactive.

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1643

N. Dacheux, F. Tocino, L. Claparede, D. Horlait, N. Clavier, A. Mesbah, S. Szenknect.

ICSM - UMR 5257 CEA/CNRS/UM2/ENSCM - Site de Marcoule - Bagnols Sur Ceze (France).

Les oxydes d'actinides sont souvent considérés comme des combustibles de référence ou des matrices d'incinération potentielles des actinides mineurs (notamment comme couvertures fertiles) pour plusieurs générations de réacteurs nucléaires. Sur la base d'un retraitement potentiel ou d'un stockage direct, les conséquences, sur leur durabilité chimique, de paramètres structuraux et microstructuraux, inhérents à leur cycle de vie (incluant synthèse, mise en forme et conditions usage) doivent être considérés avec attention.

Cette étude a d'abord porté sur la dissolution d'échantillons de $(M^{IV}, Ln^{III})O_2$ et $(M^{IV}, M^{IV})O_2$ (où $M^{IV} = Th, U, Ce$; $Ln^{III} = La-Yb$), en tant que composés modèles. Elle a d'abord souligné le rôle important de paramètres conventionnels comme la température, l'acidité ou la nature du milieu de dissolution. Elle a aussi démontré une nette augmentation de la vitesse de dissolution normalisée liée à l'incorporation d'éléments trivalents au sein de CeO_2 ou de ThO_2 (en raison de la formation simultanée de lacunes en oxygène, lesquelles affaiblissent le réseau cristallin) [1,2] ou à l'hétérogénéité (e.g. distribution cationique à l'échelle micrométrique) pour plusieurs systèmes.

Par ailleurs, une attention particulière a porté sur l'effet des paramètres structuraux (composition chimique, homogénéité, structure cristalline) et microstructuraux (état de cristallisation, taux de densification, porosité, ...). Ces derniers sont notamment apparus importants pour les solides de forte résistance à la dissolution (i.e. ThO_2 , CeO_2 et solutions solides associées) [2,3]. Ainsi, la présence de défauts cristallins affecte la durabilité chimique de manière significative tandis que la taille des cristallites, des grains et le taux de densification demeurent des paramètres de second ordre. Les observations menées par ESEM dans le cadre d'expériences *operando* de la dissolution, ont souligné le rôle capital de tels paramètres, d'identifier les zones préférentielles de dissolution (jonctions triples, joints de grains, puits de

corrosion intragranulaires, hétérogénéité cationique, ...) puis d'en évaluer les nets effets en terme de topologie du matériau et de surface réactive [4].

References

- [1] D. Horlait et al., *Inorg. Chem.*, 51, 3868 (2012).
- [2] S. Szenknect et al., *J. Phys. Chem. C*, 116, 12027 (2012).
- [3] L. Claparede et al., *Inorg. Chem.*, 50, 11702 (2011).
- [4] D. Horlait et al., *J. Mater. Chem. A*, 2, 5193 (2014).

AF-16-1756

CARACTERISATION THERMOMECHANIQUE DES COMPOSITES SIC/SIC

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-1756

N. Sassane ¹, H. Serrar ², A. Benfoughal ².

¹Etudiante Doctorante - Annaba (Algérie), ²Chercheur - Annaba (Algérie).

Les composites thermostrostructuraux à matrice céramique (CMC) sont utilisés dans l'industrie aéronautique et spatiale pour des applications structurales à haute température. Leur emploi est envisagé dans certaines pièces de moteurs d'avions civils comme alternative aux solutions métalliques.

En raison de leurs propriétés de légèreté, de rigidité et de résistance spécifique, les matériaux composites sont utilisés de nos jours dans un nombre croissant d'applications dans des domaines de plus en plus étendus, allant de la recherche aérospatiale aux articles de sport grand public.

Dans cet optique, il est de venu inévitable d'avoir une meilleure connaissance possible de ces matériaux, en terme de microstructure et de propriétés thermomécaniques, afin de pouvoir suivre l'évolution de ces derniers sous l'action des sollicitations mécaniques et thermiques pour identifier les phénomènes d'endommagement, leurs initiation et leurs développement jusqu'à la rupture.

AF-16-1771

Structural Modeling of Water in a Reverse Monte Carlo (RMC) Simulation

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-1771

B. Kerboua.

Université - Tlemcen (Algérie).

Structural Modeling of Water in a Reverse Monte Carlo (RMC) Simulation

Mohammed Kotbi¹, Bachir Kerboua²

¹ corresponding author, Laboratoire de Physique Théorique (LPT), Université de Tlemcen 13000 (Algérie), m_kotbi_dz@yahoo.com

² Département de Mécanique, Université de Tlemcen 13000 (Algérie)

A Reverse Monte Carlo (RMC) [1] simulation based on experimental data, applicable without interaction potential, is used to study structural behavior of pure water at ambient temperature and aqueous electrolyte by a structural modeling.

The method of simulation Reverse Monte Carlo or RMC (3) presents the interest being applicable without specifying interactions (intra and/or intermolecular). It describes a three dimensional system on the atomic level based on the available experimental data and some geometric criteria's. Instead of introducing the interaction potential as in the classical methods (MD, MC), one computes a statistical parameter X^2 representing the difference between the calculated structure function and that are of the experiment. .

Experimental results obtained by the technique of neutron diffusion [2,3] are used. It is first achieved a RMC simulation on pure water [4,5] at ambient temperature, for which all three applied pair distribution functions $g_{ij}(r)$ ($i, j = O, H$) are available and partial distribution ones for the electrolyte aqueous $LiCl-6H_2O$ in its two thermodynamic states: Liquid at 300K and vitreous 120K. Functions of pair distribution calculated by RMC, oxygen - oxygen $g_{OO}(r)$ and center -

center $g_{CC}(r)$ between two molecules, are chosen to observe the temperature effect. These functions show some similar results. One can observe, from a correlation distance $r = 4.4\text{\AA}$ until about 10\AA , that functions $g_{OO}(r)$ (resp. $g_{CC}(r)$) correspondent to water at the ambient temperature, and the vitreous solution oscillate in phase, while no order is observed in the liquid solution.

References

- [1] R. L. Mc Greevy, M.A. Howe and J.D. Wicks, RMCA Version 3, Oct. 1993.
- [2] J.F. Jal, K. Soper, P. Carmona, J. Dupuy, J. Phys. Cond. Matter (3) 551-567, 1991.
- [3] B. Prével, J.F. Jal, J. Dupuy-Philon, A.K. Soper, 1995, J. Chem. Phys., 103, 1986
- [4] M. Habchi, S.M. Mesli, M. Kotbi and H. Xu, Eur. Phys. J. B (2012) 85: 255.
- [5] P. Bopp, G. Jancsó, K. Heinzinger, Phys. Chem. Letters, No 2, Vol. 98(1983).

AF-16-1777

Nanocomposite à matrice aluminium renforcé par nanoTiC préparé par broyage et frittage réactif

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-1777

H. Kurita ¹, N. Samer ², J. Andrieux ², O. Dezellus ², S. Gourdet ³, T. Miyazaki ⁴, O. Martin ⁵, L. Chaffron ¹.

¹CEA, DEN/DANS/DMN/SRMA/LTMEEx - Gif-Sur-Yvette (France), ²Laboratory of multi-materials and interfaces, University of Claude Bernard Lyon 1 - Villeurbanne (France), ³Airbus group innovations - Suresnes (France), ⁴Division Technique, École d'ingénierie, Université de Tohoku - Sendai (Japon), ⁵Mecachrome - Amboise (France).

Le développement de l'industrie aéronautique requiert l'utilisation de nouveaux matériaux métalliques présentant des propriétés spécifiques supérieures aux matériaux existants. Les Composites à Matrice Métallique (CMM) à nano-renforts sont particulièrement intéressants car les nano-renforts leur donnent une excellente usinabilité. Par contre, l'utilisation de nanoparticules dans l'industrie est problématique à cause des contraintes de sécurité liées à leur taille. Nous avons choisi le système aluminium/carbone/titane dans lequel nous avons montré la possibilité de générer des nanoparticules de carbure de titane par réaction au cours d'un frittage flash de précurseurs bien choisis. Il a également été montré que la taille des nanoparticules de TiC peut être contrôlée par la durée du traitement thermique. On observe une structure dual constituée d'une matrice d'aluminium et de grains composites, eux-mêmes constitués d'aluminium enrobant les nanoparticules de TiC. Par microscopie électronique en transmission, on observe les nanoparticules de TiC sont distribuées individuellement sans agglomération et que l'interface Al/nano TiC est propre. L'évaluation des propriétés mécaniques montrent une résistance à la traction du composite Al-34vol% nano TiCs supérieure à 600 MPa avec un allongement de 4.2% soit au-delà du critère d'emploi des CMM. Les veines d'Al qui ont été observées sur le faciès de rupture indiquent que l'aluminium pur contribue à l'allongement du composite Al-nano TiC. Ce taux d'allongement atteint 8% pour une teneur en renforts de 27 % volumique.

17

**Procédés de mise
en forme de poudres
et massifs**

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

CI-17-84

Membranes céramiques pour la séparation de l'oxygène

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CI-17-84

P.M. Geffroy ¹, M. Reichmann ², E. Blond ³, N. Richet ⁴, T. Chartier ¹.

¹SPCTS, CNRS - Limoges (France), ²ADEME, SPCTS, CNRS - Limoges (France), ³PRISME - Orléans (France), ⁴Air Liquide - Jouy-En-Josas (France).

Les membranes céramiques pour la séparation de l'oxygène suscitent aujourd'hui un intérêt croissant en raison de leurs applications potentielles pour la production de Syngas (fig.1), ou encore pour le procédé d'oxycombustion. La conduction mixte (ionique et électronique) 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.

Les études menées au laboratoire commun SPCTS-Air Liquide permettent de mieux cerner la nature des mécanismes limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane à l'aide d'un dispositif de caractérisation original [1,2]. Ces travaux montrent clairement que le flux d'oxygène est souvent limité par les cinétiques d'échange avec l'oxygène à la surface de la membrane et non par les mécanismes de diffusion en volume de l'oxygène à travers la membrane. Ces travaux permettent également d'établir des relations entre microstructure et performances du matériau. Il est alors possible d'augmenter de plusieurs ordres de grandeur les cinétiques d'échange à la surface de la membrane et donc le flux d'oxygène en modifiant uniquement la microstructure du matériau de membrane.

La meilleure compréhension des mécanismes limitant le flux d'oxygène à travers la membrane conduit à une nouvelle définition du problème lié au choix des matériaux et de l'architecture de membrane.

[1] P.-M. Geffroy, A. Vivet, J. Fouletier, C. Steil, E. Blond, N. Richet, P. Del Gallo, T. Chartier, J. Electrochem. Soc., 160 (1) (2013) F1-F9.

[2] P.-M. Geffroy, A. Vivet, J. Fouletier, N. Richet, P. Del Gallo, T. Chartier, J. Electrochem. Soc., 158 (8) (2011) 1-9.

CM-17-98

Spinelle MgAl₂O₄ transparent obtenu par SPS

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-98

G. Bonnefont ¹, N. Brach ¹, G. Fantozzi ¹, V. Garnier ¹, M. Ariane ², F. Bernard ², S. Le Gallet ², L. Minier ², G. Servin ³, F. Barthelemy ⁴.

¹Mateis - INSA de Lyon - Villeurbanne (France), ²Université de Bourgogne - Dijon (France), ³Sceram - Champagne Au Mont D'or (France), ⁴DGA - Bourges (France).

Le spinelle MgAl₂O₄ est considéré comme l'une des céramiques les plus prometteuses pour l'élaboration de matériaux transparents. Il présente des qualités optiques remarquables, une grande dureté pour une faible densité, ainsi qu'un coût d'élaboration maîtrisé. Les applications sont relativement variées : vitrages blindés, verres de montres, lentilles de lasers de puissance...

Cependant, la transparence du spinelle ne s'acquiert pas sans difficultés. Celle-ci nécessite un contrôle minutieux de la microstructure et requiert une densification du matériau proche de sa densité théorique (>99.9%). Pour ce faire, des procédés de frittage sous contrainte sont utilisés, de type HP / HIP (Hot Pressing et Hot Isostatic Pressing). Des premiers essais de frittage SPS (Spark Plasma Sintering) ont également montré des résultats intéressants sur des disques de petites dimensions (jusqu'à Ø=30mm et e=1.5mm).

L'intérêt d'utiliser la technique SPS plutôt que HP / HIP est en premier lieu d'ordre économique (coût et productivité). On note aussi un gain potentiel en propriétés mécaniques par un grossissement de grains plus limité. Mais des problèmes liés à ce mode de frittage compliquent l'obtention de la transparence : forts gradients de température et de contrainte au cours de la densification, contamination du spinelle par le carbone de l'outillage, coloration des échantillons...

L'objet du travail présenté consiste en l'élaboration de disques de spinelle par SPS de dimensions supérieures à ce qui se fait actuellement (soit jusqu'à Ø=80mm et e=7mm) dans le but de valider ou non l'application de ce procédé pour la réalisation de pièces destinées à la protection balistique.

Une attention particulière sera portée à la préservation d'une microstructure fine du matériau (<1µm) en vue d'accéder à des niveaux de dureté supérieurs. Un cycle SPS adapté au spinelle sera donc présenté ainsi que les conséquences sur la transparence des problèmes inhérents à la technique (gradients thermiques, coloration...).

Les principales pertes en transparence s'expliquent par une absorbance élevée (teinte grisâtre et/ou jaunâtre des échantillons), le problème de contamination du spinelle par le carbone sera discuté. Deux solutions ont donc été étudiées : l'application de barrières de diffusion et le dopage au fluorure de lithium. Ce dernier point soulève à lui seul de nombreuses problématiques quant à son action, son mode d'introduction et son impact sur la transparence et la microstructure du matériau.

AF-17-103

Fabrication directe par laser de composite à matrice titane

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-103

S. Pouzet ¹, P. Peyre ¹, O. Castelnau ¹, C. Gorny ¹, C. Colin ².

¹Laboratoire PIMM-UMR 8006- Arts&Métiers Paritech - Paris (France), ²Centre des Matériaux - CNRS UMR 7633 MINES-ParisTech - Evry (France).

Les composites à matrice titane (CMTi) sont des matériaux attractifs pour des applications aéronautiques, en raison de leurs propriétés mécaniques à haute température, couplé à leur faible densité. La difficulté d'usiner ces matériaux rend le procédé de fabrication directe par laser (FDL) intéressant pour la fabrication de pièces complexes en trois dimensions.

Cette étude part initialement de deux poudres aux granulométries différentes, le TA6V et le B4C. La projection de ces deux poudres entraîne la création d'un matériau composite formé in-situ de renfort TiB et TiC dans une matrice de TA6V.

Des murs ont été fabriqués pour optimiser la paramétrie et les différents procédés de préparation de poudre afin d'obtenir des microstructures homogènes.

L'étude microstructurale a quant à elle été réalisée sur des coupes transversales et longitudinales des murs, par observation optique, électronique et par diffraction des rayons X.

Des essais complémentaires de FDL utilisant un mélange de poudre (Ti-6Al-4V + 3% B4C) avec une granulométrie de l'ordre de 25 à 45 µm a provoqué la dissolution complète des particules de B4C. Lesquelles forment un réseau de renforts complexe distribué de façon homogène dans la matrice. Il a également été montré que l'ajout de particules de TiB et TiC dans le bain liquide de titane a un rôle tensioactif caractérisé par une amélioration de l'état de surface des murs de CMTi.

CI-17-109

Développement et application industrielle du frittage flash de poudres métalliques

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CI-17-109

A. Bonhomme ¹, E. Brisson ², P. Rogeon ², E. Feulvarch ³, P. Calves ⁴.

¹Schneider Electric Partner - Grenoble (France), ²LIMATB UBS - Lorient (France), ³LTDS ENISE - Saint Etienne (France), ⁴CETIM - Saint Etienne (France).

Schneider Electric produit industriellement des matériaux composites à matrice argent, appelés « contacts électriques » en vue de les intégrer dans des produits destinés à couper des courants de forte puissance. Les poudres composites constitutives des contacts électriques sont réalisées par des méthodes classiques de métallurgie de poudres, telles que la granulation ou la mécanosynthèse puis sont ensuite comprimées avant d'être frittées et assemblées sur leurs supports par des méthodes de frittage flash, grâce au passage d'un fort courant à travers les pièces.

Afin d'améliorer la compréhension de ce procédé industriel et de proposer des innovations, Schneider Electric a lancé avec 2 autres partenaires industriels (CETIM, SCT) et 4 universités ou écoles d'ingénieurs (universités de Toulouse, Limoges, Bretagne Sud et l'ENISE), le projet « IMPULSE ». Celui-ci a été financé par l'Agence Nationale de la Recherche et s'est déroulé de 2010 à 2014. Il a pour but de développer un modèle numérique de frittage assemblage en vue d'accélérer le développement de nouveaux outillages et d'innovations.

Dans ce cadre, le consortium a réalisé des essais instrumentés de frittage et de frittage-assemblage par Spark Plasma Sintering (ou courants pulsés) disposant de 12 observables mesurées à haute fréquence : 6 mesures de température placées tout le long de la chaîne conduire, (dont 1 implanté au cœur de la pastille non frittée), 3 différences de potentiel, ainsi que des mesures d'effort, de courant et de déplacement grâce à un extensomètre.

Il a en parallèle développé numériquement et implémenté le modèle de Norton-Green, dans une nouvelle librairie du logiciel Sysweld. Il a ensuite créé un modèle Electro-Thermo-Mécano-Métallurgique (ETMM) en couplage fort pour reproduire un procédé de frittage-assemblage par courants pulsés. Des essais de caractérisation des propriétés physiques et des paramètres de la loi de comportement mécanique ainsi que des mesures de résistances de contact électriques et thermique ont été menés pour compléter la base de données du modèle. Les résultats obtenus grâce à ce modèle ont été enfin validés par comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus sur machine SPS.

Les essais de valorisation industrielle des résultats seront en outre présentés ici.

CM-17-138

Influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés électriques de varistances ZnO à fort champ de seuil

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-138

D. Choron ¹, S. Marinel ², S. Beaudet-Savignat ¹, F. Guillet ¹.

¹CEA DAM, Le Ripault - Monts (France), ²CRISMAT - Caen (France).

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de différents paramètres d'élaboration sur les propriétés électriques de varistances constituées d'oxyde de zinc (ZnO) dopé au Co et au Mn par co-précipitation et calcination. Afin d'obtenir un effet varistance, de l'oxyde de bismuth est ajouté par précipitation et calcination d'un nitrate. Un ajout final d'oxalate de sodium est également réalisé.

Les poudres pressées sont frittées par frittage naturel ou par micro-ondes avec variation des paramètres suivants : ajout ou non du sodium, température et durée du palier, vitesse de montée en température et nature de l'atmosphère (air ou O₂).

Après frittage et usinage des céramiques, des analyses microstructurales, des mesures de densité et de deux paramètres électriques – le champ électrique de seuil, pour lequel le matériau passe d'isolant à conducteur, et le coefficient de non-linéarité, mesurant la rapidité de la transition entre ces deux états – sont effectuées.

Le procédé par chimie douce décrit permet d'obtenir une poudre plus fine présentant une plus grande pureté, une composition plus homogène et une réactivité au frittage plus importante que lors d'une préparation par mélange d'oxydes.

Pour tous les paramètres de synthèse étudiés, l'ajout de Na provoque le décalage de la vitesse maximale de retrait lors du frittage de 720 à 700 °C. Cet ajout permet également d'améliorer la tenue du matériau final aux impulsions électriques répétées.

Les teneurs en Co et Mn, ainsi que les temps de mûrissement en suspension aqueuse lors de la co-précipitation n'ont pas d'influence sur les caractéristiques physico-chimiques des poudres ni sur les microstructures des céramiques frittées à 710 °C. Les compositions chimiques des échantillons correspondent aux compositions désirées. De plus, les temps de mûrissement n'ont pas d'influence sur les paramètres électriques.

En frittage naturel à basse température (710 °C), un palier de 16h est nécessaire pour atteindre une densité supérieure à 90 % de la densité théorique et le champ électrique de seuil présente des valeurs élevées de 3 à 5 kV/mm. L'augmentation de la teneur en Co et en Mn diminue légèrement le champ de seuil, mais n'influe pas sur le coefficient de non-linéarité.

CM-17-152

Influence de la méthode de synthèse sur les propriétés diélectriques de nanocéramiques de Ba_{1-x}Sr_xTiO₃

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-152

S. Dupuis, S. Guillemet-Fritsch, P. Dufour, C. Tenailleau.

CIRIMAT - Toulouse (France).

Dans la course au développement de matériaux destinés à l'électronique, les condensateurs occupent une place primordiale. De nos jours, il devient crucial de préparer des matériaux diélectriques de taille et de masse réduite afin de les incorporer à de nombreux systèmes embarqués toujours plus petits, légers et puissants. Dans cette optique, nous avons préparé des nanocéramiques de titanate de baryum BaTiO₃ présentant des permittivités colossales [1]. Ces propriétés exceptionnelles ont été obtenues en optimisant chaque étape du procédé d'élaboration [2]. Nous avons démontré que l'origine de ces propriétés électriques étaient dues à différents mécanismes de polarisation tels que le hopping, la polarisation interfaciale et l'effet d'électrodes [3].

Afin d'obtenir des valeurs de pertes plus faibles, une partie du baryum a été remplacé par du strontium. Ainsi, en utilisant la même stratégie, des nanoparticules de Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ($0 \leq x \leq 1$) ont pu être synthétisées et densifiées par Spark Plasma Sintering. Afin de démontrer l'importance de la qualité de la poudre sur les propriétés finales des matériaux, nous avons également élaboré, à partir de différents mélanges de poudres de BaTiO₃ et SrTiO₃, des nanocéramiques de type Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ($0 \leq x \leq 1$), par frittage flash réactif. Ainsi, des nanocéramiques à permittivité colossale et faibles pertes diélectriques ($\epsilon' \approx 10^5 - 10^6$ et $\tan \delta \approx 0,05$ à 1 kHz et température ambiante), ont pu être obtenues.

Nous présenterons ici les caractéristiques structurale et microstructurale des nanocéramiques obtenues. Leurs propriétés électriques seront discutées en fonction de la qualité de la poudre.

[1] S. Guillemet-Fritsch, Z. Valdez-Nava, C. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand, J.Y. Chane-Ching. *Adva. Mat.*, 20 (2008) 551-555.

[2] C. Voisin, S. Guillemet, P. Dufour, C. Tenailleau, H. Han and J.C. Nino. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 1-2, 2-12, (2013).

[3] H. Han, C. Voisin, S. Guillemet-Fritsch, P. Dufour, C. Tenailleau, C. Turner and J.C. Nino. J. Appl. Phys., 113, 024102, (2013).

CM-17-180

Suivi in situ du frittage de nanosphères d'oxydes de lanthanides et d'actinides

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-180

G.I. Nkou Bouala ¹, R. Podor ¹, N. Clavier ¹, J. Lechelle ², N. Dacheux ¹.

¹ICSM - Bagnols Sur Cèze (France), ²CEA Cadarache - Saint Paul Lès Durance (France).

Le frittage est un procédé qui permet d'obtenir un matériau cohésif à partir d'un compact pulvérulent sous l'effet d'un traitement thermique à haute température. Il est utilisé dans le cycle du combustible lors de l'élaboration des pastilles à combustibles nucléaires de type UOx et MOx (oxyde mixte U et Pu) utilisées dans les actuels réacteurs à eau pressurisée.

Lors du traitement thermique à haute température, trois étapes sont nécessaires à l'obtention d'un matériau cohésif : la formation de ponts entre les grains, l'élimination de la porosité ouverte puis celle de la porosité fermée.

La première étape du frittage est à l'heure actuelle peu étudiée de manière expérimentale, notamment à cause des difficultés que présente le suivi du frittage d'objets de taille submicrométrique. Les principales informations relatives à l'évolution du matériau durant cette étape ont ainsi été obtenues par modélisation de systèmes constitués généralement de 2 grains sphériques en contact.

Aujourd'hui, l'essor de la Microscopie Electronique à Balayage Environnementale à haute température (MEBE-HT) permet d'observer des échantillons au cours d'un traitement thermique pouvant atteindre 1400°C. Cette étude se propose donc de réaliser les premières observations expérimentales de l'étape initiale du frittage à partir de grains d'oxydes de lanthanides et d'actinides de géométries contrôlées.

Dans un premier temps, la synthèse de poudres d'oxydes de lanthanides (CeO₂) et d'actinides (UO₂ et ThO₂) de morphologie sphérique a été réalisée afin d'étudier des systèmes similaires à ceux modélisés.

Par la suite, le MEBE à haute température a été utilisé comme outil d'investigation pour le suivi in situ de la première étape du frittage. Trois systèmes (figure1) ont alors été étudiés entre 900°C et 1100°C :

En premier lieu, un grain isolé qui permettra de suivre l'évolution du nombre de cristallites (domaines cohérents) dans une microbille puis de déterminer par exploitation des images MEBE l'énergie d'activation nécessaire à la croissance de ces cristallites.

Un système constitué de deux grains en contact qui permettra de suivre l'évolution de la taille du pont, de l'angle de contact entre les grains mais aussi d'identifier les mécanismes qui induisent cette étape du frittage.

Enfin, un système de trois grains en contact qui permettra de suivre, en plus des paramètres précédemment cités, l'élimination du pore présent entre les trois grains.

Cette étude permettra donc de déterminer des données expérimentales fondamentales et inédites, caractéristiques des processus se déroulant durant l'étape initiale du frittage.

CM-17-291

Consolidation et conversion de poudres par Infiltration Chimique en phase Vapeur Réactive

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-291

O. Ledain ¹, S. Jacques ², L. Maillé ¹.

¹Université de Bordeaux, LCTS, UMR 5801 - Pessac (France), ²CNRS, LCTS, UMR 5801 - Pessac (France).

Les voies d'élaboration classiques des composites à matrice céramique renforcés par des fibres longues tissées sont la voie gazeuse (Chemical Vapor Infiltration - CVI) et la voie semi-liquide ou liquide (Polymer Impregnation/Pyrolysis ou Melt Infiltration). La première permet d'obtenir avec des températures modérées des matrices en carbure de grande pureté, cependant les macropores ne sont pas comblés. La deuxième permet une mise en œuvre rapide mais les retraits volumiques des résines précéramiques ou les hautes températures utilisées et la moins bonne pureté finale sont des inconvénients. La voie barbotine permet d'obtenir facilement des composites crus constitués de poudre submicronique agglomérée mais la consolidation finale à cœur par CVI est très difficile en raison de la grande compacité de la poudre.

Dans ce travail, il est proposé pour cette dernière voie d'utiliser une variante à la CVI, appelée RCVI (CVI réactive), pour faciliter la consolidation à cœur de la poudre. En RCVI, le carbure CM est obtenu par réaction entre une poudre contenant le carbone C et le gaz qui apporte l'élément M mais pas l'élément C. La croissance du carbure se fait par consommation des particules de poudre initiales et ralentit avec l'épaisseur de la couche de carbure. Ce ralentissement permet une autorégulation du processus entre la périphérie et le cœur du cru et donc une meilleure homogénéité finale.

Le carbure choisi pour cette étude est TiC obtenu par réaction du mélange gazeux $H_2/TiCl_4$ sur une poudre de C. Le taux de conversion de la poudre de C en TiC par RCVI a été étudié en fonction du temps et de la profondeur dans l'échantillon pour différentes températures à partir d'observations au microscope électronique à balayage en électrons rétrodiffusés. La figure présente ainsi des micrographies d'une poudre ayant subi 40 h de RCVI à 50 μm (a) et 200 μm (b) de profondeur.

AF-17-347

Broyage par voie humide d'une poudre de cobalt dopée avec Cr₃C₂ en tant que liant dans les carbures cémentés

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-347

V.I. Stanciu, V. Vitry, F. Delaunois.

Université de Mons - Mons (Belgique).

Cet article étudie la possibilité de produire par broyage mécanique en milieu liquide une poudre de cobalt dopée avec du carbure de chrome prête à l'utilisation comme liant dans les carbures cémentés. Le rôle des inhibiteurs est la prévention de la croissance exagérée des particules de carbure de tungstène pendant le processus de frittage. Une revue de la littérature conduit à la conclusion que le carbure de chrome est un bon candidat en tant qu'inhibiteur, car il assure le meilleur rapport entre la dureté et la ténacité du carbure fritté.

La mécanosynthèse est une méthode qui permet la production de mélanges de composés insolubles à l'état solide. Le broyage sec engendre une agglomération de la poudre contre les parois de la jarre, ce qui rend le broyage inefficace. Pour éviter cela, le broyage a été réalisé en milieu liquide (dans l'eau distillée).

Diverses quantités (1%, 5%, 10% et 20% en poids) de carbure de chrome (Cr₃C₂) ont été mélangées à du cobalt et le mélange a été broyé dans un broyeur planétaire à billes Fritsch Pulverisette 7 Premium line. Les échantillons obtenus ont été comparés à un lot de cobalt pur, broyé dans les mêmes conditions, servant de référence. Les conditions de broyage suivantes ont été utilisées: rotation des jarres à 600 rpm, séquence de broyage: 5 minutes de broyage puis de 5 minutes de refroidissement, balles de broyage de 10 mm de diamètre et bols de broyage en WC-Co, durée de broyage maximale 24h, ratio billes de broyage/poudre :4 :1. Des échantillons ont été prélevés toutes les deux heures. Ils ont été analysés pour étudier l'évolution de la taille des particules et la dispersion des carbures de chrome dans la matrice de cobalt, en utilisant les méthodes suivantes: microscopie optique, microscopie électronique à balayage (SEM), granulométrie laser et diffraction de rayons X.

Bibliographie sélective

SURANARAYANA C., *Mechanical alloying and milling*, Progress in Materials Science, 46 (2001), pages1-184.

MANNESON, Karin, BORGH, Ida, BORGSTAM, Annika, ÅGREN, J., *Abnormal grain*

growth in cemented carbides — Experiments and simulations, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Volume 29, Issue 4, July 2011, pages 488-494.
SUN, Lan, YANG, Tian'en, JIA, Chengchang, XIONG, Ji, VC, Cr_3C_2 doped ultrafine WC–Co cemented carbides prepared by spark plasma sintering, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Volume 29, Issue 2, March 2011, pages 147-152.

AF-17-372

Elaboration par frittage flash (SPS) d'un composite oxyde/oxyde à base de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-372

R. Billard, A. Allemand, Y. Lepetitcorps.

LCTS - Pessac (France).

Le secteur de l'aéronautique a besoin de matériaux réfractaires et résistants à l'oxydation à de hautes températures comprises entre 1200 et 1700 °C, notamment pour les chambres de combustion, les moteurs à turbines, les protections d'antennes, les nez de fusées et pour servir d'isolant thermique. Le $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (BAS) correspond partiellement à ses critères [1][2].

Le BAS est habituellement synthétisé par les voies classiques de céramiques. Des poudres de BaCO_3 , SiO_2 et Al_2O_3 constituent les précurseurs de départ. La formation du BAS, est réalisée en deux étapes : (1) La poudre de BaCO_3 est mélangée à la poudre de SiO_2 pour former un silicate de baryum à 1150°C pendant 4h. (2) Ce silicate est ensuite mélangé à l'alumine pour former le BAS à 1200°C pendant 6h. Le BAS obtenu est sous la forme hexagonale métastable. La faible réactivité du système conduit à la persistance des produits initiaux ou intermédiaires. L'augmentation des durées et/ou des températures de traitements peuvent être une solution pour achever la réaction de formation du BAS. Cependant la structure hexagonale métastable pourrait se transformer partiellement en monoclinique stable.

Une nouvelle voie plus innovante alliant une autre source alumineuse permet, grâce au frittage par SPS, de réaliser la synthèse du BAS en une seule étape. Cette nouvelle synthèse sera présentée en détail. La technique de SPS se révèle alors efficace pour réduire le temps de traitement, réduire le taux de résidus et densifier le matériau.

Après l'obtention du BAS, il peut être mélangé à un renfort (ici des fibres courtes d'alumine) et traité par SPS pour obtenir un composite. Un brevet a déjà été déposé sur ce procédé [3]. Les premiers essais semblent aussi indiquer que le composite peut être réalisé dans la même étape que la synthèse du BAS.

Des essais de montée rapide à très haute température (2200°C/min jusque 1700°C) ont prouvé que le BAS est capable de maintenir son intégrité pour cette sollicitation extrême.

- [1] K.-T. Lee et P. B. Aswath, « Synthesis of Hexacelsian Barium Aluminosilicate by a Solid-State Process », J. Am. Ceram. Soc., vol. 83, no 12, p. 2907–2912, 2000.
- [2] I. G. Talmy et D. A. Haught, « Celsian-based (BaO·Al₂O₃·SiO₂) ceramics as candidates for radomes », NASA Conf. Publ., 1990, vol. 3097, p. 239-250.
- [3] A. ALLEMAND, Y. LEPETITCORPS et R. BILLARD, « Matériaux composites à matrice aluminosilicate de baryum "BAS" renforcée par des renforts oxydes de métal, et son procédé de préparation », S52383 FR.

AF-17-467

Composites nanotube de carbone-cuivre : poudres, consolidation par SPS, microstructure et propriétés mécaniques

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-467

C. Arnaud ¹, C. Guiderdoni ², G. Chevallier ³, C. Estournès ³, D. Monceau ⁴, D. Mesguich ², A. Weibel ², A. Peigney ², F. Lecouturier ⁵, C. Laurent ².

¹CIRIMAT/LNCMI - Toulouse (France), ²CIRIMAT/UPS - Toulouse (France), ³CIRIMAT/PNF2 - Toulouse (France), ⁴CIRIMAT/INPT - Toulouse (France), ⁵LNCMI - Toulouse (France).

Le cuivre est l'un des métaux les plus largement utilisés pour ses propriétés électriques et thermiques mais sa résistance mécanique peu élevée limite son utilisation dans les applications structurales. Une exigence accrue dans de nombreux domaines tels que l'aéronautique, le spatial, le bâtiment, le transport d'énergie, a permis le développement de matériaux comme les alliages ou les composites. Les nanotubes de carbone (NTC) présentent une haute conductivité électrique et des propriétés mécaniques exceptionnelles et constituent un renfort prometteur (1). Les composites NTC-Cu ont des propriétés tribologiques intéressantes (2, 3).

Des poudres nanocomposites NTC-Cu sont élaborées puis consolidées par frittage flash (spark plasma sintering, SPS). La microstructure des poudres et composites denses est étudiée principalement par microscopie électronique. L'influence de la présence des NTC sur la densification sera discutée. Les résultats sur la microdureté et les propriétés mécaniques en traction seront présentés et comparés à ceux obtenus sur le cuivre pur. Un des paramètres étudiés est le nombre de parois des NTC.

1. S.R. Bakshi, D. Lahiri, A. Agarwal, Carbon nanotube reinforced metal matrix composites – a review. *Int. Mater. Rev.* 55 (2010) 41-64.

2. Ch. Guiderdoni, C. Estournès, A. Peigney, A. Weibel, V. Turq, Ch. Laurent, The preparation of double-walled carbon nanotube/Cu composites by spark plasma sintering, and their hardness and friction properties, *Carbon* 49 (2011) 4535-4543.

3. Ch. Guiderdoni, E. Pavlenko, V. Turq, A. Weibel, P. Puech, C. Estournès, A. Peigney, W. Bacsa, Ch. Laurent, The preparation of Cu-matrix composites containing carbon nanotubes with a different number of walls and their hardness, friction and wear properties, Carbon 58 (2013) 185-197.

CM-17-468

Défauts de frittage: ce que les simulations discrètes peuvent apporter

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-468

Z. Yan ¹, C.L. Martin ¹, O. Guillon ², D. Bouvard ¹.

¹SIMaP Univ. Grenoble Alpes CNRS - Grenoble (France), ²Forschungszentrum Jülich GmbH - Jülich (Allemagne).

Cet exposé présente les progrès récents réalisés sur les simulations discrètes du frittage de poudres. Les simulations basées sur la méthode des éléments discrets (DEM) prennent explicitement en compte les particules et leurs interactions. La méthode offre un outil puissant pour étudier les liens entre la microstructure, à l'échelle des particules, et le comportement au frittage. L'apparition de nouveaux contacts et/ou la disparition d'autres y est naturellement incluse et il est possible de prendre en compte le frittage contraint. Ceci permet de simuler des conditions plus réalistes de frittage par rapport à des méthodes type éléments finis qui opèrent à une échelle plus grande. Dans cette contribution nous présentons des simulations sur l'évolution des défauts de frittage et étudions les conditions qui conduisent un défaut à dégénérer en fissure. Nous montrons qu'il est possible de simuler des composites contenant des inclusions élastiques. Pour ces mélanges, l'effet retardant des inclusions est étudié en fonction de leur fraction volumique, de leur taille et de leur homogénéité.

La DEM est ensuite appliquée au cas concret du frittage d'un condensateur céramique multicouche (MLCC, Figure). Les simulations permettent de comprendre l'origine de la formation des défauts dans la couche métallique (électrode), en relation avec l'empilement à vert de la poudre. Les effets de différents paramètres matériaux (épaisseur des couches, taille des poudres, homogénéité de l'empilement, ajout d'inclusions) sont simulés. L'effet de la vitesse de chauffe est aussi démontré. Les simulations permettent de proposer des voies d'optimisation. Elles sont mises en corrélation avec des observations de tomographie X.

Figure : Microstructure numérique utilisée pour la simulation discrète du frittage d'un multicouche. Multicouche initial (a) et électrode frittée avec discontinuités.

AF-17-472

Observations en radio in-situ et en nanotomographie du frittage de multicouches

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-472

Z. Yan ¹, O. Guillon ², C.L. Martin ¹, D. Bouvard ³.

¹SIMaP Univ. Grenoble Alpes CNRS - Grenoble (France), ²Forschungszentrum Jülich GmbH - Jülich (Allemagne), ³SIMaP Univ. Grenoble Alpes - Grenoble (France).

Les condensateurs multicouches en céramique (MultilayerCeramicCapacitors, MLCCs) sont des composants passifs clés de l'électronique moderne. Les MLCCs sont constitués d'une alternance d'électrodes métalliques et de couches diélectriques de céramique. Un certain nombre de défauts tels que fissures, délaminations et discontinuités, peuvent survenir dans la fabrication des MLCCs ultraminces. La caractérisation de ces défauts et la compréhension de leur formation sont essentielles pour accompagner la diminution progressive de l'épaisseur de ces couches (1 μm) demandée par l'industrie.

Ce travail présente des observations du frittage des MLCCs à l'échelle nanométrique. Le couplage d'un microscope électronique à balayage à un faisceau d'ions focalisé (FIB : Focused Ion Beam) a permis la reconstruction en volume d'échantillons MLCC à vert et frittés ($5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$, Ni/BaTiO₃). Des observations en nanotomographie X (Argon National Laboratory) ont aussi permis des observations avec une résolution spatiale comprise entre 10 et 50 nm. Ces tomographies 3D de la microstructure montrent que les discontinuités de l'électrode finale sont liées à des hétérogénéités initiales dans les couches d'électrodes. La radiographie in-situ aux rayons X pendant le frittage (température de maintien à 1200°C) d'un volume représentatif d'électrode au palladium (+baryum-néodyme-titanate) confirme bien que les discontinuités dans l'électrode proviennent de l'hétérogénéité initiale de la poudre et apparaissent très tôt lors du frittage.

Figure : Observation en radiographie in-situ aux rayons X de l'évolution de la microstructure d'un multicouche lors de son frittage.

CM-17-605

Frittage par micro-ondes de pièces de grandes dimensions de Al₂O₃

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-605

A. Thuault ¹, R. Heuguet ¹, P. Lambert ², S. Saunier ², D. Goeuriot ², S. Marinel ¹.

¹CRISMAT - Caen (France), ²Ecole des Mines - Saint-Etienne (France).

Résumé

L'alumine Al₂O₃, couramment utilisée pour de nombreuses applications thermiques et structurales, est un matériau dont le frittage par micro-ondes a déjà été étudié [1].

Le but de ce travail est d'étudier la possibilité du changement d'échelle du procédé de frittage par micro-ondes. En effet, le frittage par micro-ondes en cavité monomode à 2,45 GHz permet la densification de pièces dont les dimensions à cru ne peuvent excéder 40 mm. Ainsi, afin de procéder au frittage de pièces de dimensions plus importantes (de l'ordre de 70 mm de diamètre), deux procédés ont été considérés :

Le frittage par micro-ondes en cavité monomode à 915 MHz (cavité présentant un volume utile de 9,23 L).

Le frittage par micro-ondes en cavité multimode à 2,45 GHz (cavité présentant un volume utile de 88,75 L).

Il apparaît que ces deux procédés permettent de densifier des pièces de grandes dimensions avec succès [2]. Ainsi, il est possible d'obtenir des pièces densifiées à 99,6%, opalescentes, pour des temps de traitement thermique relativement courts, par exemple de l'ordre de 140 minutes.

Les pièces frittées ont ensuite été caractérisées au niveau microstructural (taille de grains) ainsi qu'au niveau mécanique (dureté). Les particularités liées à chaque procédé seront ainsi exposées (chauffage volumique ou hybride). L'homogénéité de ces propriétés sur l'ensemble des pièces sera vérifiée. En outre, elles seront comparées à celles obtenues pour des pièces frittées en cavité monomode à 2,45 GHz.

Références

- [1] R. Heuguet, S. Marinel, A. Thuault, et A. Badev, « Effects of the Susceptor Dielectric Properties on the Microwave Sintering of Alumina », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no 12, p. 3728–3736, 2013.
- [2] A. Thuault, E. Savary, J. Bazin, et S. Marinel, « Microwave sintering of large size pieces with complex shape », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 214, no 2, p. 470-476, févr. 2014.

AF-17-611

Simulation numérique du frittage par micro-ondes de Al₂O₃ en cavité monomode

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-611

A. Thuault ¹, A. Burr ², D. Bouvard ², R. Heuguet ¹, J. Croquesel ², C.P. Carry ², J.M. Chaix ², S. Marinel ¹.

¹CRISMAT - Caen (France), ²SIMAP - Grenoble (France).

Résumé

L'utilisation courante de l'alumine Al₂O₃ pour de nombreuses applications thermiques et structurales conduit à l'optimisation de ses propriétés mécaniques. Une voie est l'obtention de microstructures fines en utilisant des procédés de frittage assistés par champ comme le frittage par micro-ondes. La simulation numérique de ce procédé a été entreprise en vue de mieux le comprendre et de l'optimiser.

Dans un premier temps, la distribution du champ électrique au sein d'une cavité monomode a été analysée. L'influence de la géométrie de la cavité, notamment la présence de cheminées ainsi que leurs dimensions, a été étudiée [1]. Puis, il a été possible de calculer le champ électrique et la puissance dissipée au sein de l'échantillon en fonction de la position du piston court-circuit pour plusieurs valeurs de permittivité diélectrique. Le couplage de cette simulation électromagnétique avec une analyse thermique a ensuite permis d'estimer la température au sein de l'échantillon.

En outre, l'implémentation d'une loi de comportement visqueuse dans un module d'analyse mécanique a permis d'accéder en chaque instant à la distribution de la densité relative au sein de l'échantillon lors d'un cycle thermique donné.

Enfin, l'influence des propriétés diélectriques et de la conductivité électrique du suscepteur, utilisé pour initier le chauffage par micro-ondes sur le frittage de l'alumine a été étudiée [2].

Références

[1] D. Bouvard, S. Charmond, C.P. Carry, "Finite element modelling of microwave sintering", *Advances in Sintering Science and Technology, Ceramic Transactions, Vol. 209*, pp. 173-180, Wiley (2010)

[2] R. Heuguet, S. Marinel, A. Thuault, et A. Badev, « Effects of the Susceptor Dielectric Properties on the Microwave Sintering of Alumina », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no 12, p. 3728–3736, 2013.

AF-17-631

Elaboration de céramiques de spinelle à haute transparence pour les fenêtres sous fortes contraintes thermomécaniques

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-631

J. Petit, L. Lallemand, S. Lalanne, M.H. Ritti, S. Landais.

Onera - Chatillon (France).

Les céramiques polycristallines transparentes sont généralement présentées comme une alternative aux polymères, aux verres ou aux monocristaux pour les applications extrêmes telles que les fenêtres aérospatiales, les armures, les lasers de puissance,... L'intérêt grandissant pour ces matériaux est dû à leur résistance thermomécanique élevée même à très haute température, leur transparence du visible à l'infrarouge et la possibilité d'en faire des pièces de formes complexes. Néanmoins, obtenir une forte transmission optique requiert un contrôle précis de la composition mais surtout de la microstructure pour limiter toute source de diffusion telles que les inclusions ou les porosités. Toutes les étapes du procédé sont importantes.

Ce travail présente le procédé d'élaboration de ces céramiques depuis la mise en forme des crus par filtration de suspension jusqu'au frittage sous pression isostatique (HIP) en passant par l'étape très importante du séchage de cru pour garantir l'intégrité de la pièce et le frittage naturel pour fermer la porosité. Nous avons obtenus des hublots de 75 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur (voir figure) avec une excellente transmission optique. Des caractérisations seront également présentées.

La prochaine étape sera de réaliser des pièces de forme intègres avec la même qualité. L'obtention de céramiques transparentes avec de l'alumine est également en cours d'étude.

AF-17-650

Technologie SPS appliquée aux composites polymère/métal

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-650

M. Schwertz ¹, S. Lemonnier ¹, E. Barraud ¹, A. Carrado ², M.F. Vallat ³, M. Nardin ³.

¹ISL - Saint-Louis (France), ²IPCMS-CNRS-UdS - Strasbourg (France), ³IS2M-CNRS-UHA - Mulhouse (France).

L'allègement des matériaux métalliques de structure a suscité un intérêt considérable ces dernières années. L'une des solutions envisagées est le recours à des composites polymère/métal. Ces composites combinent en effet les propriétés mécaniques du métal et la faible densité du polymère. L'originalité de cette étude est d'appliquer la voie « métallurgie des poudres (MdP) » pour l'élaboration de tels composites.

Parmi les techniques issues de la MdP, la technologie Spark Plasma Sintering (SPS), combinant l'application d'une pression uniaxiale et d'un chauffage par effet Joule a été retenue. Les principaux avantages de cette méthode, en comparaison avec les procédés conventionnels comme le frittage naturel ou le pressage à chaud, sont les larges gammes de pressions et vitesses de montée en température applicables, permettant un contrôle fin de la microstructure des matériaux frittés. De plus, cette technique a été récemment mise en avant pour son potentiel dans la réalisation d'assemblage de matériaux dissimilaires, et plus particulièrement, pour l'élaboration de systèmes multicouches [1-3].

Le but de cette étude est le développement par frittage SPS de composites polymère/métal, présentant des propriétés mécaniques comparables au métal seul utilisé. L'utilisation de polymères thermostables comme le polyimide (PI) ou le polyétheréthercétone (PEEK), associés avec l'aluminium (Al) a été considérée, les propriétés thermiques et mécaniques de ces polymères étant en accord avec les besoins pour des matériaux de structure. Deux types de composites polymère/métal ont été envisagés puis évalués, i) multicouches, ii) matrice polymère renforcée par des particules métalliques. Une attention particulière a été portée aux caractérisations structurales et mécaniques des interfaces des composites dans le but de mieux comprendre les mécanismes et phénomènes à l'origine de l'adhésion.

[1] M. Omori, in: B. Ilschner, N. Cherradi (Eds.) 3rd International Symposium on Structural and Functional Gradient Materials, Switzerland, 1994, pp. 667-671.

[2] M. Omori, A. Okubo, G.H. Kang, T. Hirai, Preparation and properties of polyimide/Cu functionally graded material, in: S. Ichiro, M. Yoshinari (Eds.) Functionally Graded Materials 1996, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1997, pp. 767-772.

[3] M. Tokita, Advances in Science and Technology, 63 (2010) 322-331.

AF-17-672

Caractérisation du frittage micro-ondes de composites Al₂O₃/ZrO₂ : Influence de la zircone, étude dilatométrique et propriétés mécaniques

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-672

C. Meunier, D. Goeuriot, S. Saunier.

Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne - St Etienne (France).

L'utilisation d'un champ électromagnétique pour le frittage de céramiques permet d'obtenir un gain énergétique intéressant et des temps de traitement beaucoup plus rapides qu'un procédé conventionnel. Il est cependant dépendant des propriétés diélectriques des matériaux. Dans le cas de composites alumine-zircone, la zircone va coupler préférentiellement sous champs micro-ondes, créant ainsi un chauffage interne du matériau [1]. Ceci peut avoir des conséquences sur la microstructure obtenue (plus fine et homogène) et sur les propriétés mécaniques des composites.

L'objectif de cette étude est de vérifier que les mécanismes de renforcement des composites sont similaires en frittage micro-ondes et conventionnel. Pour cela, nous avons travaillé avec différents composites ZTA contenant des teneurs en zircone de 0, 3, 10 et 40%vol., pour lesquels un cycle thermique a été optimisé afin d'obtenir des matériaux denses (taux de densification supérieurs à 96%).

Par une analyse dilatométrique comparative en frittage conventionnel et micro-ondes (à l'aide d'une caméra CCD), nous avons montré l'effet de l'ajout de zircone sur la densification par micro-ondes des composites. Par ailleurs, la mesure des gradients thermiques réalisée à différents stades du frittage a mis en évidence la présence d'un chauffage volumique et le rôle de suscepteur interne de la zircone.

De plus, les propriétés mécaniques des matériaux denses ont été déterminées par les mesures de dureté et de ténacité évaluées par indentation [2]. Les résultats obtenus ont été corrélés avec une étude microstructurale des tailles de grains sur les échantillons denses. L'étude a ainsi montrée l'obtention de valeurs optimales de dureté et de ténacité sur des composites à 10% vol., ainsi qu'un effet de limitation de la taille de grains par la zircone. Ceci met en avant un mécanisme de renforcement de l'alumine par la zircone.

Références.

[1] J.Lasri, P.D. Ramesh, L.Schächter, "Energy conversion during microwave sintering of a multiphase ceramic surrounded by a susceptor", J Am Ceram Soc, 2000, 83, p1465-68.

[2] K.M. Liang, G.Orange, G.Fantozzi, "Evaluation of fracture toughness of ceramics materials", Journal of Materials Science 25, 1990, 207-214.

Etude réalisée dans le cadre du projet ANR Fournace, ANR -11-BS08-014

CM-17-677

Synthèse par frittage flash d'un acier austénitique inoxydable 316L et caractérisation de ses propriétés fonctionnelles

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-677

C. Keller ¹, K. Tabalaiev ¹, G. Marnier ¹, I. Hervas ², J. Noudem ³, E. Hug ⁴, B. Radiguet ⁵, X. Sauvage ⁵.

¹Groupe de Physique des matériaux - Saint-Etienne Du Rouvray (France), ²Laboratoire CRISMAT - Caen (France), ³LUSAC - Cherbourg (France), ⁴CRISMAT - Cherbourg (France), ⁵Université de Rouen - Rouen (France).

Depuis la mise en évidence de la dépendance à la taille de grains des propriétés mécaniques des matériaux métalliques dans les années 1950, la réduction de ce paramètre microstructural constitue une voie d'amélioration du comportement mécanique. Ainsi, l'objectif est aujourd'hui de synthétiser des matériaux métalliques à grains ultrafins de résistance mécanique accrue afin d'alléger les structures et de réduire la consommation en matières premières.

Parmi les techniques de synthèse de ces matériaux à grains ultrafins, le frittage flash (ou SPS) est une voie prometteuse. Cette technique, utilisée pour les matériaux céramiques, permet de consolider des poudres par l'application d'une pression mécanique et d'un courant électrique de haute intensité, le tout à haute température. L'avantage de cette technique réside dans les temps de synthèse généralement inférieurs à la dizaine de minutes, réduisant la croissance des grains au cours du procédé. Pour les matériaux métalliques, cette technique a été utilisée pour synthétiser des alliages à base de fer, d'aluminium ou de nickel [1-3]. Néanmoins, les propriétés fonctionnelles de ces matériaux n'ont pas été systématiquement caractérisées, ne permettant pas de valider la synthèse par SPS pour l'obtention de matériaux métalliques.

L'objectif de ce travail est de synthétiser par SPS des échantillons d'aciers austénitiques inoxydables 316L à grains ultra-fins à l'aide de deux tailles de poudres initiales, l'une micrométrique et la seconde nanométrique. Les caractéristiques microstructurales (porosité, taille de grains, texture cristallographique et proportion de joints de mâcles) ainsi que propriétés mécaniques et les propriétés de corrosion les sont étudiées en fonction des paramètres de synthèse et du diamètre initial de poudre. Ces propriétés fonctionnelles sont ensuite systématiquement comparées à celles obtenues pour un échantillon à taille de grains conventionnelle obtenu par coulée.

Suivant les paramètres de synthèse, le SPS permet d'obtenir des échantillons à grains ultrafins à microstructure homogène et isotrope aux propriétés fonctionnelles améliorées validant ainsi cette méthode pour la synthèse de matériaux métalliques.

[1] G. Dirras, *et. al.* Mat. Sci. Eng. A526 (2009) 201

[2] HW. Ni *et. al.* J. Iron and Steel Res. Int. 15 (2008) 73

[3] S. Libardi *et. al.* , La metallurgia italiana, (2009)

AF-17-694

Plateforme technologique de synthèse de nanomatériaux par procédés hybrides laser et plasma

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-694

A. Quinsac, Y. Leconte, D. Porterat, O. Sublemontier, A. Habert, N. Herlin, C. Reynaud, F. Schuster.

CEA - Gif Sur Yvette (France).

Dans le domaine des nanosciences pour l'énergie, les télécommunications, la défense, les transports, l'environnement ou encore la santé, le besoin de disposer d'outils de production aptes à fournir des quantités de nanomatériaux industriellement représentatives devient crucial. Dans ce cadre, la problématique de la sécurité vis-à-vis des nanoparticules et des procédés qui les fabriquent revêt une importance particulière. Pour ces raisons, le développement de plateformes sécurisées permettant l'élaboration à grande échelle de nanomatériaux à la demande fait l'objet d'un intérêt majeur à travers le monde.

Dans ce contexte, les procédés en phase gaz présentent de nombreux avantages pour la production de nanopoudres à l'échelle pilote : fonctionnement en flux continu, haute pureté, contrôle des caractéristiques des particules (taille, composition, phase cristalline), grande variété de compositions, possibilité de contrôle du procédé en temps réel (diagnostics in situ)... Parmi ces procédés, la synthèse par plasma inductif (ICP) et par pyrolyse laser (PL) permettent de combiner ces avantages.

C'est pourquoi le CEA, en collaboration avec l'Université d'Orléans et la société Cilas, a décidé de monter la plateforme Nanosynthèse, un outil technologique permettant de disposer dans un même réacteur des procédés à haut potentiel ICP et PL pour le développement de matériaux innovants. Tous types de précurseurs peuvent ainsi être utilisés (gaz, liquides, solides) afin de permettre l'élaboration de toutes les classes de matériaux céramiques ou métalliques. Au-delà de la synthèse de nanopoudres, des systèmes cœur-coquilles peuvent également être obtenus (synthèse directe, enrobage, traitement de surface). Des traitements de sphéroïdisation ou de purification peuvent également être envisagés.

La sécurité vis-à-vis des nanoparticules sera traitée selon deux approches : d'une part via la conception des procédés en eux-mêmes impliquant un maximum d'intégration (nanosafe-by-design), d'autre part par la mise en place de procédures adaptées et d'un environnement de travail assurant à la fois l'absence d'exposition des opérateurs et l'impossibilité de dissémination dans l'environnement en cas de relargage accidentel de nanoparticules (filtration, équipements individuels, contrôle de l'atmosphère en temps réel).

Les équipements de la plateforme ont été financés par le FEDER, la région Centre, le conseil

général du Loiret, la ville et l'agglomération d'Orléans et le CEA.

AF-17-730

Procédé d'agglomération et de recyclage en compactés de poudres de bauxites

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-730

O. Desplat, E. Serris, P. Grosseau.

Ecole nationale supérieure des mines de Saint Etienne - Saint Etienne (France).

La bauxite, minerai utilisé dans le monde par les industries d'isolation, les industries chimiques ou encore pour la fabrication de carbonate de calcium pour les ciments techniques, est essentiellement utilisée sous forme de bloc. On assiste depuis quelques années, à une raréfaction de cette matière première sous cette forme et sa manipulation conduit souvent à des déchets sous forme de poussières. L'objectif de ces travaux est de créer une nouvelle filière de recyclage de fines particules minérales pour pouvoir réutiliser cette matière première en remplacement de ressources naturelles qui s'épuisent.

Ces produits sont mis en forme sous forme de bloc par compression directe. La bauxite est mélangée à du ciment et de l'eau puis introduite dans une matrice pour ensuite subir un cycle de compression. Le bloc obtenu est ensuite stocké dans des conditions bien définies pour obtenir une hydratation du ciment maîtrisée. Le bloc ainsi obtenu doit répondre à des spécifications bien précises en termes de densité, de porosité et de résistance mécanique.

L'outil principal utilisé pour caractériser les blocs est la micro tomographie par rayons X, qui est non destructive et permet d'observer au cœur même du bloc le comportement des grains et l'homogénéité en densité dans tout le volume. Les propriétés importantes des blocs telles que la porosité ou la distribution de taille des pores sont alors caractérisées grâce à l'analyse d'image des clichés de tomographie et la porosimétrie à intrusion de mercure. Cette étude de l'évolution des paramètres texturaux des blocs de bauxite doit permettre de comprendre et d'appréhender les phénomènes se déroulant pendant l'étape de compression. Il en suivra une optimisation des paramètres de compression et de mélange pour obtenir des blocs possédant les propriétés souhaitées.

CM-17-735

Propriétés mécaniques, thermiques et électriques de composites à matrice SiC nanostructurée renforcée par des nanotubes de carbone

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-735

B. Lanfant ¹, Y. Leconte ¹, G. Bonnefont ², V. Garnier ², S. Le Gallet ², M. Pinault ¹, Y. Jorand ², M. Mayne-Lhermite ¹, N. Herlin ¹, F. Bernard ², G. Fantozzi ².

¹CEA - Gif Sur Yvette (France), ²INSA - Lyon (France).

Le carbure de silicium, 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 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 mécaniques, thermiques et électriques 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. Différentes nuances d'échantillons ont été préparées, différents notamment par le taux de renfort en nanotubes (0 à 5%_m).

Après avoir discuté des relations entre les paramètres SPS et la composition des crues vis-à-vis de la densification et du grossissement des grains, nous présenterons les propriétés mécaniques (dureté, ténacité) de la matrice et des composites, ainsi que l'influence de la présence des nanotubes sur les propriétés thermiques et électriques. Pendant le frittage, un comportement singulier est observé en comparant des échantillons contenant des nanotubes à des échantillons identiques où les nanotubes ont été remplacés par une masse équivalente de

carbone libre. Du point de vue propriétés, si les nanotubes modifient profondément la résistivité électrique et le comportement mécanique du matériau lors de l'indentation, leur influence sur la conductivité thermique reste modérée.

CM-17-740

L'assemblage par la technologie FAST : une solution à développer

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-740

F. Naimi ¹, M. Ariane ¹, L. Minier ¹, J.C. Niepce ², F. Bernard ¹.

¹LICB - Welience - Dijon, ²LICB - Dijon.

La technologie FAST (Field Assisted Sintering Technology) est essentiellement connue sous l'appellation SPS (Spark Plasma Sintering). L'idée de consolider des matériaux métalliques par des procédés de décharges électriques a été proposée dans les années 30. Ce procédé est similaire aux méthodes conventionnelles de pressage à chaud puisque les poudres sont soumises tout au long du frittage à une charge uniaxiale. En revanche, au lieu d'utiliser une source externe de chaleur, le chauffage est assuré par le passage d'un courant de forte intensité à travers les pistons et la matrice en graphite, voire à travers l'échantillon dans le cas de matériaux conducteurs. Cependant, sans qu'il soit aujourd'hui clairement expliqué, l'avantage essentiel du procédé FAST réside dans des temps de frittage très courts, quelques secondes à quelques minutes. Il est communément signalé, par ailleurs, des températures de frittage plus basses. Le procédé FAST autorise ainsi la possibilité de fabriquer des matériaux présentant des performances exceptionnelles comme celles associées (i) à l'élaboration de nanomatériaux denses par une limitation de la croissance des grains (ii) à la fabrication de pièces à gradients de toutes sortes et (iii) à la possibilité de réaliser des assemblages sans apport de matière.

Cette potentialité qu'est l'assemblage sans apport de matière révèle deux aptitudes :

- d'une part, elle permet d'assembler ; elle peut donc être une alternative, dans certaines circonstances, à toutes les autres méthodes d'assemblage,

- d'autre part, elle peut être une solution alternative au frittage, en une seule passe, de certaines pièces.

Ces travaux sont consacrés à cette problématique en se limitant volontairement aux cas de métaux ou d'alliages métalliques même si, a priori, des assemblages de tous types de matériaux peuvent être envisagés. L'objectif étant de maîtriser les aspects technologiques pour aller vers la réalisation d'assemblages de bonne qualité et de mettre en évidence les paramètres à maîtriser pour conduire à un assemblage, par SPS, performants pour aboutir à des approches novatrices, d'une part, pour réaliser un changement d'échelle lors d'un assemblage bimétallique voire d'aller à la réalisation de formes complexes et, d'autre part, pour

évaluer une autre possibilité offerte par la technologie SPS comme les assemblages bimétalliques coaxiaux sans apport de matière.

AF-17-756

Chauffage par micro-ondes du mélange d'oxydes (Al₂O₃–ZnO)

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-756

N. Peillon, S. Saunier, D. Goeuriot.

Ecole Nationale Supérieure des Mines - Saint-Etienne (France).

Cette étude s'inscrit dans le cadre du frittage de poudres céramiques par chauffage micro-ondes. Cette source de chauffage a pour avantage sa rapidité et sa faible demande énergétique en comparaison des techniques conventionnelles. Le frittage micro-ondes des oxydes simples et de mélanges d'oxydes fait l'objet de travaux actuellement [1, 2]. Ce travail présente un aspect nouveau, par l'étude de la réaction entre deux oxydes réfractaires donnant lieu à la formation d'un composé mixte : ZnAl₂O₄. L'objectif est d'apprécier l'effet du chauffage micro-ondes sur cette réaction.

Un mélange compacté de poudres d'alumine (150nm) et d'oxyde de zinc (220nm) est chauffé à 1350°C dans un four micro-ondes multimode avec suivi dilatométrique sans contact [3]. A titre de comparaison, le même essai est effectué dans un four conventionnel équipé d'un dilatomètre par contact (SETARAM). Deux phénomènes sont observés : un gonflement entre 880°C et 1120°C et à plus haute température un retrait lié à la densification. L'interruption du traitement à 1120°C, permet de mettre en évidence, par diffraction de RX, la phase ZnAl₂O₄ de type spinelle avec disparition des deux précurseurs. La microstructure observée en MEB montre une porosité élevée mais surtout une taille de grains plus faible que ceux initialement introduits. Un effet micro-ondes favorable est mis en évidence par une diminution de la température de réaction environ 40°C. Un gradient de température positif est constaté à 900°C : le centre de la pastille est plus chaud que la périphérie. A 1120°C et 1320°C, les précurseurs ont disparu au profit de ZnAl₂O₄, le gradient est inversé : preuve que cette phase spinelle ne réagit pas avec les micro-ondes.

L'avantage de la source micro-ondes sur la réaction de formation du spinelle est observé, mais cette phase est difficilement densifiable. L'étude en frittage micro-ondes sous pression uniaxiale est en cours, l'objectif est d'obtenir un réarrangement des grains de ZnAl₂O₄ pendant sa formation et peut-être ainsi permettre la densification du matériau.

[1] F. Zuo, S. Saunier, C. Meunier, D. Goeuriot, Scripta Materialia 69(2013) 331-333.

[2] A. Thuault, E. Savary, J. Bazin, S. Marinel, Journal of Materials Processing Technology 214(2014) 470-476.

[3] D. Zymelka, S. Saunier, D. Goeuriot, J. Molimard, Ceramics International 39(2013) 3269-3277.

Etude réalisée dans le cadre du projet ANR Furnace, ANR -11-BS08-014

CM-17-792

Consolidation par Spark Plasma Sintering de polymères à hautes performances : le polyimide et le polyétheréthercétone

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-792

M. Schwertz ¹, S. Lemonnier ¹, E. Barraud ¹, A. Carrado ², M.F. Vallat ³, M. Nardin ³.

¹ISL - Saint-Louis (France), ²IPCMS-CNRS-UdS - Strasbourg (France), ³IS2M-CNRS-UHA - Mulhouse (France).

Parmi les polymères hautes-performances, le polyimide (PI) et le polyétheréthercétone (PEEK) ont été largement étudiés, leur intérêt étant suscité par leur stabilité thermo-oxydative ou encore leurs propriétés mécaniques [1, 2]. Ces polymères sont utilisés en tant que matériaux composites notamment dans l'aéronautique [1, 2]. Cependant, leur mise en forme par les procédés conventionnels d'élaboration des polymères n'est pas aisée car elles nécessitent des hautes températures de traitement, une faible viscosité et une fusion complète du polymère, limitant de surcroît l'ajout des renforts.

Dans cette étude, la voie d'élaboration par métallurgie des poudres (MdP), a été envisagée pour consolider ces polymères car elle permet d'appliquer des fortes pressions au cours de l'élaboration mais également d'introduire des renforts. Le procédé de frittage Spark Plasma Sintering (SPS) a été retenu pour l'intérêt qu'il suscite dans l'élaboration d'une grande variété de matériaux [3]. Bien que peu d'études traitent de l'application du SPS aux polymères, la faisabilité a déjà été rapportée [4]. Cependant, dans ces travaux, de faibles propriétés mécaniques ont été obtenues, attribuées par les auteurs à un manque d'optimisation des paramètres du procédé SPS.

Le but de ces travaux est d'étudier le comportement au frittage SPS de polymères thermostables comme le PI et le PEEK dans le but i) d'obtenir un matériau homogène et dense et ii) d'optimiser les propriétés mécaniques et donc les conditions de frittage.

1) Les outils de frittage ont été dimensionnés par simulation numérique afin d'obtenir une grande homogénéité en température au sein de l'échantillon. Une corrélation avec des mesures de température in situ est proposée.

2) Les effets des paramètres du procédé SPS sur les propriétés mécaniques, physiques et microstructurales du PI ont été étudiés et optimisés suivant un plan d'expériences.

3) Enfin, des corrélations entre les propriétés mécaniques et les évolutions microstructurales du PI et du PEEK, ont permis d'identifier et de comprendre les mécanismes de densification mis en jeu.

[1] D.-J. Liaw, K.-L. Wang, Y.-C. Huang, K.-R. Lee, J.-Y. Lai, C.-S. Ha, *Progress in Polymer Science*, 37 (2012) 907-974.

[2] A.M. Díez-Pascual, M. Naffakh, C. Marco, G. Ellis, M.A. Gómez-Fatou, *Progress in Materials Science*, 57 (2012) 1106-1190.

[3] Z.A. Munir, D.V. Quach, M. Ohyanagi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (2011) 1-19.

[4] M. Omori, *Materials Science and Engineering: A*, 287 (2000) 183-188.

CM-17-798

ETUDE DU FRITTAGE DU TA6V PAR SPARK PLASMA SINTERING (SPS)

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-798

U. Kus ¹, D. Delagnes ², J. Huez ¹, C. Estournès ¹, G. Chevallier ³.

¹CIRIMAT - Toulouse (France), ²ICA - Albi (France), ³CIRIMAT - PNF2/CNRS - Toulouse (France).

Industriellement, les alliages de titane de type TA6V sont généralement mis en forme par matriçage ou compaction isostatique à chaud et leurs comportements thermomécaniques sont bien connus. La présente étude porte sur le développement par frittage flash d'alliages de titane TA6V massifs à microstructures contrôlées et la caractérisation de leurs propriétés mécaniques. Le caractère novateur de l'étude réside dans la complémentarité des analyses des paramètres procédés et des caractérisations des échantillons fabriqués. In fine nous devrions pouvoir évaluer, pour ces alliages, l'apport du procédé SPS en termes de compromis "microstructure, propriétés mécaniques, faisabilité".

En faisant varier les différents paramètres SPS et la nature du matériau des outillages, les conditions de densification de la poudre sont déterminées. D'un premier abord, il apparaît que le TA6V peut être densifié à relativement basse température, et notamment qu'une augmentation de la vitesse de montée en température permet d'abaisser la température de début de frittage. Cependant, du fait du caractère conducteur du matériau, des mesures in-situ révèlent une élévation importante de la température du compact. Il convient de prendre en considération cette différence de température dans l'interprétation des mécanismes de frittage, de la genèse des microstructures et de l'optimisation du procédé.

Ces essais viendront appuyer la réalisation d'un modèle électrothermique et mécanique du frittage de TA6V. Ces simulations seront réalisées afin de maîtriser les distributions des lignes de champs électriques et de température dans la colonne SPS et dans des outillages spécifiques en vue de réaliser des pièces de microstructure contrôlée et à géométrie complexe pour des applications aéronautiques ou dans le domaine de l'énergie.

CM-17-809

Application de la modélisation par éléments finis aux phénomènes électro-thermo-mécaniques du dispositif de frittage Spark Plasma Sintering

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-809

M. Schwertz ¹, A. Katz ¹, E. Sorrel ¹, S. Lemonnier ¹, E. Barraud ¹, F. Kosior ², A. Carrado ³, S. D'astorg ⁴, A. Leriche ⁴, M.F. Vallat ⁵, M. Nardin ⁵.

¹ISL - Saint-Louis (France), ²IJL-CNRS-UL - Nancy (France), ³IPCMS-CNRS-UdS - Strasbourg (France), ⁴LMCPA-CNRS-UVHC - Maubeuge (France), ⁵IS2M-CNRS-UHA - Mulhouse (France).

Parmi les techniques de frittage FAST (Field Assisted Sintering Technique), le procédé Spark Plasma Sintering (SPS) basé sur l'application d'un courant direct pulsé, a été utilisé pour consolider une large gamme de matériaux [1]. Lors d'un essai SPS, le courant passe à travers l'ensemble pistons-matrice et/ou pistons-échantillon, chauffé ainsi par effet Joule. Ce chauffage offre la possibilité d'atteindre des vitesses de montée en température très rapides permettant un contrôle fin de la microstructure des matériaux frittés [2].

Cependant, des propriétés intrinsèques des matériaux à fritter défavorables, des outillages ou encore des paramètres procédés inadaptés peuvent conduire à l'apparition d'une distribution complexe et hétérogène de la température dans le matériau. Ce phénomène se traduit in fine par des inhomogénéités de microstructure et donc des propriétés finales du matériau. Les principaux défis sont i) d'obtenir une homogénéité de la température dans l'échantillon tout au long du frittage, ii) de pouvoir déterminer la température réelle de l'échantillon. Ces différents points peuvent permettre une comparaison des températures de frittage mises en œuvre avec la technologie SPS, avec celles rapportées sur les procédés conventionnels de frittage voire une optimisation du procédé en vue de la production de pièces de plus grandes dimensions.

Dans cette étude, un nouveau modèle numérique de la technologie SPS basé sur les éléments finis (COMSOL® Multiphysics) et prenant en compte les contributions électriques, thermiques et mécaniques du procédé, est présenté. En considérant un matériau modèle conducteur, l'aluminium, les résultats expérimentaux et numériques, sur la distribution de la température, les contraintes mécaniques ou bien encore la densification, seront comparés et discutés dans le but de :

- L'évaluation de la température dans l'échantillon, basée sur des mesures par thermocouple ou pyromètre.
- La compréhension de l'influence des propriétés électriques du matériau sur la distribution de la température.
- La compréhension du comportement mécanique du matériau pulvérulent durant le traitement SPS.
- L'optimisation de la géométrie et des dimensions de l'outillage utilisé avec le SPS, afin de répondre à la problématique de changement d'échelle.

[1] R. Orrù, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cincotti, G. Cao, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 63 (2009) 127-287.

[2] Z.A. Munir, D.V. Quach, M. Ohyanagi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (2011) 1-19.

CM-17-812

Comparaison du comportement de différentes poudres avec la modélisation associée dans la but de simuler l'optimisation des cycles de compaction d'une future presse pour la fabrication des CCAM

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-812

J.P. Bayle ¹, G. Delette ², S. Picart ¹.

¹CEA - Bagnols Sur Cèze (France), ²CEA - Grenoble (France).

Cette étude compare le comportement de différentes poudres utilisées pour la mise en forme de pastilles et notamment les coefficients du modèle de compaction de type Cam-Clay. L'objectif final de la simulation est d'optimiser les cycles de compaction pour l'étude et le développement d'une nouvelle presse destinée à la fabrication de Combustibles Chargés en Actinides Mineurs (CCAM). Cette presse est en cours de développement en partenariat entre le CEA et la société CHAMPALLE. Des expérimentations spécifiques ont été menées afin de caractériser les coefficients élasto-plastiques du modèle. Une méthodologie pour l'identification des 5 principaux coefficients (indice de fluidité, paramètres élastiques et plastiques) a été prise en compte pour les 3 poudres testées. Les trois poudres considérées sont l'alumine (poudre de référence qui servira pour qualifier le point de fonctionnement de la future presse), une poudre d'oxyde de cérium commerciale, et une poudre d'oxyde de cérium à base de sphérules issues du procédé de fabrication WAR et destinées à la fabrication de futurs combustibles limitant les problèmes de contamination et garantissant une bonne coulabilité. Afin d'ajuster la méthode d'identification, les résultats sur l'alumine ont été comparés aux résultats issus de la littérature. Les résultats sur la poudre à base de sphérules sont nouveaux et nécessiteront des études plus approfondies. Les résultats des calculs ont été comparés aux résultats expérimentaux, notamment concernant l'allure des profils des pastilles crues et frittées. Enfin, des investigations supplémentaires seront nécessaires afin d'estimer l'impact du comportement des poudres sur l'optimisation des cycles de mise en forme et de prévoir des pastilles de formes acceptables selon les critères de fabrication.

AF-17-846

Evolution microstructurale de céramiques transparentes Er:YAG dopées LiF frittées par Spark Plasma Sintering

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-846

A. Katz ¹, E. Barraud ¹, S. Lemonnier ¹, S. D'astorg ², A. Leriche ².

¹ISL - Saint-Louis (France), ²LMCPA - Maubeuge (France).

Les céramiques transparentes trouvent des applications dans le domaine des lasers, notamment de haute puissance nécessitant un matériau de très haute qualité optique. Dans ce sens, une densité maximale, une taille de grains contrôlée et un très faible taux de défauts doivent être atteints. Dans les lasers solides de haute puissance, le milieu amplificateur est généralement un monocristal Er:YAG qui, en plus de répondre aux différents critères énoncés, produit une émission dite « eye-safe » à 1,6 μm . La puissance de sortie de ces sources lasers est cependant limitée par un échauffement du cristal. Afin d'améliorer l'efficacité des lasers solides, l'élaboration par voie métallurgie des poudres de céramiques polycristallines présentant des propriétés thermomécaniques améliorées permettrait une utilisation prolongée du laser.

Parmi les techniques de frittage de la métallurgie des poudres, le SPS (Spark Plasma Sintering) a prouvé son efficacité dans l'élaboration d'une grande gamme de matériaux polycristallins denses tout en autorisant un contrôle fin de la microstructure finale. Dans la littérature, l'utilisation du SPS pour l'élaboration de céramiques transparentes YAG est très souvent associée à l'ajout d'une aide au frittage, le LiF (fluorure de lithium) pour améliorer les propriétés optiques du matériau. La capacité d'accélérer la cinétique de densification et de favoriser la croissance de grains mais également la faculté à éliminer la contamination du carbone issue de l'outillage graphite du SPS lui sont attribuées. Néanmoins, les mécanismes d'action du LiF ne sont, à ce jour, pas connus ni définis de manière établie.

Dans cette étude, le frittage par SPS de céramiques transparentes Er:YAG dopées LiF a été étudié. Plus précisément, l'attention s'est portée sur la compréhension du comportement du LiF et de son évolution au cours du traitement thermique. Pour cela, différents taux de LiF ainsi que plusieurs cycles de frittage ont été envisagés. Les caractérisations microstructurales (MEB/EDS) des échantillons obtenus ont notamment permis de mettre en évidence, suivant les conditions d'élaboration, la présence de zones riches en Fluor. Cette observation est à corrélérer avec la présence de phases secondaires pouvant se présenter sous différentes morphologies (fondu, globule, aiguille et cube) et dont les compositions chimiques (fluorure d'yttrium par exemple) sont en cours de détermination par microdiffraction électronique.

CM-17-857

Synthèse par métallurgie des poudres, caractérisation microstructurale et étude des propriétés mécaniques de solutions solides de phases MAX

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-857

V. Gauthier-Brunet, G.P. Bei, W. Yu, C. Tromas, S. Dubois.

Institut PPRIME, CNRS/Université de Poitiers/ENSMA, UPR 3346 - Chasseneuil Du Poitou (France).

Les composés ternaires appelés phases MAX sont des carbures ou nitrures hexagonaux de formule $M_{n+1}AX_n$, où $n=1, 2$ ou 3 , M est un métal de transition, A est un élément des colonnes 13 à 16 du tableau périodique et X est du carbone et/ou de l'azote. Ces matériaux présentent un empilement de couches d'octaèdres M_6X séparées par une couche de l'élément A . Leur structure cristallographique très anisotrope et la nature des liaisons chimiques confèrent à ces composés des propriétés exceptionnelles intermédiaires entre les métaux et les céramiques. Cette étude consistera, dans un premier temps, à élaborer par métallurgie des poudres, des solutions solides de phases MAX à pureté optimisée. Nous nous focaliserons sur l'influence du taux de substitution sur les sites A ($Ti_3(Al_xSn_{(1-x)})C_2$) et X ($Ti_2Al(C_xN_y)$), ainsi que sur l'influence d'une sous-stoechiométrie sur le site X ($Ti_2Al(C_xN_y)$), ceci afin de mesurer la dureté et le module d'élasticité ; l'objectif ultime étant de pouvoir élaborer des solutions solides de composition chimique variable dans le but de moduler leurs propriétés physiques intrinsèques.

La synthèse des solutions solides stoechiométriques $Ti_3(Al_xSn_{(1-x)})C_2$ et sous-stoechiométriques $Ti_2Al(C_xN_y)$ se fait à partir de poudres élémentaires mélangées au Turbula puis compactées par pressage uniaxial à froid. Les compacts, scellés sous vide dans un container pyrex, sont traités par pressage isostatique à chaud. Les caractérisations DRX, MEB, EDXS et WDS confirment la possibilité de synthétiser des solutions solides $Ti_3(Al_xSn_{(1-x)})C_2$ et $Ti_2Al(C_xN_y)$ de grande pureté. La dureté intrinsèque et le module d'élasticité sont mesurés, en fonction du taux de substitution et de lacunes, par nanoindentation. Les solutions solides stoechiométriques $Ti_3(Al_xSn_{(1-x)})C_2$ présentent une dureté intrinsèque et un module d'élasticité compris entre 7 et 11 GPa, et 200 et 260 GPa respectivement. La substitution sur le site A conduit à une diminution de la dureté et du module. Les solutions solides sous-stoechiométriques $Ti_2Al(C_xN_y)$ présentent une dureté et un module d'élasticité compris entre 8 et 11 GPa, et 220 et 280 GPa respectivement. La substitution et la sous-stoechiométrie sur le site X conduisent à des effets antagonistes : la substitution induit un accroissement de la dureté et du module tandis que la sous-stoechiométrie conduit à une détérioration de ces propriétés mécaniques. Les relations entre modifications

microstructurales et propriétés mécaniques sont discutées.

AF-17-871

Elaboration et caractérisation de composites aluminium / nanotubes de carbone obtenus par métallurgie des poudres

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-871

F. Housaer ¹, M. Touzin ¹, F. Béclin ¹, D. Tingaud ², A. Legris ¹.

¹UMET - Université Lille1 - Villeneuve D'ascq (France), ²LSPM - Université Paris 13 - Villetaneuse (France).

La métallurgie des poudres permet d'élaborer des pièces à des températures inférieures à la température de fusion et d'obtenir des composites aux propriétés remarquables. La faible densité de l'aluminium associée à l'excellente résistance mécanique des nanotubes de carbone (NTC) font des composites Al/NTC des matériaux prometteurs pour des applications dans des domaines tels que l'aéronautique ou l'automobile. Cependant, l'obtention de propriétés mécaniques améliorées passe par le contrôle de la microstructure et en particulier des joints de grains. Ainsi, l'absence de porosité et la répartition uniforme des NTC entre les grains sont des conditions nécessaires au renforcement. Un protocole permettant la désagglomération des nanotubes puis leur dispersion au sein d'une poudre d'aluminium a été établi. Son efficacité a été démontrée par microscopie et son impact sur les propriétés mécaniques des matériaux élaborés vérifié. Le frittage des poudres a été effectué par deux méthodes : pressage à chaud et SPS. L'étude approfondie des joints de grains a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres de frittage (temps, température, type de frittage) sur la réactivité du système Al-NTC. Ainsi, un mécanisme de formation des carbures d'aluminium faisant intervenir la cristallisation puis la rupture de la couche d'oxyde en surface des grains d'Al est proposé. Enfin, différents paramètres tels que la teneur en NTC, la présence de carbures aux joints de grains ainsi que la technique de frittage utilisée ont été mis en relation avec l'amélioration de la résistance mécanique de l'Al constatée. Nous montrons ainsi que lorsque les NTC sont désagglomérés et uniformément dispersés aux joints de grains de la matrice métallique, le taux optimal de NTC passe par un maximum qui dépend de la taille moyenne des grains d'Al, c'est-à-dire de la surface de joints de grains disponible.

CM-17-875

Influence du type de céramique silicatée sur les propriétés de matériaux mis en forme par coulage en bande

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-875

N. Houta ¹, G. Lecomte-Nana ², N. Tesseier-Doyen ², C. Peyratout ².

¹GEMH-CEC - Limoges (France), ²GEMH-ENSCI - Limoges (France).

Mots-clés : kaolin, halloysite, illite, coulage en bande, rugosité, microstructure, frittage

Les phyllosilicates constituent une source de matières premières offrant une large plage d'applications, aussi bien dans les matériaux céramiques de grande diffusion (produits de terre cuite, art de la table) que dans les matériaux minéraux céramiques techniques. Le coulage en bande est un procédé par voie liquide permettant de mettre en forme des feuillets céramiques dont l'épaisseur varie entre 25 μm et 1500 μm . Ces feuillets sont très répandus dans le domaine de la micro-électronique, des membranes céramiques de filtration ou encore dans les piles à combustible.

La première partie de cette étude a été consacrée à l'optimisation de la préparation d'une suspension de coulage contenant un mélange de phyllosilicates, un dispersant, un plastifiant et un liant. L'étude du comportement rhéologique a permis de maîtriser la dispersion de la suspension de phyllosilicates. L'étape de broyage a ensuite été optimisée en considérant l'évolution de la répartition granulométrique, la surface spécifique, la conductivité mais aussi de la viscosité.

La seconde partie de cette étude concerne la caractérisation des bandes crues obtenues par coulage en bande. La texturation ainsi que la rugosité de surface des bandes ont été déterminées par microscopie électronique à balayage et microscopie interférométrique. Des essais de flexion biaxiale ont caractérisé la contrainte à la rupture des bandes. La diffraction des rayons X a mis en évidence une orientation préférentielle des cristaux. Un traitement thermique des bandes a été déterminé à partir des analyses dilatométrique, thermogravimétrique et thermodifférentielle. Les propriétés de bandes frittées ont pu être comparées à celles des bandes crues.

AF-17-913

Synthèse et mise en forme par procédé SPS de nanostructures $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ poreuses à haute aire spécifique

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-913

O. Gerber ¹, E. Barraud ¹, S. Lemonnier ¹, B. Pichon ², S. Begin-Colin ².

¹Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis - Saint-Louis (France), ²Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg - Strasbourg (France).

Les céramiques nanostructurées poreuses possédant de grandes aires spécifiques présentent des propriétés très recherchées pour bon nombre d'applications telles que la catalyse, le traitement de l'eau ou l'élaboration d'électrodes de batteries. La mise en forme de tels matériaux à partir de poudres nanostructurées nécessite l'utilisation de techniques avancées permettant de consolider les poudres sans dégrader leurs propriétés et leurs dimensions nanométriques. Le procédé SPS (Spark Plasma Sintering) qui consiste à appliquer simultanément une pression uniaxiale et une forte densité de courant électrique permet de chauffer rapidement le matériau par effet Joule. Cette technique présente l'avantage de consolider le matériau en réduisant les temps et températures de frittage limitant ainsi les transitions de phases et la croissance cristalline des poudres frittées.

Les travaux menés traitent de l'élaboration de massifs poreux de magnétite $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ pour la réalisation d'anode de batteries lithium-ion. Dans un premier temps, des particules nanostructurées, se présentant sous la forme d'agrégats de cristallites de dimensions nanométriques, ont été élaborées par synthèse solvothermale. Ces particules poreuses aux dimensions et morphologies ajustables présentent des aires spécifiques pouvant dépasser 60 m^2/g . L'élaboration de massifs poreux a ensuite été abordée par frittage SPS. Les évolutions de la taille des grains, des phases cristallines en présence, de la porosité et de l'aire spécifique en fonction des paramètres SPS (pression, température, temps de maintien...) ont été mises en évidence par microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X et isotherme d'absorption d'azote. Dans certaines conditions, les massifs ainsi élaborés présentent des taux de porosité supérieurs à 60% et ont des surfaces spécifiques atteignant 40 m^2/g en conservant la structure $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

CM-17-920

Nouvelles céramiques transparentes d'aluminate de baryum synthétisées par cristallisation complète du verre

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-920

M. Boyer, S. Alahraché, F. Fayon, G. Matzen, M. Allix.

CEMHTI - Orléans (France).

Les céramiques polycristallines transparentes constituent une classe émergente de matériaux photoniques qui concurrence la technologie monocristal sur un large domaine d'applications optiques. Ces céramiques offrent de nombreux avantages, notamment de mise en forme et de production à grande échelle, et tolèrent des taux de dopage d'ions actifs plus élevés que les monocristaux. Cependant, jusqu'à présent, seul un nombre limité de ces céramiques polycristallines et transparentes a été rapporté, ces dernières se limitant à des composés cubiques ou nanocristallins.

Nos récents travaux démontrent la possibilité d'obtenir simplement de nouvelles céramiques polycristallines transparentes par cristallisation complète d'un verre de même composition [1,2,3,4]. Ce procédé innovant a notamment permis l'élaboration de BaAl^4O^7 qui possède deux polymorphes orthorhombiques, tous les deux transparents dans les domaines visible et proche infrarouge, avec une distribution de taille de grains de 1 à 5 μm .

Dernièrement, nous avons pu montrer l'existence de céramiques polycristallines transparentes sur un large domaine de composition BaAl_4O_7 - BaAl_2O_4 (jusqu'à 35% de BaAl_2O_4 dans BaAl_4O_7). Bien que biphasés, ces matériaux montrent une transparence supérieure au matériau BaAl_4O_7 seul. Nous décrivons la structure multi-échelle de ces nouvelles céramiques transparentes et notamment les évolutions observées avec l'augmentation de BaAl_2O_4 . Les propriétés de transparence seront alors discutées en fonction de ces résultats et des indices de réfraction. Cette méthode de préparation simple et innovante ouvre de nouvelles perspectives dans l'élaboration de céramiques polycristallines transparentes.

[1] M. Allix, Advanced Mater., 24 5570 (2012)

[2] Brevet n°1161025 décembre 2011

[3] S. Alahraché; Chemistry of Materials 25(20): 4017-4024 (2013).

[4] http://www.cnrs.fr/inc/communication/direct_labos/allix.htm.

AF-17-925

Élaboration d'un composite Aluminium/B₄C par métallurgie des poudres

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-925

H. Queudet ¹, E. Barraud ¹, S. Lemmonier ¹, N. Allain ², E. Gaffet ³.

¹Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis - Saint-Louis (France),

²Laboratoire d'étude des microstructures et de mécanique des matériaux UMR CNRS 7239, Université de Lorraine - Metz (France), ³Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS - Université de Lorraine - Nancy (France).

L'allègement des structures des véhicules est l'une des problématiques actuelles majeures car il permet d'atteindre de meilleures performances, une autonomie plus importante et une consommation plus faible. Ceci est d'autant plus vrai dans le domaine de la défense où la nécessité de se protéger face aux menaces balistiques implique un ajout de masse conséquent. Les alliages d'aluminium sont pour l'instant l'un des meilleurs compromis, mais augmenter leurs performances permettrait de diminuer davantage la masse des structures.

Dans ce contexte, la métallurgie des poudres (MdP) se présente comme une alternative de choix aux procédés de mise en forme traditionnels car elle permet de combiner différents modes de renforcement des propriétés mécaniques. Le broyage à haute énergie permet de nano-structurer et d'écrouir la matrice, tout en permettant aisément l'ajout de renforts céramiques. Le choix s'est porté sur le B₄C, l'une des céramiques les plus dures et les plus légères qui existent. Le frittage a été réalisé en utilisant le procédé SPS, qui grâce à une vitesse de mise en forme plus rapide que les techniques conventionnelles de consolidation de la MdP, permet de contrôler plus finement les caractéristiques microstructurales, et donc les propriétés finales des matériaux élaborés.

Dans un premier temps, l'étude s'est focalisée sur l'évaluation du comportement d'alliage d'aluminium AA7020 au broyage haute énergie et au frittage. Plus particulièrement, les évolutions de l'activation énergétique de la poudre, déterminée par ATD et dilatométrie, et de la micro-dureté des poudres avec le temps de broyage ont été déterminées. Les propriétés mécaniques (compression quasi-statique) des frittés ont été caractérisées en fonction des conditions de broyage et de frittage et ont été corrélées aux observations microstructurales obtenues par microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X. Ceci nous a permis de constater que les propriétés telles que les tailles des cristallites, déterminées par les méthodes de Scherrer et Williamson-Hall, et la température de frittage, évoluaient fortement avec le temps de broyage et tendaient à se stabiliser à partir d'un certain temps, considéré alors comme optimal. Puis, la même approche a été appliquée aux composites AA7020/B₄C

pour lesquels différentes proportions de renforts ont été envisagées afin de déterminer leur mode d'action ainsi que leur contribution à l'augmentation des propriétés mécaniques.

CM-17-950

Étude du frittage du titanate d'aluminium (TiAl₂O₅) et caractérisation des propriétés thermomécaniques.

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-950

D. Ohin ¹, A. Doncieux ², C. Babelot ², A. Guignard ², T. Ota ³, N. Pradeilles ¹, M. Huger ¹, T. Chotard ¹.

¹SPCTS - Limoges (France), ²GEMH - Limoges (France), ³NITECH - Tajimi (Japon).

Bien qu'intrinsèquement faible, la flexibilité (aptitude à la déformation) des céramiques peut être significativement augmentée par des effets de microstructure (taille de grains, volume de microfissures, porosité...). Si en général, la flexibilité des céramiques n'est pas une propriété recherchée, elle reste néanmoins un paramètre essentiel dans l'augmentation de la tenue aux chocs thermiques des céramiques réfractaires comme le titanate d'aluminium (TiAl₂O₅). En effet la maille orthorhombique du titanate d'aluminium (TiAl₂O₅) confère aux grains une dilatation thermique très anisotrope : ($\alpha_a = -3,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = 11,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 21,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et conduit à une microstructure du matériau très endommagée après frittage. Les microfissures diffuses, ainsi créées lors du refroidissement, conduisent, lors d'une sollicitation mécanique, à une relation contrainte-déformation fortement non-linéaire. Il en résulte alors une déformation à la rupture plus élevée.

L'objectif de cette thèse est donc de mieux appréhender l'influence des conditions de frittage de TiAl₂O₅ sur la microstructure et donc sur les propriétés thermomécaniques. Des études récemment menées par Babelot [1] ont permis de mettre en évidence différents comportements mécaniques du titanate d'aluminium liés à la microstructure et aux conditions de frittage naturel du matériau obtenu. Ainsi la flexibilité est favorisée par une microstructure à gros grains présentant de larges microfissures et est obtenue avec une température de frittage élevée, une durée de palier longue ainsi qu'un refroidissement lent.

Parallèlement à la compréhension du frittage naturel, une étude du frittage non-conventionnel par SPS (Spark Plasma Sintering) de la céramique est engagée, l'objectif étant l'obtention d'un matériau dense à petits grains. En effet il est très difficile de dissocier le volume de microfissures du taux de porosité. Afin d'obtenir une céramique flexible, un second traitement thermique classique sera envisagé afin de faire croître la taille des grains. Cette méthode pourrait s'avérer intéressante dans la compréhension des mécanismes de croissance granulaire car elle permet de dissocier la densification du grossissement granulaire.

Référence :

[1] C. Babelot, A. Gignard, M. Huger, C. Gault, T. Chotard, T. Ota, N. Adachi, Preparation and thermomechanical characterisation of aluminium titanate flexible ceramics, J. Mater Sci, vol. 46, (2011), 1211-1219.

AF-17-989

Production de poudres par atomisation : une nouvelle installation pour le développement des matériaux intermétalliques par MdP

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-989

S. Drawin.

ONERA - Châtillon (France).

Les matériaux intermétalliques sont maintenant utilisés pour des applications dans des environnements sévères, tel TiAl dans les turbines de moteurs aéronautiques, des nouvelles approches de conception s'accommodant de leur manque de ductilité et permettant ainsi de tirer parti de leur faible densité et de leurs bonnes propriétés mécaniques. Par ailleurs, la voie métallurgie des poudres (MdP) est en plein développement, avec le développement de nouveaux procédés de compaction : fabrication additive (par laser ou faisceau d'électrons), frittage flash (SPS), moulage par injection (MIM, PIM)... La fabrication de pièces aux dimensions finales proches des cotes souhaitées qu'autorisent ces procédés est leur principal attrait, surtout pour les intermétalliques qui sont difficiles à mettre en forme par des techniques classiques (forgeage...) et à usiner : les opérations d'usinage sont ainsi fortement réduites, ce qui a un aspect économique évident, en diminuant grandement la perte de matière (pour des alliages relativement chers).

L'Onera s'est doté récemment d'un moyen de production de poudres à l'échelle laboratoire (2-8 kg par lot), avec la capacité de fournir plusieurs lots par jour, si besoin. Dans cette tour d'atomisation, un filet de liquide est créé par fusion d'un alliage et est "atomisé" en fines gouttelettes par l'interaction avec un gaz (argon) à forte vitesse. Cette installation a la particularité de comporter deux modules de fusion interchangeable : dans le premier, conventionnel, l'alliage placé dans un creuset céramique est fondu par induction ; il convient par exemple aux superalliages à base de nickel, mais pas aux matériaux réfractaires, de température de fusion supérieure à la température d'utilisation des creusets céramiques, ni aux matériaux à base de métaux réactifs (à l'état solide ou liquide) avec ces creusets, tels le titane, le niobium, le zirconium. Le second module comble cette faille, en utilisant un four sans creuset, dans lequel l'extrémité d'une barre est fondue par induction, générant un filet liquide qui n'est en contact avec aucun élément métallique ou céramique.

Cette communication décrit plus précisément cet équipement, ses capacités, les propriétés des poudres obtenues et la manière dont il va s'insérer dans la stratégie de l'Onera pour le développement d'alliages et des procédés de métallurgie des poudres associés.

CI-17-992

Frittage de matériaux céramiques oxydes (Al₂O₃ et ZnO) par chauffage micro-onde

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CI-17-992

D. Goeuriot ¹, S. Saunier ¹, C. Meunier ¹, P. Lambert ¹, N. Peillon ¹, F. Zuo ¹, S. Marinel ², A. Thault ², R. Heuguet ², A. Badev ², E. Savary ², S. Lay ³, J.M. Chaix ³, C. Carry ³, D. Bouvard ³, J. Croquesel ³.

¹LGF-ENS Mines de St-Etienne - Saint-Etienne (France), ²CRISMAT - Caen (France), ³SiMaP - Grenoble (France).

Le but de ce travail est d'étudier le frittage de matériaux céramiques oxydes (Al₂O₃ et ZnO) par chauffage micro-onde. En effet, ce procédé permet des gains énergétiques notables dus à des temps de traitement thermique plus courts et à des températures de frittage pouvant être moins élevées que celles observées lors d'un chauffage conventionnel. Ainsi, le chauffage micro-onde permet d'envisager l'obtention de matériaux à grains fins, de haute densité, mais aussi avec une bonne homogénéité de microstructure, liée notamment au caractère volumique du chauffage. Lors de ce projet, deux matériaux modèles ont été étudiés: Al₂O₃, qui est un matériau diélectrique notamment utilisé pour des applications structurales et ZnO, qui est matériau semi-conducteur entrant dans la fabrication de varistances, ou dans les peintures et revêtements par exemple.

L'instrumentation de fours micro-ondes et conventionnels avec des caméras a permis de suivre l'évolution du retrait au cours du frittage. Ces essais ont permis la détermination des énergies d'activation et des études cinétiques, mettant en évidence les effets du champ. Une étude complète portant sur le frittage conventionnel de ces matériaux a été menée afin de pouvoir comparer les deux techniques (micro-onde et conventionnelle), tant du point de vue de la dilatométrie que des microstructures (MEB, MET).

L'influence des propriétés diélectrique du suscepteur (en SiC ou ZrO₂) sur le frittage en cavité monomode de Al₂O₃ a été étudiée tout comme la distribution de la densité relative, de la température et de la puissance dissipée au sein de l'échantillon, ceci grâce à la simulation numérique du procédé. En outre, cette simulation numérique a permis de déterminer la configuration expérimentale optimale dans l'optique de fritter des pièces de grandes dimensions en cavité multimode..

L'étude comparative du frittage en champ électrique et en champ magnétique en cavité monomode a montré, pour un cycle thermique fixé, une densité supérieure lors de l'utilisation

de la composante magnétique, en lien probable avec l'apparition d'une pression électromagnétique induite.

Des composites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ont été étudiés. A noter que pièces de Al_2O_3 de grande taille (50 mm après frittage) ont été produites en cavité multimode à 2,45 GHz ainsi qu'en cavité monomode à 915 MHz.

La communication proposée présentera à la fois la stratégie de recherche employée mais aussi les principaux résultats obtenus lors de cette étude collaborative.

CM-17-994

Rôle de l'effet bénéfique de post-traitements SPS et HIP sur les propriétés microstructurales et optiques de céramiques transparentes de YAG dopées au néodyme (YAG:Nd)

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-994

L. Chrétien ¹, A. Maître ¹, R. Boulesteix ¹, C. Sallé ², Y. Reignoux ².

¹Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, Centre Européen de la Céramique, UMR CNRS 7315 - Limoges (France), ²CILAS, Ester Technopôle BP 76923 - Limoges (France).

Les céramiques transparentes se sont développées rapidement depuis le milieu des années 1990, notamment en raison de leurs propriétés optiques intéressantes et de leur potentiel d'application en tant que milieux amplificateurs de lasers de puissance. Les composés élaborés sous la forme de ces céramiques sont essentiellement des phases cristallines de la famille des grenats, comme le grenat d'yttrium et d'aluminium dopé au néodyme (YAG:Nd), ou des sesquioxides ($\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Nd}$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Yb}$, *etc.*). Dans ces systèmes, les ions de terres rares (Nd^{3+} , Yb^{3+} , *etc.*) sont utilisés comme dopants pour leurs propriétés de luminescence.

Le principal challenge reste l'obtention d'une transparence parfaite conditionnée par l'élimination totale des défauts résiduels du matériau fritté tels que la porosité. En effet, il est bien connu que ce type de défauts conduit à une altération de la transparence et du rendement laser par un phénomène de diffusion de la lumière. Il est donc nécessaire de contrôler chaque étape du procédé d'élaboration, de la synthèse des poudres au traitement final de frittage. Également, l'application d'un post-traitement thermique de frittage (*eg.* Hot Isostatic Pressing, HIP) peut, sous certaines conditions, favoriser l'élimination des défauts résiduels après frittage et contribuer à l'obtention d'un matériau parfaitement transparent.

Dans cette étude, l'influence de post-traitements par HIP et SPS (Spark Plasma Sintering) sur les trajectoires de frittage des céramiques de YAG:Nd, a été étudiée. Ce travail montre que le phénomène de séparation entre les joints de grains et les pores, généralement observé au stade final du frittage naturel sous vide (*i.e.* densité relative supérieure à 99%), peut être évité

sous certaines conditions. De plus, les cartes de microstructure obtenues pour ces deux voies de frittage non conventionnel mettent en évidence la possibilité d'obtenir des matériaux parfaitement denses, et donc transparents, dont la microstructure est contrôlée avec une taille de grains très limitée. Ces différentes observations seront discutées sur la base de modèles de densification établis pour ces deux modes de frittage.

Au final, les propriétés optiques (*i.e.* transmittance et rendement laser) des céramiques obtenues via un post-traitement par HIP ou SPS ont été comparées à celles de céramiques élaborées uniquement par frittage naturel sous vide et corrélées à leur microstructure de manière à établir une stratégie d'élaboration optimale.

CM-17-1069

Modélisation Electrique, Thermique et Mécanique du procédé Spark Plasma Sintering

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1069

C. Maniere ¹, G. Chevallier ², K. Afanga ², L. Durand ³, C. Estournes ².

¹CIRIMAT et CEMES - Toulouse (France), ²CIRIMAT - Toulouse (France), ³CEMES - Toulouse (France).

Le procédé SPS est une technologie innovante permettant de densifier une poudre (métallique, céramique, composite etc...) avec des temps de frittage de quelques minutes. L'intérêt de la modélisation Electrique, Thermique et Mécanique (ETM) de ce procédé est de pouvoir anticiper la densification du matériau désiré, de permettre d'expliquer d'éventuelles différences expérimentales dues à des gradients thermiques et/ou électriques. Nous utilisons un modèle ETM par élément finis (MEF) développé sous Comsol Multiphysics. In fine, cette modélisation MEF-ETM doit permettre de développer des outillages adaptés pour élaborer des matériaux de formes complexes de densité, microstructure et propriétés contrôlées. La partie E-T permet de calculer en tout point, de la colonne SPS et notamment de l'outillage, la température qui sert de base à l'activation du phénomène de frittage décrit par la partie mécanique de la modélisation. Dans la présente étude, le modèle E-T a permis de mettre en évidence le rôle prépondérant des résistances thermiques et électriques de contact expliquant les forts gradients thermiques expérimentaux. Les travaux d'Olevsky et Abouaf constituent deux modèles de frittage qui permettent de reproduire avec un bon accord la densification expérimentale ainsi que la taille de grain pour une nano-poudre d'alumine. Enfin nous montrerons que ce modèle permet de réaliser des études d'optimisations des outillages afin d'obtenir des formes complexes homogènes en densité et taille de grains.

CM-17-1117

Mécanismes de frittage par SPS dans une poudre de cuivre sphérique

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1117

R. Collet ¹, S. Le Gallet ¹, F. Naimi ¹, F. Herbst ¹, F. Charlot ², G. Bonnefont ³, G. Fantozzi ³, C. Jean-Marc ⁴, B. Frédéric ¹.

¹CNRS/université de Bourgogne - Dijon (France), ²CMTC/INP Grenoble - Grenoble (France), ³MATEIS/INSA Lyon - Lyon (France), ⁴SIMAP/INP Grenoble - Grenoble (France).

Le procédé Spark Plasma Sintering s'est considérablement développé au cours des dernières années car les rampes de montée en température très élevées associées à l'application d'une charge qu'il met en jeu permettent de fabriquer des matériaux denses à grains fins. En dépit des performances de ce procédé, les phénomènes physiques engagés restent mal compris. La présence du plasma annoncé dans le nom de la technique est une hypothèse souvent contestée, aucun plasma n'ayant jamais été mis en évidence. Des travaux plus récents montrent des échauffements locaux conduisant à la fusion du matériau [1] ou encore un effet Branly [2]. Tous ces travaux tendent à montrer un effet du courant dans la technologie SPS.

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre du projet ANR MF2 (Mécanisme de Frittage Flash dans les matériaux métalliques), vise à préciser ce rôle éventuel du courant au cours du frittage SPS. Elle est menée sur une poudre de cuivre à particules sphériques, micrométriques, quasi-monocristallines et exemptes d'oxydes. La poudre est frittée, avec les mêmes cycles thermiques, par compression unidirectionnelle à chaud (HP) classique (four chauffé par une résistance) et dans un dispositif SPS afin de rechercher l'effet du courant. Une large gamme de température a été couverte pour obtenir différents degrés de densification. La rampe de montée en température est limitée par la presse à chaud classique à 25 °C/min. Les retraits macroscopiques ont été mesurés et comparés; les microstructures des échantillons observées de différentes manières (fractures au MEB, sections polies, EBSD et tomographie 3D par MEB/FIB). L'analyse des fractures a permis d'observer la formation et la croissance des ponts entre les particules, révélés par la rupture ductile du matériau. La tomographie 3D a permis d'analyser la structure interne des particules et notamment de mettre en évidence des zones déformées plastiquement aux joints de grains. Les cartographies EBSD révèlent que les particules plus polycristallines sont davantage déformées. A ce stade de l'étude, il n'y a pas de différences notables entre les échantillons obtenus par SPS et par HP.

1.Song, X., X. Liu, and J. Zhang, Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering. Journal of the American Ceramic Society, 2006. 89(2): p. 494-500.

2.Guyot, P., et al., Does the Branly effect occur in spark plasma sintering? Journal of Physics D: Applied Physics, 2012. 45(9): p. 092001.

CM-17-1132

Stratégie «Bottom-up» et nouveaux procédés de compaction : une nouvelle voie pour l'élaboration de matériaux nanostructurés magnétiques aux propriétés modulables

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1132

N. Ouar ¹, N. Le Roux ¹, F. Schoenstein ¹, S. Mercone ¹, B. Villeroy ², B. Leridon ³, S. Farhat ¹, N. Jouini ¹.

¹Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, CNRS, UPR 3407 - Villetaneuse (France), ²Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est, Equipe de Chimie Métallurgique des Terres Rares, CNRS, UMR 7182 - Thiais (France), ³Laboratoire de Physique et d'Étude des Matériaux, ESPCI-ParisTech, CNRS, UPMC - Paris (France).

De part leurs propriétés magnétiques remarquables [1], l'utilisation de nanofils de Cobalt-Nickel est envisagée dans différents domaines d'application comme par exemple la fabrication d'aimant permanents [2]. Afin d'exploiter le potentiel de ces nanofils, il est nécessaire de mettre en place un nouveau procédé d'élaboration permettant d'assembler ces nanofils tout en mettant en exergue leurs propriétés magnétiques. Ce travail porte sur l'élaboration et l'étude des matériaux magnétiques nanostructurés (à base de nanofils assemblés) obtenus par une stratégie "bottom-up" permettant la modulation du comportement magnétique (doux - à - dur) du matériau final. L'originalité de ce projet est de combiner une méthode de type « chimie douce » pour la synthèse des nanofils à une technique de compaction non conventionnelle (Spark Plasma Sintering) pour leur mise en forme. Le premier objectif de ce travail est de contrôler la morphologie, la taille et l'anisotropie magnétique de nanofils de métaux 3d (base Co) synthétisés en milieu polyol. Le second objectif est d'imposer une organisation de ces nanofils au sein même du matériau massif en consolidant les nanopoudres par un frittage SPS assisté d'un champ magnétique. Les effets conjugués de la pression et du champ magnétique lors du frittage permettent un alignement des nanofils. L'utilisation d'une faible température de frittage permet de préserver le caractère nanométrique des grains et confère au matériau nanostructuré les propriétés magnétiques particulières des nanofils : comportement magnétique dur et haute coercitivité. A l'inverse, une augmentation de la température de frittage provoque des bouleversements microstructuraux qui conduisent à la diminution de la valeur du champ coercitif des matériaux élaborés.

Ce procédé d'élaboration permet d'obtenir des matériaux présentant des propriétés magnétiques modulées par le choix des paramètres de frittage. Ce travail ouvre la voie à la fabrication de nouveaux aimants nanostructurés présentant des performances et une stabilité entre 300K et 400K supérieures à celles des aimants de NdFeB ou SmCo couramment utilisés [3].

[1] D. Ung et al., *Adv. Mater.*, 17, 338 (2005).

[2] T. Maurer et al., *PRB* 80, 064427 (2009)

[3] T. Maurer et al., *Appl. Phys. Lett.* 91, 172501 (2007)

CM-17-1133

Frittage Flash et céramiques fonctionnelles : Interfaces, taille et contraintes

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1133

C. Elissalde¹, R. Berthelot², G. Philippot¹, G. Chevallier³, B. Basly¹, M. Albino¹, R. Epherre³, A. Weibel¹, J. Majimel¹, S. Buffière¹, M. Maglione¹, G. Goglio¹, C. Aymonier¹, S. Mornet³, C. Estournès³.

¹CNRS, ICMCB, UPR 9048 - Pessac (France), ²ICGM - UMR5253- Equipe AIME Université Montpellier II - Montpellier (France), ³CNRS, Institut Carnot Cirimat, Université de Toulouse; UPS, INP - Toulouse (France).

Les nouvelles générations de céramiques pour l'électronique doivent répondre à des critères de plus en plus ambitieux en termes d'intégration et de multifonctionnalités. L'expérience acquise durant ces dernières années, du point de vue du contrôle des interfaces aux différentes échelles, permet d'aborder la conception de céramiques ferroélectriques nanostructurées avec un regard nouveau sur la contribution des interfaces, les effets de taille et de contraintes sur les propriétés. Outre la chimie des matériaux, l'apport du frittage flash dans ce domaine est considérable. La flexibilité des paramètres expérimentaux (rampes thermiques, pression, atmosphère) offre de très larges perspectives du point de vue du contrôle des nano/microstructures. Le SPS peut ainsi être utilisé comme un «outil» pour ajuster les propriétés diélectriques par une maîtrise fine des architectures aux échelles pertinentes. Cette démarche sera illustrée à travers deux exemples:

-l'élaboration de céramiques denses constituées de nanoparticules ferroélectriques de composition $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 < x < 1$) obtenues par un procédé de synthèse en milieux fluides supercritiques¹. Les poudres initiales sont nanométriques (20 nm), pures et bien cristallisées sans post-traitement thermique. Les effets de taille et de contraintes (influence des pressions élevées appliquées lors du frittage flash) sur les caractéristiques structurales, microstructurales et diélectriques seront explicités.

-la conception de composites obtenus à partir de particules coeur@écorce ($BaTiO_3@MgO$) et formés in situ au cours du frittage. Les propriétés thermo-mécaniques des nanoparticules de MgO permettent un réarrangement qui conduit à une distribution uniforme de particules ferroélectriques et diélectriques sub-microniques². Les caractérisations diélectriques montrent clairement les avantages de cette microstructure.

¹ G. Philippot, K. M. Ø. Jensen, M. Christensen, C. Elissalde, M. Maglione, B. Iversen, C. Aymonier, J. Supercritical Fluids 87 111–117, 2014

² R. Berthelot, B. Basly, S. Buffiere, J. Majimel, G. Chevallier, A. Weibel, A. Veillere, L. Etienne, U-C. Chung, G. Goglio, M. Maglione, C. Estournes, S. Mornet and C. Elissalde, *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 683–690

CM-17-1149

Influence de la mise en en forme sur les propriétés microstructurales de céramiques à base de B₄C et frittés par Spark Plasma Sintering

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1149

M. Georges, G. Antou, N. Pradeilles, A. Maître.

SPCTS - Limoges (France).

Le carbure de Bore (B₄C) est un composé reconnu du fait de sa grande dureté (3200 N/mm⁻²), de sa faible densité (2,52) et de sa forte capacité à absorber les neutrons [1-2]. Les principaux domaines d'utilisation concernent les secteurs de fabrication des outils de coupe. Par ailleurs, ces matériaux à base de carbure de bore peuvent être utilisés comme composants de barre de modulation ou de revêtements de cuves des générateurs nucléaires de génération IV.

Le carbure de bore présente une structure complexe faite d'icosaèdres (B₁₁C) reliés entre eux par des chaînes C-B-C [3]. Cette structure permet de nombreuses substitutions entre B et C ce qui entraîne l'obtention d'un large domaine de composition. Par ailleurs, la maîtrise du frittage du carbure de bore reste difficile. Les techniques traditionnelles nécessitent des températures élevées et des temps de frittage longs (4). En effet, la forte énergie de liaison des atomes, entraîne une faible activation du transport de matière lors du traitement de frittage. De manière à obtenir des céramiques à microstructure contrôlée, nous avons choisi de nous intéresser à deux voies d'élaboration.

La première méthode envisagée consiste en l'utilisation du procédé de frittage SPS pour des poudres non prétraitées.

La seconde méthode envisagée, utilise des crus homogènes comme matière première avant le frittage. Ces crus sont élaborés à partir de la voie liquide et notamment par la mise en œuvre de suspensions. Afin de réaliser ces tests, différents solvants ont été utilisés ainsi que des solutions aqueuses. Les paramètres clés seront la concentration en soluté, la nature du solvant, du dispersant, et le temps de stabilité de ces solutions. La mise en forme des crus est opérée par coulage sous pression des suspensions. Les paramètres étudiés seront la densité relative et la pression de coulage. Une étude comparative permettra d'étudier l'influence de la mise en forme sur la microstructure et sur quelques propriétés mécaniques (dureté, module de Young, tenacité,...).

C. Xu *et al.*, Low temperature densification of B₄C ceramics with CaF₂/Y₂O₃ additives, *Int. j. refract. met. hard mater.* 2012;35:311-314
V. I. Ponorev *et al.*, Ordering of carbon atoms in boron carbide structure, *Crystallogr. Rep.*, 2013, Vol 58, No. 3, pp. 422-426
V. Domnich *et al.*, Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, 94[11], 3605-3628
A. K. Suri *et al.*, *Int. Mater. Rev.*, vol 55, 2010, No 1

AF-17-1164

Frittage phase solide du pseudo-alliage Cu-25%Cr

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-1164

A. Papillon ¹, J.M. Missiaen ², J.M. Chaix ², S. Roure ³, H. Schellekens ³.

¹Schneider Electric et SIMaP - Grenoble (France), ²SIMaP - Grenoble (France), ³Schneider Electric - Grenoble (France).

Le pseudo alliage Cu-25pds%Cr est très utilisé en tant que matériau de contact pour la coupure électrique sous vide dans le domaine de la moyenne tension. L'alliance des propriétés de conduction du Cu et des propriétés mécaniques du Cr en font l'un des matériaux les plus performants pour l'application disjoncteur. De nombreuses propriétés sont requises parmi lesquelles la pureté du matériau et sa densité finale jouent un rôle primordial. Le frittage en phase solide permet d'obtenir un matériau avec de très bonnes propriétés électriques en seulement 2 étapes: compression et frittage. Une maîtrise de la densification est alors nécessaire afin d'obtenir des propriétés finales équivalentes à celle obtenues par un procédé plus complexe. Ceci passe par la compréhension des phénomènes d'oxydo-réduction et des mécanismes de densification ayant lieu au cours du frittage. Ce travail décrit la densification d'un tel matériau fritté sous atmosphère réductrice à partir d'une poudre de Cu dendritique et de Cr de forme sphéroïdale. Il s'intéresse d'abord aux phénomènes d'oxydo-réduction lors du frittage du mélange Cu-25pds%Cr, en s'appuyant sur des analyses thermogravimétriques et XPS. La réduction de l'oxyde natif de Cu est noté de l'ambiante jusqu'à 500°C en fonction de la vitesse de chauffe alors que Cr s'oxyde à partir de 400°C jusqu'à la température de frittage. Un faible transfert d'oxygène est observé entre Cu et Cr dans la plage de température commune aux réactions. Le frittage d'un matériau Cu-25%Cr correspondant principalement à la densification de la phase Cu, la comparaison entre Cu pur et Cu-25%Cr est réalisé par dilatométrie. En particulier un comportement de gonflement de Cu pur pour des densités à vert élevées est observé alors que ce n'est pas le cas du Cu-25%Cr. Ce phénomène est expliqué par la formation, dans les porosités fermées du matériau, d'un gaz dont la pression augmente ensuite avec la température. L'effet de Cr sur le gonflement peut être d'empêcher la fermeture des porosités ou de capter le gaz qui se forme. La comparaison entre Cu et Cu-25%Cr dans les conditions où Cu se densifie montre que la présence de Cr inhibe la densification du matériau. Le retrait commence à plus haute température et la densification est 2 fois plus faible. Ceci peut être du à la présence de grosses particules voire d'un squelette de Cr qui limite la densification.

AF-17-1184

Cinétique et mécanismes microscopiques de frittage flash de TiAl

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-1184

Z. Trzaska ¹, J.P. Monchoux ¹, G. Bonnefont ², A. Couret ¹.

¹CEMES-CNRS - Toulouse (France), ²MATEIS-INSA - Lyon (France).

Les mécanismes de frittage-flash (SPS) font actuellement l'objet d'intenses débats sur le plan international. La question porte en particulier sur l'influence des pulses de courant sur la densification. Nous avons donc mesuré la cinétique de densification macroscopique d'une poudre de TiAl, et en avons déduit la vitesse de déformation des particules de poudre. Nous avons comparé ces cinétiques avec des expériences de pression uniaxiale à chaud (HP). En parallèle, nous avons mis au point une méthode, basée sur l'utilisation de la technique de faisceau d'ions focalisés (FIB), pour prélever des lames minces de microscopie électronique en transmission (MET) aux jonctions entre particules de poudre (Figs. 1 et 2). Les mécanismes de plasticité microscopiques dans ces zones ont ainsi été investigués par MET, et mis en relation avec les résultats des cinétiques macroscopiques.

AF-17-1264

Frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) de zirconate de lanthane

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-1264

G. Chevallier ¹, A. Ravoisier ², A. Weibel ², C. Estournès ¹.

¹CIRIMAT - PNF2 - Toulouse (France), ²CIRIMAT - Toulouse (France).

FRITTAGE PAR SPARK PLASMA SINTERING (SPS) ET CARACTERISATION DE
ZIRCONATE DE LANTHANE

G. Chevallier^{1,2}, A. Ravoisier¹, A. Weibel¹, C. Estournès^{1,2}

¹CIRIMAT – Toulouse, ²PNF2/CNRS – Toulouse

Dans le domaine de l'aéronautique comme dans beaucoup d'autres domaines, il est nécessaire de maximiser les rendements des systèmes utilisés. Augmenter le rendement des turbines à gaz, notamment dans les moteurs d'avions, permettrait de diminuer la quantité de combustible nécessaire pour les faire fonctionner. Une méthode pour cela consisterait à augmenter la température dans la chambre de combustion au-dessus de 1200°C. Cependant, les systèmes de revêtements barrières thermiques (BT) actuellement en service ont atteint leur limite du point de vue mécanique et ne peuvent donc répondre à cette augmentation de température. Il est donc nécessaire de se tourner vers de nouveaux matériaux.

Le zirconate de lanthane (LZ) est un composé de structure pyrochlore. Jusqu'à 1900°C, ce matériau ne présente pas de transition de phase et possède donc une haute stabilité thermique contrairement aux systèmes actuels utilisant de la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ). Ce matériau est un candidat potentiel comme revêtement pour des applications dans des barrières thermiques nouvelles générations pour l'industrie aéronautique.

Aucune étude à ce jour n'a été conduite pour densifier LZ par SPS. Ce procédé permet d'obtenir des densités relatives bien plus importantes que celles obtenues par les autres méthodes de frittage et également des microstructures plus fines. Il est donc possible d'améliorer les propriétés mécaniques de LZ en utilisant cette technique de mise en forme.

Le but de cette étude est de réaliser le frittage d'une poudre de zirconate de lanthane ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) commerciale et d'étudier l'influence des différents paramètres SPS sur sa

densification, sa microstructure et donc ses propriétés mécaniques et thermiques. Les résultats ainsi obtenus seront présentés et comparés avec ceux issus de la littérature et mis en forme par d'autres techniques de frittage.

CM-17-1365

Frittage micro-ondes de varistances à base de ZnO - Impact du procédé sur la création de défauts ponctuels

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1365

E. Savary ¹, S. Marinel ², F. Kharchouche ³, A. Thuault ², S. D'astorg ¹, M. Rguiti ¹, C. Courtois ¹, A. Leriche ¹.

¹LMCPA - Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis - Maubeuge (France),
²CRISMAT - ENSICAEN - Caen (France), ³LDACHR - Université Sétif 1 - Sétif (Algérie).

L'existence « d'effets micro-ondes » lors du traitement des matériaux a été largement étudiée par le passé mais demeure encore actuellement un sujet controversé. Afin de mettre en évidence certaines spécificités éventuelles de ce mode de chauffage, il a été entrepris d'étudier le comportement au frittage d'une varistance à base de ZnO. Celle-ci a ainsi été retenue, d'une part, pour ses relations microstructure – propriétés étroites et, d'autre part, pour le bon couplage du ZnO avec les hyperfréquences. A l'issue du frittage, celle-ci présente une microstructure caractéristique, responsable de la non-linéarité courant-tension, qui peut être assimilée à une succession de jonctions n-p-n, où le semi-conducteur intrinsèque de type n est le cœur des grains de ZnO alors que la périphérie de ces grains possède un caractère semi-conducteur de type p. Le caractère semi-conducteur intrinsèque de type n du ZnO est dû à la présence d'ions zinc en positions interstitielles et de lacunes oxygène, régies par les équilibres suivants :



et



Ainsi, ces états d'équilibre sont déterminants vis-à-vis des propriétés fonctionnelles du composant puisqu'ils vont régir la concentration en défauts ponctuels dans le matériau. Ceux-ci vont générer des états donneurs et ainsi augmenter la conductivité du matériau.

Dans le cadre de cette étude, des varistances à base de ZnO ont été frittées par micro-ondes en des temps très courts. Les caractérisations électriques réalisées après densification ont montré que le matériau ne présente pas des propriétés fonctionnelles satisfaisantes, en particulier une conductivité électrique trop importante. Un post-traitement thermique sous oxygène à 650°C pendant 24h des échantillons frittés par micro-ondes a ensuite été réalisé et a conduit à une amélioration substantielle des caractéristiques courant-tension des varistances. Cette amélioration peut être due à un déplacement des équilibres décrits ci-dessus. En effet,

comme il a déjà été avancé par ailleurs sur d'autres oxydes, il est envisageable que le procédé micro-ondes engendre un déplacement des équilibres vers l'augmentation des défauts ponctuels, ici les atomes de zinc en positions interstitielles et les lacunes oxygène, conduisant à une augmentation de la conductivité des varistances. Le recuit en four conventionnel permet de revenir vers l'état d'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire de diminuer la quantité de défauts et ainsi d'obtenir les propriétés électriques attendues.

CM-17-1394

Caractérisation par couplage dynamique de rhéologie et spectroscopie IR de polymères organométalliques dans le système Si/Zr/C : applications à l'étude de différentes voies de pyrolyse.

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1394

F. Bouzat ¹, G. Darsy ¹, M. Muñoz ¹, Y. Leconte ², R. Lucas ¹, S. Foucaud ¹, A. Maître ¹.

¹Laboratoire SPCTS - Limoges (France), ²CEA Saclay - Gif-Sur-Yvette (France).

Les domaines du nucléaire et de l'aéronautique requièrent l'utilisation de matériaux aux propriétés thermomécaniques exceptionnelles. En outre, les composites ZrC et SiC permettent de combiner, à haute température, le comportement passivant de SiC à la réfractarité du ZrC. Les performances de ces matériaux composites sont directement liées à l'homogénéité de la microstructure et de la composition chimique du matériau final. Parmi les différentes voies de synthèse des composites SiC/ZrC, la voie "Polymer Derived Ceramics" a été choisie dans le cadre de cette étude. La poudre composite sera élaborée par différentes techniques de pyrolyse à partir de la synthèse, par une réaction de « click chemistry », d'un précurseur organométallique multiéléments (Si, Zr, C)[1].

Les différents polymères ont été caractérisés en température à l'aide d'un rhéomètre couplé à un spectromètre IR. Le suivi IR a permis de caractériser l'influence de la température sur l'évolution structurale des polymères. L'analyse rhéologique décrit l'évolution de la viscosité des polymères, directement liée à la cinétique de la polymérisation. A partir de données spectroscopiques, une structure a été proposée pour le polymère multiélément Si, Zr, C (figure 1).

La conversion du polymère en céramique peut ensuite s'opérer selon différentes techniques de pyrolyse. La maîtrise de la viscosité des précurseurs organométalliques a permis d'effectuer cette étape de céramisation par spray pyrolyse en four tubulaire ou par spray pyrolyse laser. Les résidus de pyrolyse ont été enfin caractérisés par DRX et par RMN du silicium en phase solide.

Référence : [1] : Bouzat, F.; Foucaud, S.; Leconte, Y.; Maître, A.; Lucas, R. *Materials Letters* **2013**, *106*, 337–340.

Figure 1 : Structures proposées du polymère multiiélément Si, Zr, C. [1]

CM-17-1465

Preparation and Characterization of Microcapsules from Pickering Emulsions Stabilized by Phyllosilicate Particles

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1465

V. Niknam ¹, G. L. Lecomte-Nana ¹, A. Aimable ², M. Bienia ².

¹Laboratoire Grouped'Etude des Matériaux Hétérogènes, CEC – ENSCI, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex - Limoges (France), ²Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements et Surface, CEC, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex - Limoges (France).

The main interest of this study was the elaboration and characterization of new types of micrometer-sized hollow capsules obtained by clay-stabilized Pickering emulsion. This type of material has been found applications to encapsulate a wide array of products such as in pharmaceuticals, flavorings, enzymes and in processes like environmental decontamination. The starting phyllosilicates were kaolin and halloysite while the deionized water and dodecane were used as the aqueous (W) and oil (O) phases respectively. The emulsification process was optimized regarding the O/W ratio as well as the phyllosilicate content (3.6%, w/w). The as-obtained emulsions were then used to prepare microcapsules by adding chitosan (CS) and Na⁺-alginate (SA) solutions. The effect of varying the extent of CS and SA adsorption and drying method on their encapsulating performance were investigated along with the presence of two different surfactants using aqueous electrophoresis, thermogravimetric analysis (TGA), infrared (IR) spectra and X-ray diffraction (XRD) studies. The hollow feature of the final material is revealed by scanning electron microscopy. The physicochemical properties of the phyllosilicate particles are determinant parameters can be used to tune the final microcapsules shape and structure .

CM-17-1485

Elaboration de structures 3D pour la microélectronique par impression jet d'encre

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1485

M. Singlard ¹, M. Valon ², M. Lejeune ¹, A. Aimable ¹, C. Dossou-Yovo ³, E. Beaudrouet ³.

¹SPCTS - Limoges (France), ²ENSCI - Limoges (France), ³Ceradrop - Limoges (France).

Les circuits hybrides multicouches sont habituellement élaborés par sérigraphie sur un substrat des couches diélectriques et des pistes métalliques. Le projet européen SPriTronics vise à développer un nouveau procédé de fabrication des circuits hybrides multicouches : l'impression jet d'encre. Cette technique de fabrication consiste à déposer le matériau couche par couche par éjection de micro-gouttelettes aux travers de buses, afin de les positionner précisément sur un substrat. L'utilisation de l'impression jet d'encre permettrait (i) d'améliorer la définition du circuit grâce à une ouverture de buse très fine (50 μm), (ii) d'apporter plus de flexibilité (méthode numérique) et (iii) de diminuer les coûts (méthode additive sans outillage).

La qualité des couches est contrôlée par :

1. la formulation de l'encre, celle-ci étant une suspension aqueuse de poudre céramique à laquelle ont été ajoutés différents additifs organiques permettant d'obtenir des propriétés adaptées au procédé,
2. les paramètres d'éjection, à savoir la forme du pulse électrique appliqué aux buses piézoélectriques et la fréquence d'éjection,
3. les paramètres de dépôt, soit la maille de remplissage (motif formé par les gouttes), l'interpénétration des gouttes, la stratégie de remplissage de la maille (en un ou plusieurs passages de la tête d'impression),
4. et les conditions de séchage : naturel ou en utilisant un module infrarouge.

Plusieurs ajustements sont nécessaires afin d'obtenir une couche céramique dense et homogène en épaisseur par impression jet d'encre. L'éjection doit être optimisée en terme de pulse électrique. Le séchage d'une goutte après impact entraîne la migration des particules à la frontière de la goutte et forme ainsi un anneau (effet tache de café). Cet effet indésirable, qui augmente la rugosité de surface du plan, peut être minimisé par la modification de la stratégie de remplissage de la maille. La rectitude des bords des plans peut être ajustée grâce à l'interpénétration des gouttes et à la fréquence d'éjection, d'une part, et à la stratégie de

remplissage, d'autre part. Lors de l'impression de plans de grande dimension (plusieurs centimètres), l'accumulation de solvant due à l'évaporation modifie le séchage et peut donc entraîner des phénomènes de micro-fissuration, des variations de densité et de rugosité du plan, ces défauts pouvant être réduits par séchage infrarouge.

CM-17-1488

Développement des matériaux et procédés pour la réalisation de composants thermoélectrique à hautes températures

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1488

P. Revirand, G. Mauguen, M. Bailleux.

CEA - Grenoble (France).

Le but principal du projet Européen HITTEG (High Temperature Thermo-Electric Generator) était le développement d'une nouvelle technologie de réalisation bas-coût, basée sur l'hybridation de technologies de mise en forme des poudres (Powder Injection Molding, Spark Plasma Sintering et impression jet d'encre) pour la valorisation de la chaleur perdue pour la production d'électricité.

L'objectif était de produire un démonstrateur de production d'électricité par un dispositif thermoélectrique destiné à un fonctionnement à hautes températures (de l'ordre de 400°C). Pour cela, des matériaux céramique ont été identifiés pour la réalisation des substrats et ont été optimisés pour une réalisation par le procédé Powder Injection Molding (PIM). La conductivité thermique obtenue est de l'ordre de 4W/mK pour un composant de géométrie complexe. Un composant à haute propriété de conduction thermique a également été développé dans le cadre de ce projet par la même technologie.

Les matériaux thermoélectriques utilisés sont des skutterudites, la compression à chaud est le procédé de mise en forme qui a été retenu pour ces matériaux. Les connexions électriques ont pu être réalisées par différents procédés dont l'impression par jet d'encre. Deux démonstrateurs ont été réalisés (haute et basse température) et évalués en conditions réelles.

L'objectif est de démontrer la pertinence d'hybrider ces différentes technologies afin d'obtenir des fonctions nouvelles et des complexités permettant d'obtenir de nouvelles caractéristiques.

AF-17-1516

Apport de l'approche numérique DEM pour la compréhension de l'enrobage en voie sèche

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-1516

A. Sato ¹, A. Chamayou ², L. Galet ², M. Baron ², P. Grosseau ¹, G. Thomas ¹, E. Serris ¹.

¹Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne - Saint-Etienne (France), ²Ecole Nationale Supérieure des Mines d'Albi - Albi (France).

Dans cette étude, l'intérêt est porté sur l'effet des conditions opératoires sur l'enrobage en voie sèche de grosses particules « hôtes » par de fines particules « invitées » et aussi sur la modélisation de cet enrobage selon la méthode par éléments discrets (DEM) afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. Dans ce travail, les matériaux choisis comme particules hôtes sont les Suglets® (des granules sphériques constituées principalement de sucre) et les particules invitées sont en stéarate de magnésium (StMg). Ces deux éléments sont introduits en poudre dans un mélangeur de 1L à fort taux de cisaillement, le Cyclomix. Les propriétés du produit final, comme la coulabilité, la mouillabilité et le degré d'avancement du revêtement, ont été caractérisées. La variation de l'indice de coulabilité est étudiée en fonction de la durée de traitement dans le Cyclomix pour diverses vitesses de rotation, taux de remplissage et rapport de taille de particules hôte et invitée. La coulabilité des produits a été améliorée en augmentant la durée du mélange ou la vitesse de rotation, tandis que le taux de remplissage de solide ne semble pas avoir d'importance. Le degré d'avancement présente une tendance semblable pour différentes conditions opératoires.

La simulation des mouvements de particules dans le mélangeur par DEM a permis d'obtenir des informations sur la position, la vitesse des particules, et d'autres paramètres énergétiques, ainsi qu'une estimation du degré de mélange à tout instant. Les champs de vitesse réelle ou numérique liés aux mouvements de particules, analysés par PIV (Particule Image Velocimetry), sont analogues, cela permet de valider ces modélisations. Grâce à l'interprétation de ces mouvements de particules à l'intérieur du Cyclomix nous pouvons expliquer les différences de comportements déduites de l'analyse des propriétés physico-chimiques des produits composites obtenus.

CM-17-1523

Composites ferroélectrique/diélectrique aux propriétés accordables élaborés par SPS

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1523

R. Epherre ¹, G. Chevallier ¹, A. Weibel ¹, M. Albino ², J. Lesueur ², L. Mitoseriu ³, C. Elissalde ², M. Maglione ², C. Estournès ¹.

¹CNRS, Institut Carnot CIRIMAT, Université de Toulouse; UPS, INP - Toulouse (France),
²CNRS, ICMCB, Université de Bordeaux, UPR 9048 - Pessac (France), ³UAIC, Faculty of Physics - Lasi (Roumanie).

Dans le domaine des céramiques pour l'électronique et les télécommunications, l'utilisation de matériaux ferroélectriques à haute permittivité non linéaire est essentielle au développement de dispositifs accordables tels que les condensateurs, les résonateurs et les supercapacités. Dans ce contexte, l'élaboration de multimatériaux combinant à différentes échelles des matériaux ferroélectriques (BaTiO₃ et dérivés) avec des matériaux à faibles pertes diélectriques (SiO₂, MgO, TiO₂) donne accès à des composés aux propriétés modulables de hautes performances. Ces nouveaux matériaux ont des architectures de plus en plus complexes et leurs propriétés sont fortement connectées au degré de contrôle de leur structuration (distribution spatiale des phases et leur connectivité) pendant les étapes d'élaboration et de frittage. Il a été montré ces dernières années que la technologie SPS (Spark Plasma Sintering), de par la rapidité et la maîtrise des cinétiques de frittage, permet de maîtriser ces architectures (taille de grain, arrangement, interfaces) et donc de moduler les propriétés finales ^{1,2}.

Grâce à la flexibilité des paramètres expérimentaux offerte par le SPS, nous proposons de contrôler la morphologie et l'anisotropie des inclusions diélectriques dans la matrice ferroélectrique afin d'optimiser les propriétés diélectriques de ces multimatériaux. Pour cela, un ajustement des microstructures des deux phases est envisagé en jouant sur la composition de la phase ferroélectrique, la taille et la densité des inclusions diélectriques (MgO, TiO₂). L'impact de la fraction volumique d'inclusions sur les propriétés macroscopiques sera également évalué tout comme les conséquences de la pression appliquée à différentes étapes du cycle de frittage sur la géométrie finale des inclusions.

AF-17-1528

Utilisations de la tomographie à rayons X pour l'étude de la mise en forme des poudres

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-1528

E. Serris, O. Valfort, O. Bonnefoy.

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne - Saint-Etienne (France).

La tomographie à rayons X est une technique non destructive qui consiste à reconstruire un objet à trois dimensions à partir d'un ensemble d'images obtenues selon différentes orientations de l'échantillon par rapport au faisceau de rayons X. Cette technique est notamment utilisée dans le domaine médical et celui de la science des matériaux. Dans notre laboratoire spécialiste des poudres cette technique d'analyse est un atout notamment pour les études de mise en forme des poudres.

En effet, nous pouvons suivre les textures tout au long de la mise en forme. Pour les poudres initiales nous pouvons avoir la structure des agglomérats. Ensuite, nous pouvons déterminer les caractéristiques des empilements granulaires avec les structures des pores en trois dimensions ainsi que les évolutions des caractéristiques (densités, compacités, coordinances) tout au long de l'empilement. Pour finir, les caractéristiques texturales (porosités, répartitions des pores) ainsi que les densités locales peuvent être calculées pour les comprimés, mais aussi des analyses d'homogénéité de composition et de répartition spatiale dans le cas de comprimés obtenus avec des mélanges.

CM-17-1530

Formulation d'alliages à base tungstène et nanoindentation

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CM-17-1530

M. Laurent-Brocq ¹, R. Cury ², Y. Champion ¹.

¹Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est, UMR 7182, CNRS - UPE - Thiais (France), ²PLANSEE Tungsten Alloys - St Pierre En Faucigny (France).

Les alliages à base tungstène sont des matériaux réfractaires présentant un bon compromis entre ductilité et résistance mécanique. En effet, ces matériaux sont composés de grains sphériques micrométriques de W, très durs, entourés d'une phase liante plus ductile, tels que les alliages Ni-Fe que l'on étudiera ici. Cette microstructure est obtenue par frittage solide liquide d'un mélange de poudres de W, de Ni et de Fe. Après frittage, une partie du W reste en solution solide dans la phase liante, constituée des autres éléments d'alliage. Les propriétés mécaniques de l'alliage sont influencées par la taille des grains de W, la concentration en W dans la phase liante et la présence éventuelle de phases fragilisantes. On a étudié l'influence de la formulation des poudres, et plus précisément du ratio Ni/Fe, sur ces caractéristiques.

Pour cela, des alliages W-Ni-Fe ont été élaborés par frittage avec différents ratios Ni/Fe puis traités thermiquement. Ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage. Leur comportement mécanique a ensuite été étudié par nanoindentation. Pour la première fois, on a ainsi pu mesurer localement la dureté et le module d'Young de la phase liante après frittage et après traitement thermique. On a également mesuré l'évolution de la dureté et du module d'Young lorsque l'on traverse l'interface entre la phase liante et un grain de W (voir Fig).

AF-17-1545

Courbes maitresses de frittage du spinelle MgAl₂O₄

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-1545

R. Macaigne ¹, R. Heuguet ¹, A. Thuault ¹, P. Lemoine ¹, E. Savary ², S. Marinel ¹.

¹CRISMAT - Caen (France), ²LMCPA - Maubeuge (France).

L'oxyde à structure spinelle MgAl₂O₄ présente des propriétés optiques très intéressantes liées à sa possible transparence dans le domaine des infra-rouge, ainsi que des propriétés mécaniques élevées. Ce matériau est aujourd'hui largement utilisé dans le domaine des réfractaires et constitue un candidat très prometteur pour les applications structurales et optiques dans le domaine de l'industrie nucléaire (bonne tenue sous irradiations) ou de protections (blindage, dôme transparent etc..). L'attractivité de ce matériau est majoritairement liée à ses propriétés de transparence et par conséquent à l'obtention d'une densité relative proche de 100%. Le frittage constitue alors une étape essentielle et l'ajout de dopants, une alternative judicieuse. Deux voies d'optimisation sont envisagées : d'abord par l'ajout de dopants autorisant le frittage en phase liquide (B₂O₃), et ensuite par l'ajout de dopants (LiF) permettant de promouvoir les phénomènes de diffusion. Dans le but de caractériser et d'optimiser le frittage d'un tel matériau, il est intéressant de disposer d'un outil permettant d'évaluer l'impact des dopants. Les Master Sintering Curve (MSC) constituent une solution pertinente à cette problématique. Elles permettent la caractérisation d'un frittage selon le procédé utilisé et la composition sélectionnée. Le principe de cette méthode repose sur l'étude dilatométrique du matériau soumis à différentes cinétiques de chauffe et permet de déterminer une énergie d'activation caractéristique. Cette énergie représente une modélisation du processus de frittage indépendante des cinétiques de chauffe, et autorise donc une comparaison directe. L'objet de cette communication est de présenter les résultats de l'exploitation des courbes maîtresses de frittage sur le spinelle dopé ou non.

CI-17-1697

Besoins actuels et futurs des matériaux pour équipements et turbomachines aéronautiques

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CI-17-1697

J.Y. Guedou.

Snecma - Moissy Cramayel (France).

Les matériaux sont au cœur des enjeux stratégiques et économiques dans la conception et la fabrication des équipements et turbomachines aéronautiques orientés suivant 4 axes :

la réduction de la masse

l'augmentation de la performance en termes de rendement propulsif ce qui se traduira par des charges thermiques et mécaniques toujours plus élevées
la réduction des coûts, en particulier associés à la réduction de la non qualité sur les matériaux et aussi le développement de procédés de fabrication innovants et efficace
la prise en compte des effets sur l'Environnement à décliner selon la directive européenne REACH.

Les matériaux et procédés associés seront primordiaux pour l'émergence des ruptures technologiques imposées par des spécifications de plus en plus exigeantes.

La réduction de masse passe par des travaux sur les composites à matrice organique pour remplacer des composants en alliages d'aluminium ou de titane dans les parties les plus froides. Les composés intermétalliques trouveront aussi leur place grâce à leurs hautes résistances spécifiques de même que les matériaux à très haute résistance (aciers, superalliages, alliages de titane...) permettant des allègements de structures. L'augmentation de la résistance à haute température passe par le développement de matériaux au delà des superalliages à base nickel qui ont quasiment atteint leurs limites. Pour conserver une densité limitée, il faudra considérer des intermétalliques réfractaires, à base NbSi par exemple et au delà de matériaux non métalliques : des céramiques structurales particulières, des composites à matrice et fibres céramiques. Ces nouveaux matériaux feront aussi appel à des procédés de fabrication innovants sur lesquels il est également escompté des réductions de coût de production . Parmi ces procédés,

les techniques de fabrication directe auront naturellement une place primordiale Pour les matériaux traditionnels, la réduction des coûts est directement associée à la diminution des non qualités, ce qui implique une connaissance approfondie des mécanismes de périssement des pièces mais aussi l'apport des modèles de simulation sera déterminant.

Enfin le souci Environnemental en perspective de développement durable implique de remplacer des substances chimiques interdites par la directive européenne REACH. Le recyclage des matériaux est aussi un axe fort de recherche, pour des considérations écologiques mais aussi avec un fort impact du point de vue économique et stratégique.

CI-17-1752

Texture developing and some properties of feeble magnetic ceramics by colloidal processing in a strong magnetic field

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#CI-17-1752

Y. Sakka, S. Suzuki, T. Uchikoshi.

Nationa Institute for Materials Science (NIMS) - Ibaraki (Japon).

The controlled development of texture is one of the ways for effectively improving properties of ceramics. We have demonstrated the new processing of textured ceramics with a feeble magnetic susceptibility by colloidal processing in a high magnetic field and subsequent sintering. The principle of the process is that a crystal with an anisotropic magnetic susceptibility will rotate to an angle minimizing the system energy when placed in a magnetic field. To obtain the oriented materials with feeble magnetic susceptibilities, the following conditions are necessary: (1) the particle should be single crystal and well dispersed, (2) crystal structure should be non-cubic to yield an anisotropic magnetic susceptibility, (3) magnetic energy should be larger than thermal motion energy, (4) the viscosity of the suspension should be low enough to rotate the particles with a low energy, and (5) grain growth is necessary to obtain a highly oriented structure especially when spherical particles are used [1]. As colloidal processing, slip casting and electrophoretic deposition (EPD) have been conducted [2].

Some trials have been presented to fabricate highly textured ceramics using template particles, changing magnetic susceptibility of different cationic doping, rotation magnetic field, etc. This processing can be applied to fabricate many kinds of textured ceramics with non-cubic structure, such as α - Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , AlN , SiC , Si_3N_4 , MAX phase materials, ZrB_2 , B_4C , etc. Crystalline-textured controlled laminated composites can be fabricated by two methods: one is textured layered structure materials, such as textured MAX phase ceramics, and the other is using electrophoretic deposition by varying the angle between the vectors of electric field and magnetic field.

Some anisotropic properties, such as mechanical properties, thermal conductivity, oxidation resistance, etc. will be demonstrated. Typical examples of excellent properties of textured ceramics are high thermal conductive Si_3N_4 (Fig. 1) [3], shell-like structure of MAX phase ceramics such as Nb_3AlC_2 , $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ with excellent bending strength and fracture toughness (Fig. 2) [4].

References

- [1] Y. Sakka and T. S. Suzuki, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 113, 26-36 (2005).
- [2] Y. Sakka and T. Uchikoshi, *KONA Powder and Particle*, No.28, 74-90 (2010).
- [3] X. Zhu, Y. Sakka, et al., *J. Europ. Ceram. Soc.*, 34, 2585–2589 (2014).
- [4] C. Hu, Y. Sakka, et al., *Scripta Mater.*, 64, 765-768 (2011).

AF-17-1768

Frittage SPS de composites céramique-intermétallique pour systèmes barrières thermiques auto-cicatrisants

17 - Procédés de mise en forme de poudres et massifs

#AF-17-1768

F. Nozahic.

INP-ENSIACET - Toulouse (France).

Frittage SPS de composites céramique-intermétallique pour systèmes barrières thermiques auto-cicatrisants

Franck Nozahic¹, Daniel Monceau¹, Alexandra Lucia Carabat², Claude Estournès³

¹ CIRIMAT, équipe MEMO, ENSIACET, 4 Allée Emile Monso, 31030 Toulouse, France

² Department of Materials Science and Engineering, TU Delft, Mekelweg 2, 2628 CD Delft, The Netherlands

³ CIRIMAT, équipe NNC, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse, France

Les systèmes barrières thermiques (TBC) sont destinés à protéger les superalliages à base de Ni utilisés pour la fabrication des parties les plus chaudes des turbines. Ils sont composés d'une couche céramique en zircone yttrée déposée sur une sous-couche d'adhérence riche en Al qui conduit à la formation d'un oxyde protecteur (Al_2O_3). En service, les TBC sont soumis à des conditions sévères qui peuvent générer la formation de fissures. La croissance et la coalescence de ces fissures peut alors engendrer un écaillage à quelques micromètres au-dessus de l'interface métal/céramique.

Le projet européen SAMBA a pour but de développer une nouvelle couche composite céramique-intermétallique qui présente des propriétés auto-cicatrisantes afin d'augmenter la durée de vie des TBC. Pour cela, des particules de $MoSi_2$ revêtues d'une couche d' Al_2O_3 protectrice sont intégrées au sein d'une matrice en zircone yttrée. Une précédente étude¹ a montré que lors d'une exposition à haute température en milieu oxydant d'un tel composite, les particules de $MoSi_2$ (non revêtues) réagissent pour former de la silice, qui remplit les fissures, et réagit ensuite avec la matrice pour former une nouvelle phase solide : du zircon ($ZrSiO_4$). La formation de cette phase permet de restaurer une partie des propriétés mécaniques du composite.

Ce travail repose sur l'élaboration et la caractérisation de matériaux modèles par SPS (Spark Plasma Sintering) pour alimenter un modèle de comportement mécanique et le suivi de l'oxydation et de l'endommagement de ces composites par thermogravimétrie cyclique².

¹V. Kochubey and W.G. Sloof, Self-healing mechanisms in thermal barrier coatings; in: E. Lugscheider (Ed.), Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2008 (DVS Verlag GmbH, Düsseldorf, Germany, ISBN 978-3-87155-979-2), Maastricht, The Netherlands, 1-3 June 2008.

²Monceau, Daniel and Poquillon, Dominique Continuous Thermogravimetry under Cyclic Conditions. (2004) Oxidation of Metals, vol. 61 (n° 1 - 2). pp. 143-163. ISSN 0030-770X

**Matériaux métalliques :
procédés, micro-
structures, propriétés**

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

AF-18-16

Structure Electronique des Composés semi-heusler : $XMSb$ ($X=Fe, Co$; $M=Ti, V, Nb$). Etude Ab-initio

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-16

M.Z. Bouayed, A. Yakoubi.

Département de physique, Faculté des sciences exactes, Université Djilali liabes, Algérie - Tlemcen (Algérie).

Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et élastique d'une série de semi-Heusler $XMSb$ ($X = Fe, Co, M = Ti, V, Nb$).

Ces composées se caractérisent par un gap étroit au niveau de fermi. En particulier les composés avec 18 électrons de valence, qui indiquent une grande puissance thermoélectrique.

Un exemple de tels systèmes sont $FeNbSb$ et $FeVSb$, Ces deux composés semi-heusler ont un gap très étroites et sont donc des candidats potentiels pour des matériaux thermoélectriques à haute performance.

Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéairement au potentiel (FP-LAPW) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons étudié les propriétés structurales et les propriétés électroniques avec la LDA pour le potentiel d'échange et de corrélation, ainsi on a appliqué une version modifiée de potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (MBJ) au composés pour calculé le gap.

La différence entre les structures de bandes obtenue par l'approximation de la densité locale (LDA) et le potentiel MBJLDA est également discutée. Et enfin, nous avons calculé les constantes élastiques.

AF-18-83

Comportement mécanique et structural des soudures en acier inoxydable soumises au vieillissement thermique

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-83

A. Chabbi ¹, M. Bouabdallah ².

¹LGM-Ecole militaire polytechnique, BP 17, Bordj El-Bahri - Alger (Algérie), ²LGSDS-Ecole nationale polytechnique, 10 Avenue Hassan Badi, 16200 El Harrah - Alger (Algérie).

Ce travail a pour but d'évaluer les propriétés mécaniques et structurales des soudures en acier inoxydable, ayant subi un traitement de vieillissement thermique à 650°C. L'acier étudié est de type duplex 2205 vu sa grande utilisation dans plusieurs domaines. Le procédé de soudage utilisé est le TIG. L'étude réalisée englobe plusieurs aspects à savoir :

- Etude de l'évolution structurale au cours des traitements thermiques ;
- Etude de l'évolution des propriétés mécaniques ;
- Etude de la cinétique de transformation appropriée de cet alliage ;
- Mise en évidence des mécanismes de transformation après un traitement de vieillissement.

Les propriétés mécaniques et structurales de l'acier étudié ont été évaluées à travers l'utilisation de plusieurs moyens de caractérisation à savoir : un mouton de Charpy, un microduromètre, un microscope optique, un microscope électronique à balayage et la diffraction des rayons X. Les effets de ce traitement se manifestent par une chute drastique de la résilience et une augmentation de la dureté. Les examens fractographiques ont montré que le mode de rupture a changé d'une rupture ductile vers une rupture fragile lorsque le temps de séjours des échantillons est augmenté. L'origine de ce comportement est attribué à la formation de précipités tel que la phase sigma et des carbures de chrome de type $M_{23}C_6$ suivant une réaction d'eutectoïde aux niveaux des interfaces delta/gamma et delata/delta. Ces derniers sont considérés comme des sites préférentiels de nucléation. La précipitation des composés intermétalliques a montré leurs effets néfastes sur les propriétés mécaniques et structurales de l'acier 2205. L'étude de la cinétique de décomposition de la phase ferritique dans les différentes zones de la soudure montre que ce processus de transformation obéit à la loi du modèle de Johnson-Mehl-Avrami.

CM-18-97

Caractéristiques microstructurales et mécaniques des phases ferritique et austénitique dans un alliage inoxydable austéno-ferritique

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-97

A. Lechartier ¹, N. Meyer ², A. Deschamps ¹, M. Veron ¹, R. Estevez ¹, G. Parry ¹, M. Mantel ¹.

¹Univ. Grenoble Alpes, SIMAP - 38000 Grenoble (France), ²CRU Ugitech - 73400 Ugine (France).

Les aciers inoxydables « lean-duplex » présentent des propriétés mécaniques élevées combinées à une bonne résistance à la corrosion et à un coût matière modéré. Pour cette raison, ils sont couramment employés dans la fabrication de fixations pour bâtiments, application qui requiert, notamment, une résistance élevée $R_m > 950$ MPa et une ductilité importante $A\% > 15$. Le facteur clé de l'optimisation de ce compromis est la compréhension des mécanismes de déformation plastique faisant intervenir trois phases : l'austénite, la ferrite et la martensite issue de la transformation de l'austénite induite par la déformation plastique (effet TRIP) ainsi que leurs interactions respectives. Afin de comprendre ces mécanismes d'interaction dans un acier duplex élaboré à partir de la nuance 4362, la stratégie adoptée est d'élaborer séparément les phases austénitiques et ferritiques de même composition que dans de la nuance duplex afin de mesurer leur loi de comportement individuelles.

Dans un premier temps les étapes d'élaboration de ces matériaux modèles, ainsi que la caractérisation de leur comportement mécanique seront présentées. Ensuite, nous nous attacherons à décrire par la modélisation le comportement de la nuance duplex à partir des phases austénitiques et ferritiques ainsi que de l'évolution de l'austénite en martensite. Dans une structure duplex, l'austénite et la ferrite se répartissent la déformation globale, ce qui a des implications sur la stabilité de la phase austénitique à la déformation. Afin de prédire le comportement macroscopique et étudier l'influence de chacun des constituants, un modèle d'homogénéisation (auto-cohérent) est mis en oeuvre. Il permet notamment d'évaluer la contribution de la transformation de phase à la réponse globale, distincte de celle obtenue avec les constituants de base.

CM-18-104

Rôle de l'élasticité anisotrope sur la promotion du glissement simple dans les plans de macles aux joints S3


18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés


#CM-18-104

T. Richeton, I. Tiba, S. Berbenni, O. Bouaziz.

LEM3 - CNRS/Université de Lorraine - Metz (France).

Dans les matériaux mono-phasés, de fortes contraintes d'incompatibilité peuvent se développer aux joints de grains ou aux joints de macles en raison de l'anisotropie élastique et/ou plastique

du matériau. Leur connaissance aux joints  $\langle 111 \rangle$ peut être utile pour la compréhension du comportement mécanique des matériaux c.f.c. qui présentent des structures lamellaires de macles avec une très forte densité comme les aciers TWIP ou les matériaux nano-maclés. Ici, les contraintes d'incompatibilité qui émergent à des joints de macle quelconques (type I ou II) sont tout d'abord déterminées de manière explicite. Ces contraintes sont déduites des solutions générales du problème du bi-cristal infini qui est équivalent à un problème de structure stratifiée

périodique de rang 1. Dans le cas de l'élasticité pure hétérogène et des joints de macle  $\langle 111 \rangle$, le résultat est d'une remarquable simplicité. Le champ de contrainte incompatible se réduit à une contrainte de cisaillement agissant sur un plan orthogonal au plan de macle et suivant des directions opposées entre la phase parent et la macle. Dans le cas d'un chargement uniaxial, des expressions analytiques simples des cisssions résolues peuvent également être déterminées selon l'orientation des joints de macle, la fraction volumique de macle et le facteur d'anisotropie élastique. De telles expressions permettent de réaliser une étude complète de l'initiation du glissement dans les aciers TWIP. En particulier, il existe un large domaine physique, dépendant des 3 paramètres précités, où les situations de glissement simple dans le plan de macle sont grandement favorisées de part et d'autre du joint de macle. Cette promotion peut largement dépassée celle correspondant à l'orientation la plus favorable possible d'un monocristal en chargement uniaxial. Ces résultats sont cohérents avec les caractéristiques expérimentales des aciers TWIP, notamment leur grande ductilité et leur écrouissage cinématique important. Ils sont en accord également avec un modèle d'écrouissage composite où une partie des grains se déformerait en glissement simple et une autre en glissement multiple tel que cela est suggéré dans la littérature afin de capter l'évolution des textures.

CM-18-106

Etude et influence de la précipitation de la phase sigma sur la résilience de la nuance super-duplex 1.4410

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-106

M. Mantel ¹, N. Meyer ², P. Chemelle ².

¹Univ. Grenoble Alpes, SIMAP - 38000 Grenoble (France), ²Centre de Recherches, Ugitech - 73400 Ugine (France).

La structure idéale d'un acier inoxydable austéno-ferritique ou duplex serait d'être constituée uniquement de ferrite et d'austénite, mais en pratique la précipitation de phases secondaires lors du refroidissement est très difficile à éviter, surtout pour les nuances chargées en éléments d'alliages comme les super-duplex. L'addition d'éléments alpha-gène (Cr, Mo, Si) dans l'acier va notamment accélérer la transformation de la ferrite en phase chi et en phase sigma. Des examens MEB et MET ont permis de montrer que la formation de la phase sigma est précédée par la précipitation de Cr₂N et par la formation de la phase chi très riche en Mo. Pour des températures comprises entre 650 et 850°C la précipitation de la phase sigma a lieu au cours de la transformation eutectoïde de la ferrite en sigma + austénite. Entre 850 et 1000°C, la phase chi n'est plus stable et la phase sigma qui ne résulte plus d'une transformation eutectoïde apparaît uniquement aux interfaces ferrite/austénite et ferrite/ferrite. Les cinétiques de précipitation déterminées par métallographie et analyse d'image sont décrites par une loi d'Avrami. Un modèle de transformation de phase contrôlé par la diffusion avec une hypothèse d'équilibre local à l'interface est proposé pour analyser les cinétiques de précipitation de la phase sigma dans une matrice à deux phases. Le caractère extrêmement fragilisant de la phase sigma fait décroître de façon exponentielle la résilience en fonction de la quantité de phase sigma précipitée.

CM-18-125

Influence d'une contrainte sur la précipitation de carbures dans des aciers austénitiques réfractaires coulés par centrifugation

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-125

C. Mougel ¹, X. Sauvage ¹, A. Hauet ¹, A. Steckmeyer ².

¹Groupe de Physique des Matériaux, UMR CNRS 6634 - Rouen (France), ²Manoir Industries - Pîtres (France).

Les aciers austénitiques inoxydables, fortement chargés en chrome et nickel, sont des matériaux de choix pour les pièces les plus critiques de fours de pétrochimie grâce à leur excellente résistance à la corrosion et au fluage entre 900°C et 1100°C. Leur solidification dendritique conduit à une microstructure à réception principalement composée de carbures de chrome type M_7C_3 situés dans les espaces interdendritiques. Leur résistance au fluage est généralement attribuée à la germination de précipités secondaires de type $M_{23}C_6$ et MC (cf figure 1 et figure 2).

Cette étude présente la caractérisation mécanique et microstructurale (MEB, MET) de deux nuances d'aciers austénitiques inoxydables (35 Ni-25Cr et 40Ni-30Cr) utilisés en pétrochimie. On s'intéressera en particulier à l'influence de la contrainte sur l'état de précipitation (taille, distribution des précipités, fraction volumique). Les observations en MET ont notamment permis d'évaluer l'impact de la contrainte sur les phénomènes de diffusion des micro-additions présentes dans ces alliages (Ti, Nb, Ta). Ces éléments carburigènes modifient en effet la précipitation secondaire et donc les propriétés de vieillissement et les propriétés mécaniques des alliages.

KN-18-132

Précipitation dans les alliages de TiAl dopés au silicium

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#KN-18-132

A. Paris ¹, M. Perrut ¹, D. Daloz ².

¹Onera DMSM/MMS - Chatillon (France), ²IJL SI2M - Nancy (France).

Les alliages intermétalliques sont une classe émergente de matériaux de structure. Certains d'entre eux sont envisagés comme remplaçants aux superalliages base nickel, pour des applications hautes températures. Les aluminures de titane présentent de bonnes propriétés aux environs de 700°C, ce qui, avec une densité divisée par deux, permet un gain de masse par rapport aux superalliages lors de leur utilisation pour les aubes de turbine basse pression. Le premier moteur avec aubes BP en TiAl est le GENx-1B de General Electric qui est actuellement en service.

La littérature mentionne que de faibles ajout de silicium améliorent les propriétés mécaniques à haute température des alliages de TiAl, cette amélioration s'accompagne de l'apparition d'une nouvelle phase :Ti₅Si₃ [Noda1995]. Cependant, l'origine de cette amélioration de propriétés mécaniques, ainsi que sa relation avec la phase Ti₅Si₃ reste mal comprise. C'est dans ce contexte que se positionne notre étude qui vise à comprendre l'effet de l'addition de silicium aux alliages de TiAl et son interaction avec des éléments d'addition majeur : Nb, Mo et Zr. Cette étude se concentre sur les transformations de phases à l'état solide et les propriétés mécaniques d'alliages de TiAl dopés au silicium.

La ségrégation du silicium durant la solidification d'un alliage de TiAl dopé au silicium entraîne la précipitation de gros Ti₅Si₃ primaires localisés au joints de gains. Ces précipités peuvent avoir un effet néfaste sur les propriétés mécaniques alors que de fins précipités secondaires, issus d'une précipitation contrôlée depuis un état homogénéisé, pourraient améliorer les propriétés de l'alliage. Des traitements thermiques et expériences in-situ ont été mis en place afin de comprendre les transformations de phases : évolution de la microstructure lamellaire Ti₃Al+TiAl et précipitation de Ti₅Si₃. Nous montrerons que la cinétique de précipitation des Ti₅Si₃ est en grande partie contrôlée par la cinétique d'évolution de la microstructure lamellaire, à l'aide d'un modèle simple posant le problème à trois phases TiAl, Ti₃Al, Ti₅Si₃. Enfin, nous tenterons de comparer les propriétés mécaniques associées aux divers états de précipitation.

[Noda1995] T. Noda, M. Okabe, S. Isobe and M. Sayashib, silicide precipitation strengthened TiAl, material science and engineering A192/193 (1995), p774-779

CM-18-149

ETUDE DES MECANISMES D'ENDOMMAGEMENT DES FONTES FERRITIQUES A GRAPHITE SPHÉROÏDAL SOUS SOLLICITATIONS THERMOMECHANIQUES COMPLEXES

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-149

I. Hervas ¹, E. Hug ².

¹Ensicaen - Caen (France), ²Crismat - Caen (France).

Les fontes ferritiques à graphite sphéroïdal (GS) sont employées pour la réalisation de pièces, telles que les collecteurs d'échappement, qui requièrent une ductilité élevée ainsi qu'une bonne résistance mécanique pour des températures d'utilisation pouvant atteindre 800°C [1]. Afin d'améliorer leurs performances, il est nécessaire de comprendre l'endommagement créé lors de sollicitations mécaniques [2].

Tout d'abord, des essais de traction et de compression menés sur des éprouvettes présentant différentes géométries ont permis de générer des déformations pour plusieurs taux de triaxialité. L'étude expérimentale des caractéristiques géométriques des nodules de graphite a permis l'analyse de la déformation et du trajet de chargement local au sein du matériau. En outre, l'étude de ce matériau par simulation numérique a permis de confronter ces résultats à ceux obtenus expérimentalement (Figure 1).

Dans un second temps, l'influence de la température sur la tenue mécanique de la fonte a été étudiée au travers d'essais de traction et de compression. Un changement significatif de comportement mécanique a été mis en évidence à partir de 400°C. L'étude expérimentale de paramètres microstructuraux a permis la compréhension du comportement mécanique de la fonte ainsi que son évolution avec la température.

Finalement, ce travail a permis de comprendre le comportement mécanique des fontes pour des sollicitations mécaniques multiples ainsi que son évolution avec la température. De plus, des modèles permettant d'expliquer et d'appréhender ce comportement mécanique ont été proposés.

Figure 1 : Calcul de la déformation des nodules et du matériau homogène global par plusieurs méthodes pour un écrasement de 0,28

[1] Szmytka F, Rémy L, Maitournam H, Köster A, Bourgeois M. Int J Plast 2010;26:905.

[2] Hug E, Keller C, Favergeon J, Dawi K. Mater Sci Eng A 2009;518:65.

CM-18-162

MODELING SHEAR-COUPLED BOUNDARY MIGRATION USING AN ELASTO-PLASTIC THEORY OF DISLOCATION AND DISCLINATION FIELDS

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-162

C. Fressengeas ¹, V. Taupin ¹, L. Capolungo ².

¹Université de Lorraine/CNRS - Metz (France), ²Georgia Institute of Technology - Metz (France).

The elasto-plastic theory of crystal defect fields (disclinations and dislocations) is used to describe in a continuous manner the shear-coupled migration of symmetrical tilt boundaries in copper. Smoothness of this framework is attractive from the point of view of mathematical analysis because it allows coping with defect core properties. Attractiveness also arises from computational convenience because the numerical scheme does not have to resolve atomic vibrations with time steps in the femto-seconds. Indeed, the atoms and their fast vibrations are exchanged for the dissipative evolution of smooth dislocation/disclination density fields embedded in an elastic continuum. Finite element approximations then allow considering the dynamics of crystal defect ensembles over time scales in the ms, under realistic loading rates and stresses. Diffusive phenomena and dislocation climb may therefore be involved in the analysis.

The structure of the boundary is built from wedge-disclination dipole arrays defined after their atomistic topography. Lattice symmetry breaking in the boundary area is at the origin of non-locality of the elastic response. The corresponding characteristic length scale has a very small value, about 0.5 Å, implying that non-locality of elasticity is limited to the defects core region. By ensuring the presence of couple stresses in the defected area in simple shear loading, nonlocal elasticity plays a central role in securing a driving force for the normal motion of the disclination dipoles. The migration of the latter generates partial dislocation dipoles whose glide parallel to the boundary and subsequent annihilation produces plastic shearing of the sample. In addition to retrieving the core energy of the tilt boundaries at all misorientations, the theory correctly captures the order of magnitude of the migration rate as well as the two-folded dependence of the shear-migration coupling factor on the misorientation angle.

The present continuous approach can seamlessly evolve into a coarse-grained model for averaged crystal dislocation/disclination densities, able to reflect their self-organized behavior at larger polycrystalline scale. This ability allows further investigation of alternative grain boundary mechanisms for plasticity, e.g., grain rotation and emission/absorption of dislocations at grain boundaries, in media where dislocation-based plasticity is limited, as in polynanocrystals.

AF-18-179

Full field modelling of recrystallization thanks to level set method - A step toward better mean field models

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-179

M. Bernacki ¹, N. Bozzolo ¹, S. Benjamin ¹, L. Roland ², S. Amico ³.

¹Mines ParisTech CEMEF - Sophia Antipolis (France), ²EPFL - Neuchatel (Suisse), ³Transvalor - Sophia Antipolis (France).

One of the research activities of CEMEF (Mines Paristech) is dedicated to the development of a very promising numerical methodology for modelling recrystallization at the microscopic scale. This approach is based on a Finite Element (FE) discretization, Level Set (LS) framework and anisotropic mesh adaptation.

It is well known that the micro (or nano) structure of metals is a key factor for determining the constitutive law during forming and for predicting components final properties. To treat in an average way, the evolution of the material microstructure during thermal and mechanical treatments, the classical method, well known as “mean field approach”, consists in fact in a macroscopic description, selecting representative material parameters (grain size, phase percentage, precipitates, etc.) and to identify physical laws which govern the evolution of these parameters, and their influence on the mechanical behavior. The macro approach is quite convenient for coupling thermal, mechanical and physical computations, but it suffers several limitations and needs a large amount of experiments to identify the physical laws describing microstructure evolution.

On the other hand, computation at the microscale is now possible and is developed for a potentially more realistic description of materials under the concept of “full field approach”. Micro modeling is potentially much more accurate but, due to heavier computational cost at the local micro level, direct coupling with macro thermal and mechanical simulations seems limited to 2D problems and simple parts, even with large clusters of computers.

One way to view the short term applications is to use micro modeling of material in post processing, to predict microstructure evolution for a limited number of locations in the work piece, neglecting coupling effects. Another method is to use the micro approach to help identification and improvement of mean field models. Such an approach is developed in 2D and 3D at CEMEF for recrystallization and grain growth phenomena. Detailed of this approach will be presented.

CM-18-189

Etude comparative de la transformation martensitique dans les alliages NiTi et Titane β

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-189

L. Héraud, P. Castany, T. Gloriant.

INSA Rennes, UMR CNRS 6226, Sciences Chimiques de Rennes/ Equipe Chimie-Métallurgie - Rennes (France).

Les Matériaux à Mémoire de Forme (AMF) à base de titane rencontrent un succès grandissant dans de nombreux domaines (aérospatial, médical, sport...).

Leurs caractéristiques originales, l'effet superélastique et l'effet mémoire de forme, qui sont dues à une transformation martensitique sous contrainte, permettent leur utilisation pour la fabrication de nombreux dispositifs biomédicaux (stents, arcs orthodontiques, limes endodontiques, agrafes...)

Les alliages nickel-titane comme le Nitinol[®] sont des alliages intermétalliques avec une teneur en nickel proche de 50% atomique, ils présentent d'excellentes caractéristiques AMF mais sont difficiles à usiner et la présence de nickel, allergène, est un frein à leur utilisation en médecine.

De nouveaux alliages de titane β -métastables, sans nickel, sont actuellement développés, ils montrent une meilleure biocompatibilité tout en gardant un caractère superélastique.

Cette présentation s'axe sur l'étude comparative de la transformation martensitique dans un intermétallique Ni-Ti et dans un alliage de titane β -métastable.

Les courbes de tractions cyclées permettront de mettre en lumière les hystérésis de transformation martensitique, les contraintes de transformation à température ambiante et les déformations résiduelles. Les résultats d'analyse mécanique dynamique (DMA) montreront que les températures de transformation martensitique sont dépendantes de la contrainte appliquée.

Les profils Synchrotron d'un Ni-Ti SE et d'un alliage de titane β -métastable seront étudiés afin de suivre l'évolution des paramètres de maille des alliages, et de mettre en lumière d'un côté la réversibilité de la transformation martensitique dans les alliages Ni-Ti et de l'autre l'évolution de la martensite résiduelle dans un β -métastable.

CM-18-199

Endommagement des bords découpés dans les aciers DP : caractérisation par laminographie à rayons X in-situ et simulation numérique

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-199

M. Kahziz ¹, T.F. Morgeneyer ¹, M. Mazière ¹, L. Helfen ², E. Maire ³, A. Perlade ⁴.

¹MINES ParisTech, Centre des Matériaux, CNRS UMR 7633, BP 87, 91003 - Evry (France),

²ANKA/Institute for Photon Science and Synchrotron Radiation, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), D-76131 - Karlsruhe (Allemagne), ³Université de Lyon, INSA-Lyon, MATEIS CNRS UMR5510, 7 Avenue Jean Capelle, 69621 - Villeurbanne (France),

⁴ArcelorMittal Research, Voie Romaine-BP30320, 57283 - Maizières-Lès-Metz (France).

La performance mécanique des pièces de structures automobiles fabriquées à partir de tôles d'acier dual phase (DP) est souvent réduite par la présence des bords découpés. En effet, lors des étapes de mise en forme, des déchirures s'initiant sur le bord ont été détectées.

L'objectif de cette étude est de mieux comprendre l'endommagement à l'état initial et son évolution lors d'un chargement mécanique d'un bord poinçonné. Ceci est réalisé en 3-D in-situ en utilisant la technique de laminographie à rayon X lors d'un chargement de traction-flexion de deux types de bord : bord poinçonné et bord usiné. La laminographie à rayon X est une technique récente d'imagerie 3-D qui permet d'observer des régions d'intérêt dans les objets étendus dans deux directions et fins dans la troisième. Pour le cas du bord poinçonné, nous avons observé que la zone rompue présente une rugosité et un micro-endommagement sous forme d'aiguilles sortant de la surface de la zone rompue et qui suivent les lignes d'écoulement. Lors du chargement mécanique ces derniers croissent et coalescent avec l'endommagement interne en formant des fissures inclinées à 45° par rapport à la direction de chargement. En revanche, l'endommagement dans le cas du bord usiné s'est initié à environ 800 µm loin du bord dans la zone ayant subi une importante striction.

La corrélation d'image sur des images 2-D prises lors des observations laminographie a été réalisée afin de déterminer les champs de déplacement dans la région d'intérêt. Ces champs ont été comparés à ceux trouvés par le calcul 2-D réalisé ayant servi à déterminer les conditions aux limites du calcul 3-D d'une boîte contenant ¼ du trou poinçonné/usiné. La

triaxialité des contraintes ainsi que la déformation plastique ont été calculées afin d'interpréter la différence de comportement entre un bord poinçonné et un bord usiné.

CM-18-201

Caractérisation in situ sous rayonnement synchrotron des mécanismes de superélasticité dans les alliages de titane β métastable

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-201

P. Castany, A. Ramarolahy, T. Gloriant.

INSA Rennes - Rennes (France).

Les alliages de titane beta métastable sont de plus en plus étudiés, notamment pour leurs propriétés superélastiques et à mémoire de forme. Ces propriétés spécifiques, ainsi que la possibilité de les élaborer uniquement à partir d'éléments biocompatibles, en font des candidats de choix pour remplacer les matériaux actuellement utilisés dans le secteur biomédical (stents, agrafes, arcs orthodontiques, ...).

Deux alliages superélastiques, de compositions Ti-24Nb-0,5N et Ti-24Nb-0,5O (%atomique), ont été élaborés au laboratoire par fusion en semi-lévitiation magnétique. Après un protocole thermomécanique adapté (laminage à froid, recuits, trempe), ces alliages présentent des propriétés superélastiques avec une déformation recouvrable similaire de plus de 2%. Bien que leur composition ne diffère que par la nature de l'élément interstitiel ajouté (oxygène ou azote), les comportements mécaniques de ces deux alliages sont très différents [1]. L'alliage allié à l'azote (Ti-24Nb-0,5N) montre un comportement classique pour cette famille d'alliage avec une courbe de traction présentant un plateau en contrainte. Ce plateau caractérise l'existence d'une transformation martensitique sous contrainte réversible qui est en général responsable de la superélasticité dans cette famille d'alliage. Cependant, l'alliage Ti-24Nb-0,5O ne présente pas de tel plateau, laissant à penser qu'un autre mécanisme réversible moins conventionnel permet d'obtenir la superélasticité. Afin d'étudier et de caractériser ces mécanismes réversibles, des essais de traction cyclique ont été réalisés in situ sous rayonnement synchrotron sur la ligne ID31 à l'ESRF.

L'étude détaillée des diffractogrammes obtenus ainsi que l'évolution des paramètres de maille et de l'intensité des différents pics permet alors de déterminer et comparer les différents mécanismes responsables de la superélasticité dans ces deux alliages.

[1] A. Ramarolahy et al., Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 9, p83, 2012.

CM-18-224

Effets du forgeage multiaxial sur la microstructure d'un alliage de Zirconium

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-224

M. Darrieulat, Y. Ben Ammar, A. Aoufi.

Ecole des mines de Saint-Etienne Laboratoire Georges Friedel UMR CNRS 5307 - Saint-Etienne (France).

Des éprouvettes de Zircaloy-4 présentant après trempe une microstructure de Widmanstätten ont été soumises à des passes de compression successives selon des directions orthogonales entre elles. Une soixantaine d'essais a été réalisée en variant la température de 550°C à 750°C (dans le haut domaine α), l'amplitude ($\Delta\varepsilon = 0,2$ à $0,6$) et la vitesse de la déformation ($\dot{\varepsilon} = 10^{-3}/s$ à $4/s$). Dans chaque cycle de trois passes, la contrainte est plus forte lors de la première compression que lors des deux autres. La texture évolue car à chaque fois les pôles $\langle c \rangle$ se relèvent vers la direction de la sollicitation. Mais un échantillon initialement isotrope est peu texturé à l'issue d'un cycle, car les effets des trois compressions se compensent (voir Figure).

A vitesses modérées, le procédé affine la microstructure puisqu'après un cycle à 750°C les grains, sensiblement équiaxes, ont une taille moyenne de 33 μm . Celle-ci se réduit à 18 μm à 650°C mais à condition d'effectuer deux cycles. Toutefois, les meilleurs résultats sont obtenus en accroissant la vitesse de déformation à 4/s, où il est possible d'obtenir 10 μm à 750°C après un cycle. Il faut noter à partir de $\dot{\varepsilon} = 2/s$ un changement dans l'évolution microstructurale du matériau : alors qu'à faible vitesse, les cristallites ne se referment que progressivement en gardant de nombreux sous-joints, à vitesse supérieure la plus grande partie des grains résultants est recristallisée. La taille des grains varie aussi avec les recuits. On peut, par exemple, la faire chuter à 22 μm après un cycle à $10^{-1}/s$ et 650°C. Mais à 750°C, un maintien en température agit en sens opposé. Un traitement thermomécanique du Zircaloy-4 à base de forgeage multiaxial doit donc être réglé de façon très précise entre 600°C (température au-dessous de laquelle de grandes colonies de lamelles persistent) et le transus β situé à 810°C.

AF-18-247

Synthèse et caractérisation de tungstène nanométrique par mécano-synthèse

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-247

S. Dine ¹, D. Vrel ¹, V. Malard ², B. Rousseau ³, C. Grisolia ⁴, G. Pieters ⁵.

¹LSPM-CNRS - Villetaneuse (France), ²CEA - Marcoule (France), ³CEA - Saclay (France), ⁴CEA - Cadarache (France), ⁵CEA - cadarache (France).

Dans le cadre du projet international ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) plusieurs problèmes liés aux matériaux restent à résoudre. Parmi ceux-ci, l'étude de la pulvérisation de composants faisant face au plasma (et notamment des matériaux du divertor) liés aux flux thermique et ionique élevés, et leur retraitement, est essentielle.

Le travail présenté concerne la synthèse et la caractérisation de poudres modèles de tungstène (matériau retenu dans la conception du divertor), afin de pouvoir prédire le comportement des poudres qui seront produites au cours du fonctionnement du réacteur ITER. La réaction a lieu par mécanosynthèse entre trioxyde de tungstène et le magnésium. L'influence de la concentration des précurseurs, d'un modérateur, ainsi que de la vitesse de broyage ont été étudiées. La caractérisation structurale par diffraction des rayons X montre que les nanopoudres obtenues ont une structure tungstite (BCC), et l'analyse de la morphologie de la poudre par microscopie électronique à balayage MEB révèle des grains sphériques de diamètre variant de 30 à 70 nm, avec une surface spécifique de 15.91 m²/g. Enfin, la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX) de la poudre du W montre nettement les signaux associés à la présence du W.

AF-18-259

Etude Défaut Criques de Rives sur bobines laminées à chaud

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-259

F. Lemboub.

centre de recherche URASM/CSC ANNABA - Annaba (Algérie).

Les bandes laminées à chaud à l'usine d'EL -Hadjar (Algérie) présentent des défauts sur rives plus au moins graves rendent leurs transformations au découpage couteux et parfois impossible du fait d'endommagement des rouleaux.

L'étude a montré qu'on est en présence de deux différents défauts:

- a) Lignage de rives: d'origine train à chaud.
- b) Criques sur rives: d'origine Acierie à brames.

Nous avons utilisé pour notre étude les techniques suivantes:

- Analyse chimique par spectrométrie ARL.
- Essais de dureté HRB.
- Analyse Macrographique.
- Analyse Micrographique.

CM-18-280

Evolution et hétérogénéité du glissement planaire dans le cuivre et dans le fer monocristallin analysé par microscopie à force atomique.

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-280

C. Kahloun, L.T. Le, S. Queyreau, G. Monnet, P. Franciosi.

charlie.kahloun@lspm.cnrs.fr - Charlie.kahloun@lspm.cnrs.fr (France).

Evolution et hétérogénéité du glissement planaire dans le cuivre et dans le fer monocristallin analysé par microscopie à force atomique.



C. Kahloun¹, L. T. Le¹, S. Queyreau¹, G. Monnet², P. Franciosi¹

¹LSPM –CNRS-, UPR 3407, Université Paris 13, 93430 Villetaneuse France

² EDF R&D, MMC, 77818 Moret-sur-Loing x France

L'activité plastique des matériaux cristallins se manifeste en surface par l'apparition de marches de glissement que l'on peut observer par microscopie à force atomique (AFM). Un traitement des données AFM [1] permet d'associer aux marches deux paramètres topographiques qui combinés à l'orientation du cristal conduisent à la détermination du glissement de chaque bande [2-3].

Deux essais de traction sur micro-éprouvette mono-cristalline de fer et de cuivre ont été réalisés in situ sous AFM entre 0 et 8% de déformation plastique. L'orientation des éprouvettes est choisie pour activer en glissement simple les plans (110) du fer et (111) du cuivre. Des mesures topographiques sont effectuées à chaque accroissement de 0.5% de déformation, dans une

même zone de 100  m X 100  m. Le glissement dans chaque bandes est déterminé à chaque étape de la déformation plastique. Nous étudions l'évolution du glissement de chaque bande ainsi que l'hétérogénéité de glissement d'une bande à l'autre.

Les résultats obtenus montrent que la répartition spatiale et l'évolution de la déformation plastique au cours de l'essai de traction sont très différentes dans le cuivre et dans le fer. Le

point essentiel de cette comparaison est que la déformation plastique du fer est réalisée par l'accroissement du glissement de chaque bande dont le nombre tend à devenir constant alors que la plasticité du cuivre est assurée par la multiplication des bandes de glissement dont l'intensité de glissement reste constante.

[1] C. Kahloun , R. Badji , B. Bacroix , M. Bouabdallah , 2010. Contribution to crystallographic slip assessment by means of topographic measurements achieved with atomic force microscopy.

Mat. Charact., 61 (9), 835-844.

[2] C. Kahloun , Le L. T., G. Monnet , M-H. Chavanne Ait E., P. Franciosi 2013. Topological analysis of (110) slip in alpha-iron crystal from in-situ tests in atomic force microscope.

Acta Materialia, nov 2013.

[3] C. Kahloun, L. T. Le, G. Monnet, M-H. Chavanne, E. Ait, P. Franciosi . Quantitative analysis of slip topography on a crystal surface from AFM in-situ tensile test. SSP-Cargèse nov 2013.

CM-18-286

Elaboration par métallurgie liquide d'un composite aluminium A1350 - nanofibres de carbone à propriétés mécaniques améliorées.

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-286

P. Royes ¹, N. Masquelier ¹, T. Bréville ², D. Balloy ³.

¹Nexans - Lens (France), ²Atys Consulting Group - Herbeys (France), ³UMET - Villeneuve D'ascq (France).

Nous proposons ici une méthode d'élaboration de composite aluminium A1350-nanofibres de carbone. Les nanofibres de carbone (NFC) sont revêtues de cuivre par la méthode *molecular level mixing*, pour obtenir un mouillage des NFC par l'aluminium liquide et éviter la formation de carbure Al_4C_3 [1], et directement intégrées dans le métal liquide. Cette méthode originale permet d'élaborer le métal liquide composite par fusion électrique à induction et de réaliser des barreaux ($\varnothing 26\text{mm}$) en coulée batch dans des moules métalliques (coulée semi-continue).

Une démarche de caractérisation macroscopique et microscopique est proposée pour déterminer la bonne intégration des NFC à la matrice aluminium et quantifier pour la première fois la contribution réelle des NFC aux caractéristiques mécaniques sur des échantillons élaborés en voie liquide.

Des fils ébauches ($\varnothing 7.35\text{mm}$) sont obtenus à partir des barreaux bruts de coulée selon deux chemins de déformation : à froid et à chaud (450°C). Des essais de tractions sur fils ébauches montrent que le chemin de déformation à chaud permet d'obtenir des barreaux composites ayant une résistance mécanique R_m améliorée jusqu'à +18% par rapport à une référence réalisée dans les mêmes conditions. Les tractions réalisées sur fils ébauchés déformés à froid montrent un R_m amélioré de +10%. L'impact des conditions d'élaboration sur l'amélioration de la résistance mécanique est discuté.

[1] Se-Il Oh, Jun-Young Lim, Yu-Chan Kim, Juil Yoon, Gyeong-Ho Kim, Joonho Lee, Yun-Mo Sung, and Jun-Hyun Han. Fabrication of carbon nanofiber reinforced aluminum alloy nanocomposites by a liquid process. *Journal of Alloys and Compounds*, 542:111–117, 2012.

CM-18-289

Synthèse et stabilité de matériaux intermétalliques de type semi-Heusler: l'exemple de NiTiSn

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-289

A. Berche, V. Monino, E. Ruiz, F. Rouessac, R.M. Ayrat, J.C. Tedenac, M. Tillard, P. Jund.

Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France).

Les alliages intermétalliques de type Heusler, de composition X_2YZ , possèdent une structure cubique à faces centrées constituée de quatre sous réseaux interpénétrés. Avec un remplissage de seulement la moitié des sites tétraédriques, les composés de formule XYZ appartiennent au type semi-Heusler. Cette classe de composés est remarquable par ses propriétés particulières qui peuvent être mises à profit dans les domaines du magnétisme, de l'électronique, de la conversion d'énergie... On peut citer à titre d'exemple, la mise en évidence récente d'excellentes propriétés thermoélectriques pour les matériaux à base de NiTiSn.

C'est pourquoi nous avons focalisé notre étude sur ce composé et notamment sur sa synthèse, qui reste un challenge. En effet, les diagrammes de phases ternaires que nous avons calculés (méthode CalPhaD) montrent des équilibres thermodynamiques complexes avec en particulier la formation simultanée de plusieurs phases intermétalliques, qui est à l'origine des difficultés d'obtention d'un matériau monophasé de haute pureté nécessaire à des utilisations ultérieures. Nous avons réalisé une étude comparative des méthodes de synthèse (fusion à l'arc, SHS, mécanosynthèse) et montré que le choix de la méthode est d'une grande importance pour atteindre les objectifs. L'optimisation des conditions expérimentales et la mise en œuvre de post traitements adaptés permet de réduire très significativement le taux de phases secondaires dont la présence est nuisible à de bonnes propriétés.

CM-18-308

Influence de mécanismes athermiques sur les transformations de phases dans les alliages Al-Cu

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-308

R. Besson, J. Kwon, L. Thuinet, M.N. Avettand-Fènoel, A. Legris.

CNRS - UMET - Villeneuve D'ascq (France).

Bien que les alliages Al-Cu soient l'objet d'études intensives depuis plus d'un siècle, le domaine rich en Cu présente encore un grand nombre de composés ordonnés complexes mal connus. Afin d'interpréter la formation de ces phases riches en Cu, nous avons employé des calculs de structure électronique en conjonction avec l'approche M2BCE récemment développée, reposant sur des développements en amas partiellement réciproques. Cette démarche fournit un guide pour l'identification des structures les plus stables, aboutissant à une description détaillée de l'énergétique du système Al-Cu. Le résultat le plus notable est la mise en évidence d'un grand nombre de composés subissant la transition de Bain $cfc \rightarrow cc$ pour des teneurs en Cu comprises entre 50 et 80 %. Ces instabilités constituent un mécanisme athermique plausible, pour rendre compte de la formation privilégiée du composé Al_4Cu_9 , observé dans de nombreux procédés d'élaboration à basse température.

CM-18-311

Etude ab initio du composé Al_4Cu_9

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-311

R. Besson, J. Kwon, L. Thuinet, M.N. Avettand-Fenoël, A. Legris.

UMET - CNRS - Villeneuve D'ascq (France).

Des simulations atomiques par la méthode de la fonctionnelle de densité sont mises en œuvre pour étudier les défauts ponctuels dans le composé Al_4Cu_9 , lequel présente expérimentalement une stabilité surprenante. En raison de la structure assez complexe de ce composé, une approche de thermodynamique statistique reposant sur une hypothèse de défauts indépendants (ADPI) est requise pour obtenir les diverses quantités de défauts, antisites, lacunes et interstitiels en fonction de la température et de l'écart à la stœchiométrie, ainsi que l'énergie libre de Al_4Cu_9 . La validité de l'approche ADPI et les interactions entre défauts ponctuels sont ensuite examinées, par (i) des simulations Monte-Carlo à l'aide de potentiels empiriques pour Al-Cu et (ii) des simulations ab initio de configurations complexes de défauts ponctuels dans les composés riches en Al. Le comportement non-stoechiométrique de Al_4Cu_9 , contrastant avec celui d'autres composés Al-Cu, fournit une explication pour sa stabilité inhabituelle.

AF-18-330

Influence of cobalt addition on structural properties of Al-Co-Ti alloys prepared by high frequency magnetic induction fusion

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-330

N. Sassane ¹, M.Y. Debili ², N.E. Boukhris ³.

¹Etudiante en doctorat - Annaba (Algérie), ²professeur - Annaba (Algérie), ³maitre de conférence - Annaba (Algérie).

The aim of this paper is to study the influence of cobalt content on structure and phase transformation in ternary Al-Co-Ti alloys (2at%Ti), prepared by high frequency induction fusion and solidification to room temperature. Cobalt aluminides formed during solid state transformation are of great interest in use as primary materials in skeletal catalysis. Several AlCoTi alloys with cobalt content in atomic percent (5%,10%,15%,20%,25% and 30%) have been investigated by means of x-ray diffraction(XRD) ,scanning electron microscopy(SEM) and thermal analysis. More specifically in this paper we have focused attention on the influence of high frequency magnetic fusion on the microstructure of Al rich alloys containing the Al₉Co₂ aluminide type compound which is stable over a wide composition range of cobalt. Lattice parameter variation as well as microhardness with cobalt content show particular behaviors that may be related to metastable complex intermetallic compounds formation.

CI-18-343

Utilisation de l'outil thermodynamique pour la prédiction de la microstructure d'aciers réfractaires

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CI-18-343

J.M. Joubert ¹, W. St-Fleur ¹, J. Sarthou ¹, A. Steckmeyer ², B. Fournier ².

¹ICMPE/CNRS - Thiais (France), ²Manoir Industries - Pîtres (France).

Les aciers réfractaires fortement alliés sont utilisés sous forme de tubes dans la partie chaude des fours de craquage et de reformage dans l'industrie pétrochimique. Ces alliages ont une teneur élevée en chrome nécessaire pour maintenir les propriétés de haute résistance à la corrosion alors qu'une forte teneur en nickel permet de conserver la structure austénitique nécessaire pour assurer de bonnes propriétés de fluage. Dans ces alliages, la précipitation fine de carbures primaires (issus de la solidification) et secondaires (issus du vieillissement) est responsable des bonnes propriétés mécaniques à haute température.

Jusqu'à présent, le développement industriel de ces alliages a été effectué de façon essentiellement empirique. Cependant, des outils de modélisation peuvent être utilisés dans le but d'améliorer certaines caractéristiques des alliages. Parmi eux, la méthode Calphad a été choisie pour sa capacité à décrire les systèmes multi-éléments complexes.

Dans ce travail, des calculs effectués avec différentes bases de données thermodynamiques (TCFE7, TTNI7, TCNI5) ont été comparés entre eux et confrontés aux résultats expérimentaux obtenus par analyse thermique et après mise à l'équilibre de compositions industrielles à différentes températures.

On a pu tirer des conclusions concernant :

- l'aptitude de la méthode Calphad à reproduire la microstructure observée pour ces compositions complexes
- la base de données la mieux adaptée pour ces alliages dont les compositions sont à mi-chemin entre les aciers classiques et les superalliages à base nickel.

L'outil thermodynamique est ensuite utilisé pour le développement industriel de nouvelles compositions d'alliages.

CM-18-357

TEM characterization of the microstructure and deformation micromechanisms of new Ni-based polycrystalline superalloys

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-357

M. Hantcherli ¹, F. Pettinari-Sturmel ¹, J. Douin ¹, P. Villechaise ², J. Cormier ², A. Devaux ³.

¹CEMES CNRS - Toulouse (France), ²PPRIME ISAE ENSMA - Poitiers (France), ³Aubert & Duval - Ancizes (France).

For more than 30 years, several studies have been performed to understand and improve the mechanical properties of Ni-based superalloys designed for turbine blades as well as turbine disk application. These alloys experience severe using condition combining tensile test, creep and fatigue at different temperatures. The development and the optimization of these materials have been possible through multiscale approaches combining experiment and modeling. These researches have allowed a thorough understanding of the relation between the macroscopic behavior and the characteristics of the microstructure. But, in the current competitive aeronautic context, efforts have still to be done to allow the development of new superalloys.

This work is also aimed to focus on the characterization of the new AD730TM Ni-based polycrystalline superalloy. More precisely, the microstructure, which consists in multimodal g' precipitates, has been characterized using conventional TEM observations. Then, post mortem TEM observation and in situ TEM straining experiments have been performed to identify the pertinent deformation micromechanisms, which control the macroscopic deformation. The interactions between the dislocations and the g' precipitates have been identified and compared to previous results obtained in similar Ni-Based disk superalloys. Else, the effect of heat treatment on the microstructure and the influence of any evolution of the initial microstructure on the creep behavior have been carefully analyzed.

CM-18-375

Influence du grenailage de précontrainte sur l'acier inoxydable AISI 301LN

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-375

R. Guiheux ¹, S. Berveiller ², D. Bouscaud ², R. Kubler ², E. Patoor ², Q. Puydt ¹.

¹IRT M2P - Metz (France), ²Arts et Métiers ParisTech - Metz (France).

Le grenailage de précontrainte est un procédé couramment utilisé dans les industries automobiles et aéronautiques. La pièce traitée est soumise à un jet de grenailles impactant la surface avec plus ou moins d'intensité. Ce procédé induit une déformation inélastique de la surface de la pièce générant des contraintes résiduelles de compression bénéfiques pour la tenue en fatigue des pièces traitées. Dans ce travail, le grenailage d'un acier inoxydable AISI 301 LN présentant un effet de plasticité de transformation, ou effet TRIP (Transformation Induced Plasticity) est étudié. Des échantillons de dimensions 60 x 60 x 10 mm³ (massif semi-infini) et des éprouvettes minces type Almen (1.29 x 76,2 x 18.9 mm³) en acier 301 LN sont soumis à un jet de grenailles « turbine » pour différents paramètres de grenailage. Des grenailages simples avec des grenailles de 0.4 mm et 0.6 mm de diamètre puis des grenailages double via l'utilisation successive de ces deux types de grenailles ont été réalisés. La vitesse de projection des grenailles est aussi l'un des paramètres qui a été étudié au cours de ces essais. Les différents échantillons ainsi traités ont été caractérisés par différentes méthodes, à différentes échelles. A l'échelle de la structure, la déformée des éprouvettes type Almen et l'état de surface (microgéométrie) après grenailage ont été mesurés. Une analyse de l'évolution de la microstructure et du profil de microdureté en sous-couche a été réalisée. La diffraction des rayons X, a permis de déterminer la proportion des phases - austénite et martensite - et la distribution des contraintes résiduelles au sein de la pièce pour chaque phase. Cette étude expérimentale va servir à calibrer et valider des modèles de grenailage sur matériaux à effet TRIP.

CM-18-378

Etude expérimentale de la précipitation des carbures (V,Mo)C dans des aciers et amélioration des bases de données thermodynamiques

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-378

C. Bellot ¹, E. Cabrol ².

¹ACRDM - Tarbes (France), ²ICA - Albi (France).

La simulation thermodynamique est un outil important dans le développement de nouveaux alliages métalliques puisqu'elle permet d'optimiser les compositions chimiques et les traitements thermiques tout en limitant les manipulations expérimentales. De nombreux logiciels de calcul thermodynamique basés sur le principe de minimisation de l'énergie de Gibbs existent (Thermocalc, Matcalc, ...). Les diagrammes de phases peuvent ainsi être calculés en fonction des variations de compositions chimiques et de températures. Cependant, la détermination expérimentale de ces diagrammes de phases, notamment des différents types de précipités, est aujourd'hui très onéreuse. Cela devient d'autant plus vrai que les alliages développés actuellement contiennent de plus en plus d'éléments. Ainsi, la fiabilité des prédictions dépend de la bonne description des phases dans les bases de données thermodynamiques qui reste aujourd'hui limitée par le peu de données expérimentales disponibles.

Ainsi, afin d'acquérir des données expérimentales fiables et nombreuses dans le but d'améliorer les bases de données thermodynamiques, des techniques de caractérisations comme l'extraction sélective des précipités par dissolution ont été mises au point. Cette technique permet ainsi d'accéder à la cristallographie des précipités, leurs compositions chimiques, leurs tailles et leurs formes ainsi que leurs quantités sur plusieurs cm³ de matériaux. La solubilité des éléments chimiques dans la matrice peut également être déterminée ainsi que l'évolution de la composition chimique de la matrice au cours de la précipitation.

Dans cet exposé, la technique de dissolution sélective sera utilisée pour étudier la précipitation dans des aciers des carbures (V,Mo)C lors de l'austénitisation. Les jeux de données

expérimentales seront ensuite utilisés pour améliorer les bases thermodynamiques et la base optimisée sera alors validée sur des aciers de compositions chimiques différentes présentant des précipités de même type.

Nous montrerons alors que la technique d'extraction sélective des précipités par dissolution est une technique efficace pour acquérir de jeux de données expérimentales, qui peuvent être directement utilisés pour la compréhension des mécanismes de précipitation, mais également dans le but d'optimiser les bases de données thermodynamiques sur des systèmes chimiques très complexes.

CM-18-380

Etude des zones d'interfaces dans des matériaux fer/Ferrite

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-380

R. Guicheteau, J.F. Silvain, J.L. Bobet.

ICMCB - Pessac (France).

Afin de caractériser les mécanismes de diffusion entre du fer et une ferrite de type Ni-Zn ($\text{NiZnFe}_4\text{O}_8$), 3 systèmes modèles ont été étudiés. Le premier correspond à un système type couche mince, avec un support de ferrite sur lequel une couche de fer a été déposée par dépôt en phase vapeur. Le deuxième et le troisième correspondent à des mélanges de poudres soit respectivement un mélange de poudre Fer-Ferrite et un mélange de poudre type « cœur-écorce » avec un cœur de fer et une écorce de ferrite. Ces derniers systèmes ont été comprimés à froid puis ont subits un frittage libre à différentes températures comprises entre 500°C et 900°C. Les matériaux ainsi obtenus ont été caractérisés par microscopie électronique, dilatométrie horizontale, microsonde de Castaing et diffraction des rayons X. Les résultats montrent dans un premier temps, qu'une réaction d'oxydoréduction intervient au dessus de 600°C menant à la formation de FeO, $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ et FeZnO. Puis dans un second temps, un phénomène complexe de diffusion entre Ni, Fe et O a pu être mis en évidence. La combinaison et l'alternance de ces deux phénomènes conduit alors à la consommation totale de la phase minoritaire.

CM-18-392

Caractérisation d'une fonte à haut chrome alliée au niobium pour des cylindres de laminoir

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-392

F. Delaunois ¹, V. Stanciu ¹, M. Sinnaeve ², V. Vitry ¹.

¹Université de Mons - Mons (Belgique), ²Marichal Ketin - Liège (Belgique).

Les cylindres de laminoir sont les éléments qui subissent les contraintes les plus élevées dans un train à bandes à chaud. Leur durée de vie mais également la qualité des pièces obtenues dépendront dès lors de leur performance.

Les fontes à haut chrome sont utilisées comme métal de table dans les cylindres de laminoir présents dans les quatre premières cages finisseuses. Elles contiennent une teneur élevée en chrome et sont fortement alliées, ce qui leur permet une meilleure résistance à l'usure. Cette nuance n'est cependant pas utilisée pour les trois dernières cages finisseuses qui sont en fonte ICDP (Indefinite Chill Double Pour) car elle est sensible à l'apparition du phénomène de collage pour ces dernières cages.

Afin d'améliorer les propriétés de ces fontes à haut chrome, il est envisagé d'ajouter du niobium dans ces nuances.

Dans ce travail, divers teneurs en niobium ont été ajoutées à une fonte à haut chrome classique et les alliages résultants ont été caractérisés : leur microstructure a été observée par microscopie optique et électronique et leur dureté a été mesurée. De même, des essais d'oxydation à chaud des nuances contenant du niobium ont été réalisés.

Les résultats de dureté montrent une homogénéité des propriétés mécaniques au sein d'un même cylindre. Les conclusions montrent également que la présence de niobium n'influence pas les microstructures des nuances étudiées (pas d'affinement observé en microscopie optique ni en microscopie à balayage), et très peu leurs propriétés mécaniques. La réalisation en laboratoire de traitements thermiques sub-critiques (avec zéro, un ou deux traitements thermiques de revenu, suivis de trempes à l'azote) a permis d'étudier la cinétique de déstabilisation de l'austénite résiduelle. On observe ainsi une diminution de la dureté avec l'augmentation du nombre de revenus réalisés.

AF-18-397

OPTIMISATION DU PROCEDE DE NANOSTRUCTURATION PAR MALAXAGE SUR DEUX ACIERS : C45 ET 316L

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-397

C. Langlage¹, A. Roman¹, D. Schlegel², M. Folea³, D. Chamoret¹, N. Lebaal¹, E. Gete¹.

¹IRTES-UTBM - Belfort (France), ²IRTES-ESTA - Belfort (France), ³UT Brasov - Brasov (Roumanie).

Les matériaux nanostructurés présentent des propriétés intéressantes, notamment dans le domaine mécanique en offrant des propriétés de dureté très élevées associées à des couches superficielles compactes et continues par rapport au substrat. Parmi les techniques de nanostructuration, le malaxage qui combine des effets thermiques et mécaniques, s'avère être une technique rapide et simple utilisant des outils adaptables aux machines d'usinage classiques. Le principe du malaxage consiste à faire tourner un outil dont la surface est lisse contre le matériau à traiter, puis translater cet outil, tout en contrôlant la force verticale appliquée sur l'outil.

Dans ce travail, le procédé de malaxage a été expérimenté sur deux aciers couramment utilisés en industrie, un acier standard C45 et un acier inoxydable 316L. Des plans d'expérience ont été mis en place, afin de rechercher des paramètres expérimentaux optimaux. Les couches traitées ont été évaluées en termes d'épaisseur, taille de grains et microstructure. Lorsque la vitesse de rotation de l'outil, sa vitesse de déplacement et l'effort appliqué sur l'outil sont bien choisis, il est possible de générer des couches d'une épaisseur allant jusqu'à 100µm, comportant des grains dont la taille a été divisée par un facteur allant de 4 à 100, et dont la dureté peut tripler par rapport au substrat.

CM-18-400

Simulation numérique de la précipitation pour les superalliages à base Ni et Co

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-400

M. Bonvalet, T. Philippe, D. Blavette.

Groupe de Physique des Matériaux UMR 6634 CNRS - Saint Etienne Du Rouvray (France).

A partir d'un modèle de classe, la germination, croissance et coalescence d'une seconde phase sont traitées simultanément dans une approche de type Kampmann-Wagner [1] élargie aux systèmes multi-composants. Les effets de régression sont pris en compte dans la germination d'une classe de précipités à l'aide de la théorie de Zeldovich [2] et la croissance et coalescence résulte de la compétition entre cinétique et thermodynamique et sont formulées à partir de la loi de croissance/coalescence récemment établie pour la maturation d'Ostwald dans un alliage multi-composant [3]. La loi de croissance est écrite pour une interface en équilibre chimique avec la matrice et tient compte des couplages de flux de diffusion [3]. L'approche ne nécessite pas de couplage avec un logiciel de type CALPHAD pour la détermination des compositions interfaciales, différentes des compositions d'équilibre en raison de l'effet de Gibbs-Thompson et des couplages de flux de diffusion, ces effets étant déjà inclus dans loi de croissance [3]. Le modèle repose sur une approximation de champ moyen et les profils de diffusion sont supposés quasi stationnaires. Les simulations numériques sont comparées aux travaux de la littérature pour la précipitation de la phase L12 dans une matrice c.f.c pour le système Ni-Cr-Al [4,5]. Après validation de l'approche, les travaux seront étendus à la précipitation de la phase γ' dans une matrice γ pour les superalliages à base cobalt [6].

[1] R. Kampmann, R. Wagner In : P. Haasen, V. Gerold, R. Wagner, F. Ashby Michael, editors. Decomposition of alloys : the early stages. Sonnenberg: Pergamon; 1984. p. 91.

[2] J. B. Zeldovich, Acta Physicochim. URSS 18 (1943) 1.

[3] T. Philippe et P.W. Voorhees, Acta Mater. 61 (2013) 4237.

[4] C. Booth-Morrison et al., Acta Mater. 56 (2008) 3422.

[5] L. Rougier et al., Acta Mater. 61 (2013) 6396.

[6] J. Sato et al., Science. 312 (2006) 90.

CM-18-417

Transformation martensitique β/α'' dans les alliages de titane : une technique alternative de reconstruction de la phase haute température

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-417

E. Bertrand ¹, P. Castany ², T. Gloriant ².

¹Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) - Nantes (France), ²INSA Rennes - Rennes (France).

Les alliages β -métastables peuvent subir une transformation martensitique sous contrainte après une trempe depuis le domaine β . Pour une teneur adéquate en éléments β -tagènes, la phase β (cubique centrée) peut se décomposer en phase α'' (orthorhombique C-centrée) sous contrainte permettant ainsi d'obtenir un effet superélastique, cette transformation étant réversible. Pour une teneur moins élevée en éléments β -tagènes, la phase β se transforme directement en martensite α'' lors de la trempe, permettant alors d'obtenir un effet mémoire de forme.

Nous allons montrer que pour les microstructures α'' de trempe, il est possible de déduire la microstructure et l'orientation cristallographique des grains β à haute température en réalisant une cartographie EBSD.

Les clichés de Kikuchi peuvent être directement indexés par la phase β , bien qu'elle ne soit pas présente dans l'alliage à température ambiante, offrant ainsi une manière simple de remonter à la microstructure d'origine. Bien que le taux d'indexation chute lors de cette opération, un nettoyage par extrapolation aux plus proches voisins permet d'obtenir une représentation fidèle de la microstructure β . Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus par les techniques classiques de reconstruction – par application des relations d'orientation entre la phase mère et la phase fille.

En plus d'être simple, cette technique très simple ne requiert pas d'indexation de la martensite α'' dont la microstructure est souvent trop fine pour être résolue par EBSD.

CM-18-443

Détermination expérimentale et modélisation de la croissance du grain austénitique dans un acier 2.25Cr-1Mo sans vanadium

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-443

S. Dépinoy¹, C. Toffolon-Masclat¹, A.F. Gourgues-Lorenzon², E. Kozeschnik³, B. Marini⁴, F. Roch⁵.

¹CEA-DEN/DANS/DMN/SRMA - Gif-Sur Yvette (France), ²Mines-Paristech - Centre des Matériaux, UMR CNRS 7633 - Evry (France), ³Institute of Materials Science and Technology, Vienna University of Technology - Vienna (Autriche), ⁴CEA-DEN/DANS/DMN/SRMA - Gif-Sur-Yvette (France), ⁵AREVA - Paris La Défense (France).

Les aciers bainitiques 2.25Cr-1Mo sont connus pour posséder de bonnes propriétés mécaniques en traction ainsi qu'une bonne résistance à la propagation de fissures. Toutefois, lors de la trempe de pièces épaisses, le gradient de vitesse de refroidissement dans l'épaisseur est susceptible de favoriser la formation de ferrite au coeur de la pièce, cette ferrite dégradant les propriétés mécaniques de l'acier.

L'apparition de la ferrite peut être retardée en augmentant la taille du grain austénitique. Cependant, la croissance du grain austénitique doit être maîtrisée : un grain trop gros peut en effet augmenter la température de transition ductile-fragile.

Le but de cette étude est de quantifier la cinétique de croissance du grain austénitique dans un acier 2.25Cr-1Mo sans vanadium. Les paramètres d'une équation analytique phénoménologique, dite « Equation de Beck » [1], ont été déterminés à l'aide des mesures expérimentales de taille moyenne de grain austénitique, réalisées après différents traitements thermiques. En parallèle, la croissance des grains a été simulée numériquement avec un modèle thermocinétique [2]. Dans ce modèle, la croissance du grain austénitique dépend de la mobilité des joints de grains et des forces motrices dues à l'énergie de surface des joints de grains, mais également des précipités AlN qui épinglent ces joints de grains et limitent la croissance. La nature et la distribution en nombre de ces précipités ont été estimées à l'aide de la composition chimique de l'acier ainsi qu'en simulant leurs cinétiques de précipitation lors des traitements thermiques. Les prédictions du modèle sont en bon accord avec les résultats

expérimentaux. Enfin, l'influence de la teneur en aluminium sur les caractéristiques des AIN et donc sur l'épinglage des grains austénitiques est présentée.

[1] Beck, P.A., J.C. Kremer, L.J. Demer, and M.L. Holzworth. 1948. "Grain Growth in High-purity Aluminum and in an Aluminum–magnesium Alloy." *Transactions of AIME* 175: 372-395.

[2] Rath, Markus, and Ernst Kozeschnik. 2013. "Coupled Grain Growth and Precipitation Modeling in Multi-Phase Systems." *Materials Science Forum* 753: 357–360.

CI-18-449

Recristallisation dynamique de la glace : observations in-situ du champ de déformation au cours de la germination.

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CI-18-449

M. Montagnat ¹, T. Chauve ¹, F. Barou ², A. Tommasi ², B. Beausir ³, C. Fressengeas ³, P. Vacher ⁴.

¹LGGE CNRS Univ. Grenoble Alpes - Grenoble (France), ²Géosciences Montpellier, CNRS, Univ. Montpellier 2 - Montpellier (France), ³LEM3, CNRS, Univ. Lorraine - Metz (France), ⁴SYMME, Univ. Savoie - Annecy-Le-Vieux (France).

La recristallisation dynamique (DRX) intervient au cours de la déformation des minéraux dans le manteau terrestre, de la glace dans les calottes polaires, et des métaux lors de la mise en forme par exemple. Par les modifications qu'elle induit sur les textures et les microstructures, la DRX peut fortement affecter le comportement mécanique. Au cours du fluage de la glace polycristalline, dans les conditions de laboratoire ($T/T_f \sim 0.98$; $\sigma \sim 0,5\text{MPa}$), la DRX se produit dès 1% de déformation macroscopique et se caractérise par la germination de nouveaux grains et la migration des joints de grains, qui doivent induire des modifications des champs de contrainte et de déformation inter- et intragranulaires.

Des essais de fluage ($\sigma=0,5-0,8\text{MPa}$, $T=-7^\circ\text{C}$, $2\% < \epsilon < 18\%$) ont été effectués sur des échantillons de glace granulaire ($D_g \sim 1\text{ mm}$) et sur des échantillons de glace colonnaire (microstructure 2D-1/2, $D_g \sim 10\text{ mm}$, dimensions $100*100*15\text{ mm}^3$). Ces derniers ne contiennent qu'un grain dans l'épaisseur, permettant des mesures de champs en surface aussi représentatives du volume que possible. Les textures et microstructures ont été caractérisées avant et après essais à l'aide d'un analyseur automatique de texture (AITA), et par EBSD sur des échantillons plus petits (SEM Crystal Probe, Géosciences Montpellier). Les données EBSD ont permis d'évaluer l'évolution d'une densité de dislocations géométriquement nécessaires [1]. Au cours des essais, le champ de déformation a été suivi par corrélation d'images numériques avec une résolution spatiale comprise entre 0,2 et 0,5 mm, et une résolution en déformation entre 0,2 et 1% [2].

Nos résultats montrent l'impact des mécanismes de DRX sur la redistribution du champ de déformation inter- et intragranulaire au cours de la déformation. En focalisant autour d'un point triple, nous montrons l'impact de la germination et de l'apparition de sous-joints de grains sur

cette re-distribution de la déformation locale. Ces observations sont complétés par des mesures post-déformation des orientations locales à haute résolution (AITA et EBSD).

[1] Beausir, B. and Fressengeas, C. Disclination densities from EBSD orientation mapping. *Int. J. of Solids and Struct.* 50 (2013): 137-146.

[2] Grennerat, F., Montagnat, M., Castelnau, O., Vacher, P., Moulinec, H., Suquet, P. and Duval, P. Experimental characterization of the intragranular strain field in columnar ice during transient creep. *Acta Mater.* 60 8 (2012): 3655-3666.

CM-18-452

Développement d'un essai de vieillissement accéléré sur alliages d'aluminium pour application aéronautique

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-452

L. Grosset ¹, C. Desrayaud ¹, A. Fraczkiwicz ¹, C. Bosch ¹, L. Anssems ², S. Becquerelle ³.

¹Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne - Centre SMS - Saint-Etienne (France), ²Hispano-Suiza - Matériaux et Procédés - Colombes (France), ³Hispano-Suiza - Recherche et Technologie - Colombes (France).

Suite à l'évolution des exigences pour le dimensionnement de certaines pièces aéronautiques auxquelles il est demandé une tenue en service plus longue (jusqu'à 90 000 heures) à des températures plus élevées (pouvant aller jusqu'à 250°C), le développement d'un essai de vieillissement accéléré devient nécessaire afin de comprendre le vieillissement des alliages d'aluminium et de prédire son influence sur le comportement mécanique de ces matériaux sous température. Trois alliages d'aluminium sont considérés dans cette étude : un alliage de fonderie et deux alliages aluminium-cuivre. L'évolution de leurs propriétés mécaniques telles que R_m , $R_{p0,2}$ et $A\%$ est suivie sur une plage de température comprise entre 120°C et 200°C, et est caractérisée par essais de traction et de fatigue. L'évolution microstructurale de ces alliages est également étudiée par microscopie électronique à balayage et à transmission. Les vieillissements des trois alliages d'aluminium sont opérés en étuve sur la plage de température décrite précédemment, pour des durées de vieillissement allant de 1 000 à 20 000 heures.

Dans cette présentation, les microstructures et les propriétés mécaniques de nos matériaux dans leur état initial non vieilli seront comparées à celles obtenues suite aux différents vieillissements. L'évolution des caractéristiques mécaniques sera reliée à une évolution en termes de précipitation, par le biais de la nature ou de la fraction volumique des précipités. Les premiers résultats montrent une tendance à l'abaissement de la résistance mécanique et de la limite d'élasticité à partir d'une température de 180°C, compensé par un gain non négligeable en allongement à rupture. Ces résultats s'appuient sur une modification visible de la microstructure dans laquelle le début de coalescence des précipités durcissants est observé.

CM-18-482

Relation microstructure-propriétés mécaniques pour des matériaux architecturés en aciers inoxydables duplex: Exploration expérimentale et simulations

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-482

H. Naser ¹, A. Deschamps ¹, M. Veron ¹, M. Mantel ¹, M. Mantel ², G. Parry ¹, N. Meyer ².

¹SIMAP, INPGrenoble-UJF BP75 - St Martin D'hères Cedex (France), ²CRU Ugitech, Av Paul Girod - Ugine (France).

Les aciers inoxydables duplex (DSS) sont des alliages biphasés d'austénite (CFC) et de ferrite (CC). La combinaison de ces phases apporte à l'alliage des propriétés mécaniques très élevées par rapport aux phases seules. Cependant, le comportement mécanique de cet alliage reste difficile à prédire à partir de celui de chacun de ses constituants [1]. L'effet synergétique est essentiellement dû, d'une part, à l'interaction entre les deux phases et d'autre part à la transformation de l'austénite métastable en martensite lors de la déformation [2].

Afin de mieux comprendre ce comportement complexe, un matériau modèle biphasé est réalisé. Ce modèle nous permettra d'explorer différentes architectures possibles et de réaliser ensuite une architecture optimale modélisant au mieux la relation microstructure/propriétés de DSS. Il s'agit en effet d'un micro/nanocomposite ayant une répartition régulière et fine des fils de ferrite dans l'austénite. La méthode non-conventionnelle de co-déformation par tréfilage à froid et de ré-empilement successifs a été adoptée pour fabriquer ce matériau modèle. Une méthodologie de mise en forme permettant d'élaborer des microcomposites duplex multi-échelles (figure 1-3) a été développée. Ces derniers seront raffinés davantage en vue d'obtenir un nanocomposite duplex architecturé.

Les nouveaux micro/nanocomposites fabriqués sont ensuite caractérisés dans l'optique de chercher des propriétés améliorées ou nouvelles. Parallèlement, une modélisation numérique par éléments finis est réalisée afin d'étudier l'influence des interfaces, la distribution des phases et la fraction volumique, sur le comportement mécanique de ce nouveau matériau architecturé.

[1] J.O. Nilsson and G. Chai, Duplex World 2010, 13-15 Oct Beaune (2010)

[2] C. Herrera, D. Ponge, D. Raabe, Acta Materiala 59 (2011) 4653-4664

CM-18-534

Etude de la recristallisation dans des alliages renforcés par dispersion d'oxydes

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-534

S. Zhong, M.A. Thual, V. Klosek, N. Lochet, Y. De Carlan, M.H. Mathon.

CEA - Gif Sur Yvette (France).

Ce travail participe au développement de nouveaux aciers ODS de type Fe 9-14%Cr pour les réacteurs de futures générations. Ces matériaux, grâce à la dispersion de nano-oxydes riches en Y, Ti et O, présentent d'excellentes propriétés à hautes températures. Les teneurs initiales en Y, Ti et O influent sur la cinétique de coalescence et donc sur le phénomène de recristallisation. Les comportements à hautes températures d'un alliage de référence Fe-14Cr-0.3%Ti-0.3%Y₂O₃ ainsi que de 4 nuances dérivées présentant différentes teneurs en Y, Ti et O ont été étudiés. Des analyses par DNPA, par EBSD et diffraction de neutrons ainsi que des tests de dureté ont été réalisés après différents traitements thermiques (durée de 0.5 à 3h et entre 1200°C et 1400°C) afin de suivre les évolutions de la microstructure au sens large du terme incluant la dispersion d'oxydes, les grains et leur orientation cristallographique. Nous avons montré que la recristallisation n'est observée, à partir de 1300°C, que dans les nuances à coalescence rapide c'est à dire riches en O et en Y. Cependant, selon l'élément d'alliage présent en plus grande quantité (Y ou O), les mécanismes de recristallisation sont différents ; le matériau enrichi en Y (1%), présente une croissance exagérée des grains accompagnée d'une modification de la texture cristallographique. Afin d'en comprendre l'origine de ces différences de comportement, nos efforts se sont focalisés sur les premiers stades de la recristallisation.

CM-18-554

Etude expérimentale de la mobilité des joints de grains dans un polycristal d'aluminium

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-554

B. Béucia, B. Bacroix, S. Queyreau, D. Chaubet, P. Franciosi.

LSPM-CNRS, UPR 3407, Université Paris13 - Villetatneuse (France).

La compréhension des mécanismes de recristallisation dans les polycristaux passe notamment par une étude de la mobilité des joints de grains, après différents taux de déformation.

Dans ce travail, nous étudions le mécanisme de migration induite par une faible déformation plastique (Strain Induced Boundary Migration, SIBM). Pour ce faire, des polycristaux d'aluminium de pureté commerciale ont tout d'abord été laminés et recuits, puis soumis à des séquences répétées de déformation plastique (à faible taux) et recuit réalisées in situ dans un MEB.

Grâce à une préparation appropriée des surfaces examinées, il est possible de suivre une même zone de l'éprouvette aux différentes étapes ; les distributions de taille et d'orientation des grains, et de désorientation des joints de grains sont obtenues à l'aide de la technique d'EBSD. Les lignes de glissement obtenues lors de la déformation plastique sont également étudiées et leur orientation déterminée à partir de l'orientation des grains (Fig. 1).

Ces observations mettent en évidence une mobilité différente selon le type de désorientation des grains de part et d'autre des joints et selon la nature simple ou multiple du glissement dans ceux-ci. On présente ces observations et l'on discute d'une part le lien qu'elles permettent – complétées par quelques analyses en microscopie en champ proche – entre les désorientations entre grains, les intensités relatives de glissement et l'importance du déplacement et de l'évolution de la courbure des joints, et d'autre part les convergences/désaccords avec la littérature assez rare rapportant de telles analyses.

AF-18-557

Etude de la cinétique de transformation de phase $\alpha' \rightarrow \alpha$ en conditions isothermes dans l'alliage de titane Ti-6Al-4V par résistivité électrique

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-557

N. Kherrouba, B. Mehdi, L. Rabahi, R. Badji.

Welding and NDT Research Center - CSC - Alger (Algérie).

Ce travail consiste à suivre la cinétique de transformation de phase $\alpha' \rightarrow \alpha$ en conditions isothermes dans l'alliage de titane Ti-6Al-4V. Pour cela une mise en solution a été réalisée à 1100 °C pour obtenir une microstructure entièrement composée de la phase β suivie d'une hypertrempe à l'eau qui permet d'avoir de la martensite hors équilibre. Consécutif à ces deux traitements, un revenu à 800 °C pendant plusieurs temps de maintien nous a permis d'obtenir différents taux de la phase α formée à partir de la transformation de la martensite α' . Ces derniers ont été estimés par résistivité électrique en utilisant la méthode des quatre points. L'analyse métallographique a permis de mettre en évidence les modifications microstructurales induites par les traitements thermiques réalisés, une analyse par DRX en utilisant l'affinement de Rietveld a, quant à elle, permis l'identification des différentes phases présentes et l'indexation des pics de diffraction (le logiciel MAUD a été utilisé pour ces fins). Enfin, un modèle par l'équation de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) est proposé pour déterminer les différents paramètres de la cinétique de transformation de phase $\alpha' \rightarrow \alpha$.

Les résultats de l'analyse métallographique ont permis d'identifier deux types de phase α qui se forme à partir de la martensite à savoir α_{GB} et α_{WGB} , la méthode de mesure de la résistivité par quatre points a été fructueuse dans la mesure où les paramètres de cinétique de transformation de phase déterminés par cette méthode sont en accord avec les observations métallographiques.

AF-18-566

Influence de la composition chimique et les traitements thermiques sur la dégradation des aciers au manganèse

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-566

D. Djidja ¹, A. Hadji ², H. Maouch ³.

¹Laboratoire de Fonderie, Université Badji Mokhtar, Annaba ALGERIE - Tizi Ouzou (Algérie), ²Laboratoire de Fonderie, Université Badji Mokhtar, Annaba ALGERIE - Annaba (Algérie), ³Unité de Recherche Appliquée en Sidérurgie Métallurgie URASM/CSC, Annaba, ALGERIE. - Annaba (Algérie).

Cette étude traite un acier au manganèse austénitique allié destiné à la production de cœurs de voies de chemin de fer qui sont parmi les pièces les plus sollicitées du réseau ferroviaire. Cet acier est caractérisé par un changement structurel en cours de service provoqué par écrouissage. Selon la microstructure formée après hypertrempe, la transformation de l'austénite en cours d'écrouissage en martensite et en bainite détermine sa durée d'exploitation. Le taux de transformation de l'austénite permet d'imposer un compromis entre les meilleures caractéristiques de l'acier de façon à supporter de grands efforts sans se détériorer.

L'objectif de cette étude est d'optimiser un cycle de traitement thermique afin de minimiser la perte de matière à l'usure par frottement.

L'addition du nickel, élément gammagène et du molybdène, élément alphagène et carburigène, favorisent un durcissement secondaire et influent sur le temps et le taux de transformation de l'austénite au cours de l'écrouissage.

Les échantillons élaborés dans un four à induction sont caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie optique et microscope électronique à balayage (MEB). Des essais d'usure par frottement sont effectués sur l'acier de base qui est employé à ce jour pour les cœurs de voie de chemin de fer, et sur des échantillons dans lesquels sont ajoutés du nickel et du molybdène.

Les résultats obtenus ont montré que l'introduction du molybdène et du nickel a fortement influencé le caractère de cristallisation. Une précipitation de carbures de formes et de finesses variables est observée dans la microstructure à l'état brut de coulée qu'à l'état traité. Ces éléments ont transformé une grande partie d'austénite en martensite et en bainite après les

deux cycles de traitements thermiques appliqués. Ceci a fortement influencé positivement la résistance à l'usure par frottement.

Cette étude a permis de mettre au point une nuance d'acier au manganèse pouvant être intégrée dans la production de cœur de voie de chemin de fer avec un meilleur cycle de vie.

CI-18-581

Application de la technique ACOM-TEM à la plasticité des métaux

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CI-18-581

E.F. Rauch.

Laboratoire SIMaP - Grenoble (France).

L'outil ACOM-TEM (Automated Crystal Orientation Mapping) est l'équivalent pour les microscopes électroniques en transmission (MET) des accessoires EBSD (Electron Back-Scattered Diffraction) qui équipent bon nombre de microscopes électroniques à balayage. Il s'en distingue par sa résolution spatiale qui est de l'ordre du nanomètre. Cet outil se compose pour l'essentiel d'un ordinateur qui prend le contrôle des bobines défectrices du microscope électronique via une carte de sortie analogique, d'une caméra CCD pour la capture de l'information et de logiciels qui permettent l'analyse des figures de diffraction [1-3].

L'identification de ces figures s'effectue par une technique originale de corrélation d'images ('template matching') qui permet d'extraire l'orientation cristallographique du cristal diffractant.

A ce jour, cet outil est installé sur une cinquantaine de MET et utilisé pour caractériser une large gamme de matériaux : métaux, céramiques, matériaux géologiques, semi-conducteurs, composés utilisés pour des batteries ou nanoparticules servant de catalyseurs.

L'objectif de ce travail est de faire le point sur l'apport de cette nouvelle technique quant à l'étude de la plasticité des métaux. En particulier, la correspondance entre images en champ clair et cartes d'orientation cristallographique permet de quantifier les relations entre dislocations – individuelles ou assemblées dans des parois de cellules - et désorientations cristallographiques. Par ailleurs, la reconstruction d'images virtuelles en champ sombre autorise la détermination ou, à défaut, la confirmation des vecteurs de Burgers pour des dislocations isolées [4].

[1] E.F. Rauch, and L. Dupuy, L.: Arch. Metall. Mater 50 (2005) 87-99

[2] E.F. Rauch and M Veron, J. Mater. Sci. Eng. Tech. 36 (2005) 552–556.

[3] E.F. Rauch, J. Portillo, S. Nicolopoulos, D. Bultreys, S. Rouvimov and P.Moeck, Zeitschrift für Kristallographie: (2010) Vol. 225, issue 2-3 pp. 103-109

[4] Rauch EF Veron M. Virtual dark field images reconstructed from electron diffraction patterns.
To be published in European Physical Journal Applied Physics

CI-18-597

Etude in-situ de l'austénitisation d'un acier faiblement allié : influence de la microstructure initiale et de la vitesse de chauffage

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CI-18-597

V. Esin ¹, V. Esin ², B. Denand ¹, B. Denand ³, Q. Le Bihan ¹, Q. Le Bihan ³, J. Teixeira ¹, J. Teixeira ³, M. Dehmas ¹, M. Dehmas ³, G. Geandier ¹, G. Geandier ³, E. Aeby-Gautier ¹, E. Aeby-Gautier ³, S. Denis ¹, S. Denis ³, T. Sourmail ⁴.

¹Institut Jean Lamour, Université de Lorraine - Nancy (France), ²Centre des Matériaux, Mines ParisTech - Evry Cedex (France), ³Laboratoire d'Excellence Design des Alliages Métallique pour Allègement des Structures (LABEX DAMAS), Université de Lorraine (France), ⁴Ascometal-CREAS - Hagondange (France).

Dans cette étude, nous examinons l'influence de la microstructure initiale sur la cinétique de formation de l'austénite en chauffage rapide dans un unique acier faiblement allié. Trois microstructures initiales ont été sélectionnées : ferrito-perlitique, bainitique et martensite revenue, afin de faire varier les fractions et tailles caractéristiques des constituants.

La cinétique de formation de l'austénite a été caractérisée in-situ par dilatométrie et diffraction de rayons X à haute énergie (DRX, Hasylab, Hambourg, Allemagne), en appliquant des vitesses de chauffage comprises entre 0,1 et 100 °C.s⁻¹. Les données de diffraction ont été analysées par affinement de Rietveld afin d'obtenir les évolutions de fractions massiques de chaque phase au cours du chauffage.

Grâce à l'emploi simultané de la dilatométrie et de la DRX à haute énergie, il a été possible de suivre non seulement la cinétique globale de l'austénitisation, mais également l'évolution de chaque phase (ferrite, cémentite et austénite résiduelle lorsqu'elle était présente à l'état initial). Les résultats obtenus confirment les données expérimentales disponibles dans la littérature sur l'austénitisation des différentes microstructures considérées. Le résultat le plus important est la mise en évidence de deux étapes d'austénitisation : une première correspondant à la transformation simultanée de la ferrite et de la cémentite ; une deuxième correspondant à la dissolution de la ferrite restante. Cette observation est bien établie pour une microstructure

ferrito-perlitique, mais n'a pas encore été rapportée pour une microstructure bainitique ou de martensite revenue.

Les résultats sont interprétés de manière qualitative à partir de simulations effectuées à l'aide du logiciel DICTRA. Les simulations suggèrent l'existence d'une taille critique de la cémentite au-delà de laquelle la deuxième étape d'austénitisation correspondrait à la dissolution de la cémentite au lieu de la dissolution de ferrite.

Remerciements : Cette étude a reçu le support financier de l'Agence Nationale de la Recherche (Aide no ANR-2010-RMNP-011-06).

CM-18-606

Influence des précipités Nb(N,C) sur les propriétés mécaniques d'un acier 316 Nb

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-606

W. Jolly ¹, C. Toffolon-Masclet ¹, S. Urvoy ¹, T. Guilbert ¹, F. Barcelo ¹, A. Soulié ¹, P. Wident ¹, B. Marini ¹, F. Cortial ², P. Petit ³, E. Suzon ⁴.

¹CEA-Saclay - Gif-Sur-Yvette (France), ²DCNS Research-CESMAN - La Montagne (France), ³Aubert&Duval-Usine des Ancizes - Les Ancizes (France), ⁴CEA-Valduc - Is-Sur-Tille (France).

L'acier 316 Nb est un acier inoxydable austénitique utilisé pour fabriquer certains composants de chaufferies nucléaires exposés sur de très longues durées à des sollicitations thermomécaniques significatives. Il est nécessaire de pouvoir garantir, en particulier, certaines propriétés durant la durée de fonctionnement des composants.

La microstructure de cet acier est composée principalement d'une matrice austénitique γ , de bâtonnets de ferrite δ et de précipités de carbonitrides de niobium Nb(N,C) primaires et secondaires. Les Nb(N,C) primaires précipitent dans les dernières poches de liquide lors de la solidification. Ces précipités sont regroupés en amas et plutôt de forme allongée. Leur taille peut atteindre plusieurs dizaines de micromètres. Les Nb(N,C) secondaires sont intragranulaires et de forme sphérique, de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres de diamètre [1]. Les conditions d'apparition de ces précipités secondaires sont encore mal appréhendées. De même, l'impact de ces deux populations de Nb(N,C) sur le comportement mécanique est également mal connu.

La présente étude s'attache, d'une part, à mettre en évidence les conditions d'apparition et l'évolution de la taille des Nb(N,C) pour différentes vitesses de refroidissement après austénitisation à 1100°C et, d'autre part, à évaluer l'influence des précipités primaires et secondaires sur les propriétés mécaniques du matériau. Pour cela, le matériau d'étude a été caractérisé par diffraction des rayons X pour déterminer la proportion des différentes phases en présence (γ , δ , Nb(N,C) et phase σ) et par microscopie électronique à balayage afin d'établir la distribution de taille des Nb(N,C) primaires et secondaires. Ces distributions ont été obtenues

par analyse d'images à l'aide d'un logiciel spécialement développé. Des caractérisations mécaniques en traction et mini-Charpy ont également été réalisées. Ces essais ont permis d'évaluer le comportement mécanique du matériau en fonction de la vitesse de refroidissement, de la proportion en phase σ et en Nb(N,C) et de la distribution en taille de ces derniers.

[1] Erneman J, Schwind M, Andrén H-O, Nilsson J-O, Wilson A, Ågren J. *Acta Materialia* 54 (2006) 67-76.

CM-18-615

Etude des modes de rupture sous sollicitations complexes d'un fil d'acier perlitique

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-615

A. Jamoneau ¹, J.H. Schmitt ¹, D. Solas ².

¹Ecole Centrale Paris, MSSMat, UMR CNRS 8579, Grande Voie des Vignes - 92295 Châtenay-Malabry Cedex (France), ²Univ Paris Sud, ICMMO, UMR 8182 - 91405 Orsay (France).

L'étude des modes de déformation et de rupture des fils d'acier perlitique tréfilés est d'une grande importance dans un contexte où l'on vise une augmentation des contraintes à rupture. Il a ainsi été observé qu'une augmentation de la résistance en traction peut mener à de nouveaux modes d'endommagement en torsion : au lieu de casser de façon ductile, certains fils délaminent [1,2]. La délamination consiste ici en la propagation d'une fissure longitudinale aux interfaces entre les entités cristallines [3]. Ce type de rupture est provoqué par la forte anisotropie de la structure : au cours du tréfilage, les ex-colonies perlitiques vont s'étirer et s'aligner progressivement avec l'axe de tréfilage [3], créant une direction privilégiée de propagation de la rupture. Un phénomène semblable a été observé dans le cas de la torsion sous pression, où les ténacités peuvent descendre à $4\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ [4], les ruptures ayant lieu aux interfaces entre les entités cristallines.

Ainsi, suivant la résistance à la rupture longitudinale et la ténacité transverse, il y a compétition entre deux modes de rupture : l'un est plutôt associé à une rupture ductile transversalement au fil, l'autre est plutôt longitudinal et fragile. Nous avons étudié les différents modes de rupture dans le cas de sollicitations complexes de torsion-flexion : la rupture peut être entièrement ductile, entièrement intercristalline, ou mixte.

Finalement, pour rendre compte de la propagation de la délamination et de la nouvelle répartition des contraintes sur le reste de la section du fil, une modélisation par éléments finis est proposée afin de reproduire la déformation de chaque fil lors de la torsion-flexion. Le fil est décomposé en éléments parallèles disposés autour d'un élément cylindrique central. Chaque élément est lié à l'ensemble par des interfaces cohésives. Ce modèle permet de mieux appréhender la manière dont les fissures longitudinales se propagent, conduisant à la rupture finale.

- [1] B. Goes et al., *Fragmentation of As-Drawn Pearlitic Steel Wires During Torsion Tests*, Engineering Fracture Mechanics Vol.60, No.3, pp.255-272, 1998
- [2] L. Godecki, *The Delamination of Spring Wires during Torsion Testing*, Wire Industry, 1969
- [3] M. Zelin, *Microstructure Evolution in Pearlitic Steels during Wire Drawing*, Acta Mat.50 (2002)
- [4] C. Kammerhofer et al., *Influence of Morphology and Structural Size on the Fracture Behavior of a Nanostructured Pearlitic Steel*, Materials Science & Engineering A 585, 2013

CM-18-629

Élaboration d'un alliage super-élastique à base titane par SPS

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-629

S. Achache ¹, S. Lamri ¹, F. Sanchette ¹, M. Francois ², F. Naimi ³, F. Bernard ³.

¹université de Troyes - Nogent (France), ²université de Troyes - Troyes (France),

³université de Bourgogne - Dijon (France).

Résumé :

Le Gum Metal est un alliage à base de titane développé récemment par TOYOTA. Cet alliage combine un faible module d'élasticité, une résistance en traction très élevée et une ductilité importante à température ambiante sans écrouissage. Depuis son apparition, deux procédés d'élaboration ont été exploités pour la synthèse de cet alliage; l'élaboration par métallurgie des poudres conventionnelle et la fusion. Toutefois, ces deux procédés présentent d'importants inconvénients en termes de temps et de coût d'élaboration, d'où la nécessité de prêter attention à un procédé d'élaboration innovant. Dans cette étude, le Gum Metal a été élaboré par le procédé Spark Plasma Sintering (SPS), dans l'optique d'évaluer la pertinence de ce procédé pour élaborer ce type de matériau. L'étude consiste à étudier l'influence des paramètres d'élaboration, température, charge appliquée et temps de frittage sur la microstructure, la densité et les propriétés mécaniques du matériau. La microstructure et la densité ont été caractérisées par diffraction de rayons X et observations microscopiques, tandis que les propriétés mécaniques (module de Young et dureté), ont été caractérisées via un microduromètre et un appareil de caractérisation de module de Young par excitation impulsionnelle.

AF-18-646

Études de propriétés mécaniques locales à l'échelle du grain dans un acier inoxydable austénitique métastable

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés


#AF-18-646

I. Sapezanskaia ¹, I. Sapezanskaia ², J.J. Roa ¹, A.M. Mateo ¹, A. Redjaïmia ².

¹CIEFMA, département de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, ETSEIB, Universitat Politecnica de Catalunya - Barcelona (Espagne), ²Université de Lorraine, Institut Jean Lamour - Nancy (France).

Les aciers inoxydables austénitiques métastables sont un groupe de matériaux caractérisés par d'excellentes propriétés mécaniques [1] et présentant un fort potentiel de leur amélioration par des traitements adéquats thermiques et/ou mécaniques [2].

Sous sollicitations mécaniques, ces aciers métastables sont le siège d'une transformation

martensitique () conduisant simultanément à un accroissement de la dureté et de la plasticité. Ce comportement est attribué à la réorganisation de la microstructure [3].

Les propriétés générales de cette famille d'aciers ont été largement étudiées, néanmoins peu d'études ont été consacrées aux propriétés locales de leurs microstructures.

Dans ce travail, nous présenterons les premiers résultats concernant les propriétés mécaniques locales ainsi que les mécanismes de déformation de grains individuels de l'acier inoxydable austénitique métastable, AISI301-LN, déformé à froid.

Des essais mécaniques de nano-indentation en mode mono et multi-cycles ont été réalisés. L'évolution de la nano-dureté a été évaluée par rapport à la nature, d'une part, des structures cristallines des phases (austénite/martensite) et des caractéristiques cristallographiques des grains, d'autre part. A cet effet, des cartographies d'orientation de phases ont été réalisées par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD pour Electron back Scatter Diffraction).

L'analyse des résultats de la sollicitation mécanique par nano-indentation montre que la dureté de la martensite reste constante pendant que l'austénite subit un adoucissement par différents paliers. Dans certains grains, un deuxième palier, correspondant à un re-durcissement, a été mis en évidence.

Des lames minces des zones affectées par nano-indentation ont été prélevées par sonde ionique focalisée (FIB) et caractérisées par microscopie électronique en transmission (MET) afin d'accéder aux mécanismes associés à la micro-déformation. L'activation des mécanismes de micro-déformation (écrouissage (dislocations), transformation de phases, maillage, cisaillement) serait responsable du comportement mécanique mis en évidence (4).

- [1] Lamb, S. (2001). Handbook of Stainless Steel and Nickel Alloys. CASTI Publishing Inc.
- [2] Hedström, P. et al. (2007). M. Scr Mater 56; 213-16
- [3] Talonen, J. (2007). Effect of strain-induced α' -martensite transformation on mechanical properties of metastable austenitic stainless steels.
- [4] Kim, Y.-J. et al. (2012). Mat. Lett. 75; 107-10.

CM-18-655

Corrélation entre microstructure et propriétés mécaniques à différentes échelles dans des aciers ODS Fe-14Cr1W

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-655

S. Zhong ¹, V. Klosek ¹, Y. De Carlan ², V. Ji ³, M.H. Mathon ¹.

¹CEA-IRAMIS-LLB (CEA-CNRS) - Gif-Sur-Yvette (France), ²CEA-DEN-SRMA - Gif-Sur-Yvette (France), ³ICMMO-LEMHE - Orsay (France).

L'étude expérimentale récente de différents aciers ODS de compositions voisines de Fe-14%Cr0.3%Ti0.3%Y2O3 a permis de mettre en évidence la forte influence des teneurs en Ti, Y et O sur la microstructure et son évolution à haute température. En particulier, des microstructures très différentes ont été obtenues entre les états bruts de consolidation et les états recuits à 1300°C et 1400°C. Nous avons cherché à corréler les propriétés mécaniques résultantes à ces différentes microstructures, et en particulier aux différentes distributions de nanoparticules ainsi obtenues.

Les propriétés mécaniques ont tout d'abord été caractérisées à l'échelle macroscopique par des mesures de dureté et des essais de traction uniaxiale. La limite d'élasticité est fortement corrélée à la taille des oxydes. Nous montrons que ce durcissement structural peut être reproduit théoriquement en appliquant un modèle simple mais robuste prenant en compte la distribution de nanoparticules, la morphologie des grains et la densité de dislocations. La contribution des particules au durcissement est supposée être due à un mécanisme de cisaillement par les dislocations si leur rayon est inférieur à 2 nm, taille critique au-delà de laquelle leur structure et leur forme changent. Un mécanisme de contournement est considéré pour les particules de rayon supérieur à 2 nm. Malgré la relative simplicité de ce modèle, les modélisations de la limite élastique obtenues en intégrant l'ensemble de nos données expérimentales de caractérisation des oxydes et de la matrice montrent un accord très satisfaisant avec les résultats expérimentaux. En particulier, ces calculs confirment l'importante contribution au durcissement liée à la distribution des nano-précipités.

Afin de caractériser l'influence des nanodispersions sur les propriétés mécaniques à une échelle plus locale, l'hétérogénéité de déformation élastique entre grains d'orientations cristallographiques différentes a ensuite été caractérisée dans certains échantillons par diffraction des neutrons in situ au cours d'essais de traction uniaxiale. Des différences de comportements mécaniques locaux ont ainsi été mises en évidence entre certains échantillons

malgré des comportements macroscopiques comparables. Une modélisation micromécanique auto-cohérente a été effectuée afin de tenter d'interpréter ces différences. Des analyses complémentaires plus poussées sont encore nécessaires, notamment afin de caractériser les microstructures de déformation.

CM-18-661

Modélisation de la transformation de phase diffusive alpha' -> gamma dans un acier inoxydable martensitique


18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-661

C. Dessolin ¹, M. Perez ¹, C. Hutchinson ², T. Paris ³, X. Kléber ¹.

¹INSA-Lyon - Villeurbanne (France), ²Monash University - Melbourne (Australie), ³CEA - Is-Sur-Tille (France).

Sur la base d'une caractérisation en MET et dilatométrie, nous proposons un modèle pour la

transformation de phase  d'un acier inoxydable martensitique à bas carbone allié au Cr, Ni, Mo et Mn qui anticipe la proportion de phases et la répartition des éléments d'addition consécutives à un traitement thermique comportant un chauffage à vitesse modérée, un maintien isotherme et un refroidissement rapide. La stratégie adoptée procède par éléments discrets et postule un équilibre local à l'interface ainsi qu'un contrôle de l'avancée de l'interface par la diffusion d'éléments d'addition en substitution (hypothèse LEP).

La Figure 1 (MET champ clair, barres 1 et 0.5 μm) montre la croissance d'austénite lors du revenu en comparant un état trempé (îlots d'austénite interlattes) et un état trempé-revenu : austénite en films (sombres) entre les lattes.

La Figure 2 traduit l'évolution des profils de concentration en éléments gammagènes en fonction de l'avancée de la transformation de phase lors d'un chauffage à 0,1°C/s de 500 à 1000°C.

L'apport majeur de la simulation est la connaissance de la répartition chimique, qui permet d'expliquer certaines cinétiques particulières de transformation de phase et apporte des informations cruciales pour la prédiction de la stabilité ultérieure des phases.

AF-18-671

Etudes de l'oxydation de surfaces de tungstène dans le cadre de la fusion magnétique.

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-671

Y. Addab¹, C. Martin¹, C. Pardanaud¹, G. Giacometti¹, M. Cabié², M. Dumont³, C. Alfonso³, P. Roubin¹.

¹Aix-Marseille Université, CNRS, PIIM UMR 7345, 13397 - Marseille (France), ²Aix-Marseille Université, CP2M, 13397 - Marseille (France), ³Aix-Marseille Université, CNRS, IM2NP UMR 7334, 13397 - Marseille (France).

Dans les futurs réacteurs de fusion magnétique, qui exploiteront la réaction de fusion D+T, les composants face au plasma (CFP) devront résister à des flux importants et extraire la chaleur produite. Les temps de décharge longs induiront de fortes contraintes à la paroi^[1] (dans ITER: flux thermique $\sim 20\text{MW/m}^2$, flux de particules $\sim 10^{24}\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$, température des CFP $\sim 400^\circ\text{C}$ pouvant dépasser 1000°C si disruptions). Les interactions plasma-paroi dans ces conditions extrêmes posent des problèmes concernant l'érosion des CFP et la formation de dépôts et de matériaux mixtes pouvant contenir des éléments tritiés. Le tungstène est le matériau sélectionné, en remplacement du carbone, pour résister aux plus forts flux dans ITER. Son numéro atomique élevé assure une meilleure résistance à l'érosion que le carbone^[2] et l'affinité chimique avec l'hydrogène est minimale. Cependant, la présence d'autres éléments tels que l'oxygène, l'azote, le néon ou le béryllium, mènent à la formation en surface de matériaux mixtes. Cela induit des modifications du comportement des CFP qui ne sont pas encore bien connues.

L'objectif de ce travail est l'étude de la formation et l'analyse de ces matériaux mixtes en nous concentrant particulièrement sur les oxydes de tungstène. Nous avons réalisé une caractérisation préliminaire portant sur deux types d'échantillons de tungstène pur polycristallin, recristallisé et non recristallisé, tous deux étant polis mécaniquement et électro-chimiquement. Nous avons mesuré des données de référence sur la texture et l'homogénéité chimique (SEM, scanning electron microscopy), l'orientation cristallographique (EBSD, electron backscattered diffraction) et la rugosité (AFM, atomic force microscopy).

Nous avons ensuite oxydé les échantillons dans des conditions se rapprochant de celles qui seront subies par les CFP, à savoir sous faible pression et dans les gammes de températures attendues dans la machine, et ce pour différents temps. L'étude locale des couches d'oxydes

formées et de leur évolution est menée à plusieurs échelles par microscopie électronique, spectroscopie Raman et AFM. Une attention particulière est portée sur le rôle des défauts et des joints de grains précédemment caractérisés. Par la suite, on pourra simuler sur ces couches l'érosion, la rétention et l'implantation par des bombardements de différents types d'ions (Ar, D).

[1] R.A. Pitts et al., Journal of Nuclear Materials, 438, 2013

[2] J. Roth et al., Journal of Nuclear Materials, 390-391, 2009.

CM-18-680

Caractérisation d'un procédé de mise en forme superplastique avec pré-déformation rapide

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-680

A. Giraudet ¹, F. Tancret ², F. Christien ².

¹IRT Jules Verne - Bouguenais (France), ²Institut des matériaux de Nantes (IMN) - Nantes (France).

Au cours des dernières décennies, la mise en forme à partir de tôles a été favorisée aussi souvent que possible afin d'éviter les pertes de matières liées à l'usinage. Le formage superplastique (SPF) a été privilégié dans un premier temps. Ce procédé présente cependant le désavantage d'être cher à cause de la durée importante des cycles. Le Hot Forming (HF) a donc été mis au point afin de pallier ce problème, mais ce procédé présente le désavantage de ne pouvoir réaliser que des géométries simples. Aujourd'hui, l'objectif est de développer un procédé mixte HF/SPF permettant de réaliser des pièces complexes avec des temps de cycle courts.

Ce procédé est aujourd'hui simulé en laboratoire sous la forme d'un essai de traction à deux vitesses dont on peut voir le principe sur la figure 1. Cet essai se déroule à température constante avec une première phase rapide, puis une seconde phase plus lente dans le domaine du SPF.

Notre objectif est de caractériser les évolutions métallurgiques consécutives à la déformation et leur impact sur les propriétés finales des pièces. Si le comportement des alliages de titane déformés superplastiquement est documenté [1,2], il semble essentiel de déterminer et comprendre l'influence d'une prédéformation rapide sur le comportement ultérieur de ces matériaux. Nous verrons notamment que les mécanismes de déformations étant différents entre les deux étapes, la microstructure et la texture sont dépendantes des différents couples de déformation HF/SPF.

[1] M.T. Cope, D.R. Evetts, N. Ridley, Post-forming tensile properties of superplastic Ti-6Al-4V alloy, Mater. Sci. Technol. 3 (1987) 455–461.

[2] F. Pitt, M. Ramulu, Post-Processing Effect on the Fatigue Behavior of Three Titanium Alloys under Simulated SPF Conditions, J. Mater. Eng. Perform. 16 (2007) 163–169.

CM-18-711

Simulation en champ complet de la recristallisation et de la croissance de grains par une approche Level-Set avec remaillage local

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-711

B. Scholtes, M. Bernacki.

Centre de Mise en Forme des Matériaux - Sophia-Antipolis (France).

Les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux métalliques sont étroitement liées à leurs microstructures. La compréhension des mécanismes d'évolution de la microstructure au cours des sollicitations thermo-mécaniques est donc cruciale lorsqu'il s'agit d'optimiser les procédés de mise en forme. Les modèles macroscopiques homogénéisés, aussi appelés modèles à *champ moyen*, sont largement répandus dans le monde industriel et ont un coût numérique relativement faible. Néanmoins, compte-tenu des problèmes métallurgiques actuels ces modèles peuvent se révéler insuffisants et requièrent un grand nombre d'essais expérimentaux pour être correctement calibrés.

Les approches locales, dite à *champ complet*, sont quant à elles basées sur la représentation des constituants de la microstructure. Ces modèles ont démontré leur potentiel et permettent de modéliser des phénomènes spécifiques non pris en compte par les modèles à champ moyen ou de paramétrer des modèles à champ moyen performants. Récemment, une approche en champ complet basée sur l'utilisation des fonctions *Level-Set* dans un contexte éléments finis a été mise au point et validée au Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF, Sophia-Antipolis) [1]. Cette méthode consiste en une modélisation implicite des grains composant la microstructure et s'appuie sur les développements réalisés au sein du laboratoire en termes de remaillage local anisotrope et d'estimation d'erreur *a posteriori* [2]. Cet outil a déjà été utilisé pour modéliser la recristallisation primaire en 2D et 3D avec germination et prise en compte des effets capillaires (courbure des joints de grains) [3].

[1] M. Bernacki, H. Resk, T. Coupeuz, and R. E. Loge, "Finite element model of primary recrystallization in polycrystalline aggregates using a level set framework," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 17,6,064006, 2009.

- [2] T. Coupez, H. Dignonnet, M. Bernacki, E. Hachem, and L. Silva, "Adaptation de maillage anisotrope - Théorie et applications," in 10e colloque national en calcul de structures, 2011.
- [3] A. L. Fabiano, "Modeling of crystal plasticity and grain boundary motion of 304L steel at the mesoscopic scale," PhD Thesis, Mines parisTech, 2013.

CM-18-742

Mécanismes et cinétiques de précipitation de la phase sigma dans un acier inoxydable de type 316Nb.

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-742

F. Buy ¹, X. Ledoux ¹, E. Suzon ¹, V. Vignal ², F. Cortial ³, P. Petit ⁴, T. Guilbert ⁵, C. Toffolon-Masclet ⁵.

¹CEA-Valduc - Is Sur Tille (France), ²ICB, UMR 6303 CNRS - Dijon (France), ³DCNS Research-Indret - La Montagne (France), ⁴Aubert & Duval - Les Ancizes (France), ⁵CEA-Saclay - Gif Sur Yvette (France).

Les aciers inoxydables austénitiques sont d'un usage fréquent dans les industries nucléaires et pétrolières. Lors de leur élaboration, ces aciers, riches en élément d'addition, sont sujets à des précipitations de carbures de chrome et de phases intermétalliques. La présence de telles précipitations induit des appauvrissements des zones moyennes en éléments tels que le chrome, rendant ces dernières plus sensibles à la corrosion. Afin d'éviter ce phénomène, l'introduction d'éléments comme le niobium ou le titane permet de fixer le carbone dans des carbures intragranulaires de type MC et confère à ces aciers une excellente tenue à la corrosion ainsi que des propriétés mécaniques intéressantes.

Le matériau auquel nous nous intéressons dans cette étude est un acier austénitique stabilisé au niobium contenant un taux restreint de ferrite. Nous étudions les conditions conduisant à la transformation de ces plaquettes de ferrite en phase sigma. Une étude expérimentale menée grâce à un calorimètre différentiel à balayage (DSC) suivie d'observations au microscope à balayage équipé d'une sonde EDS nous a permis d'identifier différents schémas de transformation en fonction des plages de température et de la nature du traitement thermique (isotherme ou refroidissement). Une étude numérique menée grâce aux logiciels de thermochimie ThermoCalc et Dictra parachève cet étude en soulignant l'importance des mécanismes de diffusion dans l'austénite et la ferrite. Une confrontation entre les résultats expérimentaux et les simulations des diagrammes TTT est proposée.

AF-18-743

Influence des impuretés sur la microstructure et les propriétés structurales des alliages Al-Zn

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-743

D. Lamrous ¹, M.Y. Debili ², E. Boehm-Courjault ³.

¹Enseignante - Annaba (Algérie), ²Professeur - Annaba (Algérie), ³Docteur - Lausanne (Suisse).

La microstructure ainsi que les propriétés structurales des alliages Al-Zn (10,30,40 et 50%pdsZn) élaborés par fusion haute fréquence sous induction ont été caractérisées par les microscopies optique et électronique, diffraction des rayons x et dispersion d'énergie des rayons x (EDX).

Les dendrites observées sont intermédiaires entre colonnaire et cellulaire ramifiée en branches secondaires. La présence de l'impureté du fer dans ces alliages, a conduit à la formation du composé $(Al,Zn)_3Fe$ et à une légère augmentation du paramètre de maille et par conséquent l'apparition de contraintes. L'impureté de silicium a participé dans la formation de précipités. Après un traitement d'homogénéisation, il y a eu recristallisation du grain avec disparition de précipités.

CM-18-818

Caractérisation microstructurale du graphite dans les fontes

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-818

L. Laffont, K. Theuwissen, J. Lacaze.

CIRIMAT-ENSIACET - Toulouse (France).

Les fontes sont des alliages ferreux utilisés depuis l'antiquité. Malgré leur très bonne dureté, les fontes blanches (Figure 1) sont relativement peu utilisées. Les fontes grises graphitiques possèdent une large gamme de propriétés mécaniques, et se comportent comme des composites car leurs propriétés dépendent de la forme et de la distribution des précipités de graphite présents dans la matrice riche en fer (Figure 2). Notre étude par MET de graphite lamellaire et sphéroïdal nous a permis de trouver des caractéristiques communes : la présence de blocs de croissance qui sont des graphènes qui s'empilent selon l'axe c (Figure 3). Une ébauche de mécanisme de croissance sera présentée.

CM-18-821

Caractérisation fine de la précipitation dans l'INCONEL 718

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-821

C. Bellot ¹, F. Taina ².

¹ACRDM - Tarbes (France), ²ICA - Albi (France).

L'INCONEL 718 est un superalliage base Nickel à durcissement structural utilisé depuis les années 60 pour ses bonnes propriétés mécaniques alliées à une bonne résistance à la corrosion. De nombreuses recherches ont été réalisées sur ce matériau pour étudier la précipitation qui se forme au cours des traitements thermiques. Ainsi, il est connu depuis longtemps que la phase γ'' Ni₃Nb est responsable du bon durcissement de cet alliage. Ce dernier contient également des précipités gamma prime Ni₃(Al,Ti) qui apportent également leur contribution au durcissement structural mais à un degré moindre à cause d'une fraction volumique beaucoup plus faible. Afin de comprendre les propriétés mécaniques de cet alliage, une caractérisation fine de la précipitation est nécessaire. Si la fraction de phase delta peut être déterminée par des analyses métallographiques classiques, les phases gamma prime et gamma seconde ne peuvent être étudiées par les mêmes techniques à cause de la taille nanométriques de ces précipités. Ainsi, malgré les nombreuses recherches réalisées sur cet alliage, la quantité des phases delta, gamma prime et gamma seconde en fonction des traitements thermiques n'est pas bien connue.

Dans cette étude, 4 traitements thermiques seront étudiés. Des techniques expérimentales comme l'extraction sélective des précipités ou la DRX Synchrotron seront utilisées pour caractériser finement les précipités : structures cristallographiques, tailles, morphologies, compositions chimiques, quantités, et misfits précipités/matrice. Cette étude montrera notamment comment la quantité de gamma seconde influe sur la quantité de gamma prime en consommant les éléments titane et aluminium. Dans la deuxième partie de cette étude, nous verrons comment ces techniques expérimentales permettent une compréhension fine des propriétés mécaniques.

CM-18-853

Effet d'éléments d'alliage sur le comportement mécanique d'alliages entropiques (HEA)

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-853

A. Fraczkiewicz, M. Mroz, A. Borbely.

EMSE.SE, Centre SMS/UMR 5307 - St Etienne (France).

Proposés en 2004 par Cantor [1] et Yeh [2], les « alliages entropiques » (HEA : high entropy alloys) comportent au moins 5 éléments en proportions proches de l'équiatomique. Une telle composition permettrait une forte augmentation de l'entropie de configuration et stabiliserait donc un état monophasé même à de basses températures. Cependant, l'intérêt des HEA repose principalement sur leurs propriétés mécaniques très prometteuses, qui semblent associer une forte résistance mécanique à une ductilité élevée. Les mécanismes élémentaires qui mènent à cette association de caractéristiques ne sont pas encore identifiés. Les hypothèses les concernant évoquent souvent de nano-décompositions d'une solution solide macroscopiquement monophasée ; on évoque aussi des mécanismes à la frontière entre le cristallin et l'amorphe [3].

Parmi de nombreuses compositions des HEA à l'étude, l'association Fe-Cr-Ni-Co-Mn attire des attentions particulières [4]. Ces alliages, constitués des éléments voisins dans le tableau de Mendeleïev et présentant des rayons ioniques très proches, forment une solution solide de structure c.f.c., stable jusqu'à $T = 550^{\circ}\text{C}$ environ (calculs ThermoCalc).

Notre étude porte sur les effets de faibles ajouts d'éléments d'alliage (B, C, N, V, Al) sur le comportement mécanique de l'alliage entropique Fe-Cr-Ni-Co-Mn de haute pureté. Les alliages ont été fabriqués à l'EMSE par fusion en creuset froid (500 – 1000 g par lingot) et transformés par martelage rotatif. Cette technique permet d'obtenir des alliages de bonne homogénéité chimique et d'une taille de grains entre 30 et 70 μm , selon alliage.

La structure de tous les matériaux analysés est majoritairement (analyse par RX) monophasée c.f.c. Caractérisés principalement en compression, ces HEA sont peu sensibles à la vitesse de déformation et présentent une limite d'élasticité d'au moins 300 MPa, associée à une bonne plasticité. Ces caractéristiques évoluent peu entre 25 et 400 $^{\circ}\text{C}$. En fonction des éléments d'ajout, une R_e dépassant 600 MPa a pu être atteinte sans perte d'allongement à la rupture. Une étude fine de la microstructure des alliages et de mécanismes de déformation mis en jeu

est en cours ; ses résultats seront disponibles en septembre 2014 pour leur présentation au Congrès Matériaux 2014.

1. B.Cantor et al., Mat.Sci.Eng.A375, 213-218; 2004
2. J.W.Yeh et al. Adv.Eng.Mater. 6, 299–303; 2004
3. Y.Zhang et al.,Prog. in Mat. Sci. 61, 1-93 ;2014
4. A.Gali,E.P.George, Internet. 39, 74-78; 2013

CM-18-858

EVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES ET SIMULATIONS NUMERIQUES ASSOCIEES DANS DES CONDITIONS D'USINAGE DU CUIVRE

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-858

G. Jacquet ¹, G. Kermouche ², J. Rech ³.

¹Laboratoire Georges Friedel, UMR 5307, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et Laboratoire de Tribologie et dynamique des Systèmes (LTDS), UMR 5513, Ecole Centrale Lyon, ENISE - Saint-Etienne (France), ²Laboratoire Georges Friedel, UMR 5307, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne - Saint-Etienne (France), ³Laboratoire de Tribologie et dynamique des Systèmes (LTDS), UMR 5513, Ecole Centrale Lyon, ENISE - Saint-Etienne (France).

La création de surfaces fonctionnelles par des procédés d'usinage, tel le tournage, est courante dans l'industrie. Ces étapes, en fonction des conditions opératoires, peuvent induire des chargements thermomécaniques intenses modifiant les propriétés de surface de ces matériaux, que ce soit en termes de topographies, de contraintes résiduelles ou de microstructures. En particulier, une opération de tournage standard peut générer un raffinement prononcé de la taille de grains par recristallisation dynamique dans une couche d'épaisseur inférieure à 100µm.

Des essais de frottements sur des barres de cuivre ont été réalisés sur un tribomètre permettant de reproduire les conditions de contact à l'interface outil/matière au cours d'opérations de coupe. L'influence de la vitesse de frottement et de l'effort normal appliqués ont été investigués. A partir des mesures des efforts normaux et tangentiels ainsi que du flux de chaleur transmis au pion, un modèle développé sur Abaqus/Explicit© permet d'extraire des champs de variables locales, telles que la température, la déformation etc.

Les microstructures obtenues sous la surface ont été caractérisées principalement par microscopie électronique à balayage (imagerie + EBSD). En fonction de ces conditions opératoires, la profondeur des zones écrouies, la présence ou non de recristallisation dynamique, la profondeur de ces zones recristallisées ainsi que les tailles de grains recristallisés varient fortement. A partir d'une taille de grains initiale de 60µm, des grains recristallisés d'environ 500nm ont ainsi été créés dans les conditions de frottement les plus

sévères. Par ailleurs, de la croissance de grains post-dynamique a été identifiée pour certaines conditions.

Un parallèle est établi entre les microstructures obtenues et les champs de variables locales. Dans des conditions d'usinage sévères, proche de la surface la température dépasse 400°C, les déformations sont de l'ordre de 10, la vitesse de déformation supérieure à 1000s⁻¹. La densité de germes créés, très élevée, entraîne un raffinement extrême de la taille de grains en surface. A contrario, pour des conditions de déformation modérées, la recristallisation est quasi inexistante. En effet, l'élévation de température est négligeable et le niveau de déformation maximal ($\epsilon \sim 1$) n'est pas suffisant pour former de nouveaux grains par fragmentation des grains initiaux.

Enfin, un modèle de recristallisation dynamique tend à décrire les phénomènes observés.

CM-18-892

Influence de la composition chimique du liant sur la croissance de WC dans les carbures cémentés WC-Co

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-892

M. Pellan¹, S. Lay¹, J.M. Missiaen¹, S. Norgren², J. Angseryd², E. Coronel³, T. Persson⁴.

¹SIMAP - Grenoble INP - Grenoble (France), ²Sandvik Mining R&D Rock Tools - Stockholm (Suède), ³Sandvik Coromant R&D - Stockholm (Suède), ⁴Seco Tools AB - Fagersta (Suède).

Depuis la Seconde Guerre Mondiale, l'utilisation des carbures cémentés WC-Co s'est largement développée dans des secteurs aussi variés que l'usinage (métaux, bois, verre...), l'industrie minière ou le bâtiment, au point de rendre ce matériau incontournable. Ce succès s'explique par les propriétés mécaniques particulières des carbures cémentés qui combinent la grande dureté et la résistance mécanique du carbure de tungstène WC à la plasticité du liant Co. L'influence de la composition et de la microstructure sur les propriétés mécaniques des carbures cémentés est donc de première importance dans l'étude de ce matériau. Alors que l'effet de la taille des grains de WC sur les propriétés mécaniques a souvent été étudié, l'effet de la quantité de liant ou de sa teneur en carbone sur le grossissement de grains est moins documenté et des résultats contradictoires peuvent être trouvés dans la littérature. Ce travail se propose d'étudier l'influence du taux de cobalt et du ratio C/W dans le liant, dans le but d'améliorer la connaissance des mécanismes de croissance de grains dans les carbures cémentés.

Deux séries d'échantillons ont été préparées, chacune contenant six échantillons avec un taux de cobalt variant de 10 à 50 vol% et dans le domaine biphasé: la première riche en carbone (à la limite de la précipitation du graphite), la seconde riche en tungstène (à la limite de la précipitation d'une troisième phase - η). Les échantillons ont été préparés à partir de poudres et frittés à 1410 °C pendant 1 heure et 4 heures. Les microstructures ont été analysées par EBSD : cette méthode permet une bonne précision sur la détection des grains de carbure et de leur contour, et facilite l'automatisation de la mesure. La taille de grain a été mesurée par deux méthodes : la méthode des interceptes et la méthode d'analyse individuelle.

Les résultats montrent qu'un liant riche en carbone favorise la croissance des grains de carbure. D'autre part, la taille moyenne des grains augmente de 20% entre les échantillons 10 vol%Co et 50 vol%Co. L'étude des échantillons frittés 1h permet de déterminer la part de cette augmentation liée à la dissolution des petits grains dans le liquide et la part liée à la croissance de grains. Enfin, la participation des différents mécanismes est discutée à la lumière de ces résultats et de mesures de contiguité.

[1] S.G. Shin, H. Matsubara (1995)

[2] Coster, M. et al (1972)

KN-18-894

Mécanismes de recristallisation post-dynamique d'un acier inoxydable ferritique à 20%Cr

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#KN-18-894

J.D. Mithieux ¹, G. Jacquet ², F. Montheillet ².

¹APERAM - Isbergues (France), ²ENSMSE - Saint Etienne (France).

Les aciers inoxydables ferritiques, comme d'autres alliages à forte énergie de défaut d'empilement, sont le siège d'une Recristallisation Dynamique Continue (CDRX en anglais) au cours de leur déformation à chaud [1]. Toutefois, les procédés industriels de mise en forme à chaud reposent sur la succession d'étapes de déformation entre lesquelles la Recristallisation Post-Dynamique (PDRX en anglais) peut intervenir. L'évolution de microstructure au cours de ces interpasses joue un rôle très important dans l'affinement de la structure initiale brute de solidification ainsi que dans l'évolution ultérieure de la texture cristallographique du produit. L'identification des mécanismes physiques mis en jeu au cours de la CDRX et de la PDRX est donc indispensable pour être capable de prédire les évolutions de microstructure au cours du laminage à chaud.

Le comportement au cours de la déformation à chaud d'un acier inoxydable ferritique à 20%Cr a été étudié à l'aide d'essais de compression plane (bipoissonnement) à haute température. Des observations détaillées par EBSD ont permis de caractériser la structure de déformation et de mesurer la fraction recristallisée et la taille des cristallites en fonction des conditions testées. L'influence des conditions de déformation et de la taille de grains initiale sur la cinétique de PDRX a été déterminée. Quelques résultats importants méritent d'être soulignés :

- la pertinence du critère de germination prenant en compte des énergies de joints [2],
- le caractère fortement intergranulaire de la germination conduisant à une distribution spatiale très hétérogène de la fraction recristallisée,
- la nécessité d'une étape de croissance des sous-grains au cours de l'incubation à basse température,
- la démonstration d'une croissance de grains significative au sein de la fraction recristallisée pendant la PDRX,

- un effet non monotone de la déformation sur la cinétique de recristallisation.

Un modèle de PDRX a été créé de façon à rendre compte de ces phénomènes et a été couplé avec un modèle de CDRX [3] de façon à prévoir l'évolution de la microstructure au cours d'un schéma de laminage à chaud multipasse.

[1] Oliveira T.R., Montheillet F., *Materials Science Forum*, **467-470**, pp. 1229-1236 (2004)

[2] Favre J., Fabrègue D., Chiba A., Bréchet Y., *Phil. Mag. Letters*, **93**, pp. 631-639 (2013)

[3] Gourdet S., Montheillet F., *Acta Mater.*, **51**, pp. 2685-2699 (2003)

CM-18-902

Caractérisation mécanique et microstructurale d'une nuance Fe18Cr NDS élaborée par cobroyage

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-902

N. Herve ¹, C. Cayron ¹, Y. De Carlan ².

¹CEA Grenoble - Grenoble (France), ²CEA Saclay - Gif-Sur-Yvette (France).

Pour les applications dans les cœurs de centrales nucléaires à neutrons rapides, les aciers nano renforcés ferrito-martensitiques sont actuellement étudiées, les plus courants étant les aciers renforcés par dispersion d'oxydes, dits ODS . Ils présentent à la fois une bonne résistance en fluage et aux irradiations. Cette présentation aura pour sujet le développement d'une nuance alternative aux ODS, un acier ferritique renforcé par dispersion de nitrures de titane, dits NDS, pour des applications nucléaires. Le procédé d'élaboration de cette nuance NDS est proche de celui des ODS classiques: une poudre d'acier Fe-18Cr1W0.008N est d'abord cobroyée avec une poudre de TiH₂, puis filée à 800°C.

La nuance a été caractérisée mécaniquement dans la direction de filage en traction de 20°C à 800°C et en fluage à 650°C. Ensuite, une caractérisation microstructurale a été réalisée par « electron backscatter diffusion » (EBSD), diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission (TEM) et à balayage (SEM) de façon à déterminer la microstructure de la nuance et son évolution au cours des essais.

Au cours des tests en traction, jusqu'à 400°C, le NDS montre une forte contrainte maximale admissible et une faible ductilité, puis la contrainte maximale chute alors que la ductilité augmente, jusqu'à atteindre plus de 100%. Cette valeur est très supérieure à celle obtenue sur les ODS classiques. A 650°C, des tests de traction ont été réalisés entre 10⁻⁵ s⁻¹ et 10⁻³ s⁻¹ : la contrainte maximale admissible et la ductilité augmentent avec la vitesse de déformation. En fluage dans la direction de filage, le NDS a montré un comportement similaire aux ODS , à savoir une absence de stade tertiaire sous 175MPa et une faible ductilité(1%). Microstructuralement, les observations TEM et EBSD montrent que la structure est isotopique et que la taille des grains est comprise entre 100nm et 400nm. Cette taille reste stable au cours des essais de fluage, comme celle des nitrures de titane. Pendant le fluage, il y a précipitation d'une phase vieillie de Cr₂N, ainsi que la formation de cavités allongées dans la direction de filage durant les essais de traction et de fluage.

L'intérêt de ce NDS est de combiner le comportement fragile des ODS lors du fluage avec une ductilité exceptionnelle en traction pour un acier nano-renforcé, supérieur même à une nuance non-renforcée. C'est pourquoi cette étude peut permettre de mieux comprendre le comportement des aciers nano-renforcés.

AF-18-919

Influence de la transformation $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ sur la genèse des contraintes résiduelles au cours de la trempe depuis le domaine β de l'alliage de titane β -métastable Ti17

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-919

J. Teixeira, B. Denand, E. Aeby-Gautier, S. Denis.

IJL (UMR CNRS 7198), Université de Lorraine, Labex DAMAS - Nancy (France).

Les évolutions des contraintes internes et des déformations au cours de la trempe de l'alliage de titane Ti17 ont été simulées numériquement en tenant compte des phénomènes couplés thermiques, mécaniques et métallurgiques. L'accent est mis sur l'influence de la transformation $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ sur les évolutions de contraintes, qui a peu été examinée dans le cas des alliages de titane, en comparaison aux aciers. Les simulations de ces phénomènes couplés sont basées sur la connaissance de la genèse des contraintes dans d'autres types d'alliages, sur la connaissance et la modélisation des transformations de phases à l'état solide dans les alliages de titane et des caractérisations du comportement mécanique de l'alliage Ti17.

La contrainte d'écoulement a été calculée à l'aide d'une loi de comportement élasto-viscoplastique isotrope tenant compte de la température et de la microstructure : soit monophasée β , soit $\alpha + \beta$. Dans le deuxième cas, le taux de phase α ainsi que sa microstructure ont été pris en compte. Quant aux cinétiques de transformation, un modèle métallurgique développé précédemment est utilisé. Il est basé sur une loi de JMAK et une hypothèse d'additivité et ses paramètres sont déduits de déterminations de cinétique isotherme. L'effet des contraintes sur les transformations de phases (plasticité de transformation) a été examiné ainsi que celui de la petite variation de volume accompagnant la transformation. Le calcul couplé thermique, mécanique et métallurgique a été implémenté dans le code de calcul par éléments finis Zébulon. Une géométrie cylindrique a été considérée avec un diamètre suffisamment large pour obtenir des gradients thermiques et microstructuraux significatifs.

Les résultats de simulation montrent que la prise en compte de la transformation de phases β à $\alpha + \beta$, relativement lente dans l'alliage Ti17, a un effet significatif sur les contraintes résiduelles.

CM-18-936

Évolutions métallurgiques au cours du refroidissement depuis les hautes températures d'un alliage base zirconium fortement chargé en hydrogène

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-936

I. Turque ¹, M. Le Saux ¹, J.C. Brachet ¹, J. Crépin ², G. André ³, S. Goumache ¹, J.D. Bartout ².

¹CEA, DEN, SRMA - 91 191 Gif-Sur-Yvette Cedex (France), ²Mines ParisTech, Centre des Matériaux, UMR CNRS 7633 - 91 003 Evry Cedex (France), ³Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay, UMR CNRS 12 - 91 191 Gif-Sur-Yvette Cedex (France).

Dans certaines situations hypothétiques, la gaine en alliage de zirconium des crayons combustibles des réacteurs nucléaires à eau légère pourrait être temporairement exposée à de la vapeur d'eau à Haute Température (HT jusqu'à 1200°C) avant d'être finalement refroidie/trempée. Les évolutions microstructurales relativement complexes s'opérant alors ont une influence primordiale sur la tenue mécanique de la gaine, qui doit rester suffisante. Dans certaines conditions particulières, la gaine est susceptible d'absorber une quantité très importante d'hydrogène (pouvant atteindre plusieurs milliers de ppm massiques localement) lors du maintien à HT. Pour étudier l'effet de telles concentrations en hydrogène sur les caractéristiques métallurgiques et mécaniques d'alliage de zirconium de type Zircaloy-4, après refroidissement depuis le domaine "Bêta-Zr" de HT, un protocole a été mis au point afin de produire des matériaux "modèles" chargés en hydrogène de manière homogène jusqu'à des teneurs de 4000wppm. Des examens métallurgiques (microscopie, μ -dureté, μ -sonde électronique, analyses de l'hydrogène, ...) ont permis de contrôler l'état des échantillons obtenus. Afin de suivre les évolutions métallurgiques qui s'opèrent au cours du refroidissement depuis les HT au sein de ces matériaux "modèles", des expériences de diffraction de neutrons ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin (Saclay, France). Ces expériences ont été effectuées in-situ au cours du refroidissement depuis les HT par acquisitions successives à différentes températures, sur des volumes importants de matière, de manière non destructive. L'analyse des diagrammes de diffraction correspondant à différentes températures a permis d'obtenir des informations quantitatives sur la teneur moyenne en hydrogène, les transformations de phases ou encore la nature et les températures de précipitation des hydrures.

CM-18-959

Vieillissement d'un alliage haute température de type HP : étude expérimentale et modélisation (PRISMA-ThermoCalc) de la cinétique de précipitation de carbures

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-959

K. Maminska ¹, A. Fraczkiewicz ¹, J. Furtado ².

¹ENSM.SE-Centre SMS/UMR 5307 - St-Etienne (France), ²Air Liquide (France).

Les alliages austénitiques de type HP (Fe-Cr-Ni-C, contenant du Nb, Ti et Si) sont destinés à travailler à de températures élevées (proches de 1000°C). Mis en service à l'état coulé, leur microstructure évolue en conditions de travail. Notamment, à l'état initial, des carbures primaires sont présents aux interfaces interdendritiques. Au cours de vieillissement, l'évolution des carbures primaires conduit à la présence des carbures secondaires : de faible taille, présents dans la matrice de manière presque uniforme, ils constituent d'éléments structuraux influant sur la durée de vie du matériau.

Nous avons étudié l'évolution de la précipitation secondaire au cours de vieillissements qui simulaient les conditions de travail. Deux types de carbures ont été analysés : NbC et M23C6, ce dernier contenant majoritairement du chrome. La cinétique de précipitation a été évaluée expérimentalement (MEB et MET) par des mesures de la taille des précipités après des traitements thermiques à de températures et des durées de vieillissement différents, allant jusqu'à 1000 h à 950°C. La modélisation de la co-précipitation des deux types de carbures a été réalisée avec le logiciel PRISMA [1], basé sur la théorie classique de germination et croissance, en analysant principalement la taille moyenne des précipités.

La difficulté majeure de modélisation de précipitation réside en une estimation réaliste des énergies d'interface pour les phases secondaires. Les données bibliographiques concernant NbC et Cr23C6 sont peu nombreuses et disparates. Dans notre étude, nous nous sommes servis des résultats expérimentaux afin d'estimer ces valeurs pour une bonne calibration de la simulation du phénomène de co-précipitation. Pour une température de 750°C, des valeurs de $g_{NbC} = 0,26 \text{ mJ/m}^3$ et $g_{M23C6} = 0,22 \text{ mJ/m}^3$ ont été montrées comme reproduisant aux mieux la cinétique de précipitation observée expérimentalement. Notons aussi que la valeur de

l'énergie d'interface de M₂₃C₆ varie fortement avec la température, ce qui va de pair avec sa modification de la composition chimique d'équilibre.

Le logiciel PRISMA nous a permis de reproduire de manière satisfaisante la cinétique de croissance des précipités des deux types de carbures. Par contre, la simulation indique un début de coalescence des précipités qui se produirait à de temps nettement plus courts que ceux mesurés expérimentalement. Les raisons de cette résistance forte à la coalescence sont actuellement à l'étude.

CM-18-963

Etude de la relation microstructure-propriétés mécaniques d'un acier inoxydable martensitique

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-963

G. Badinier, J. Vince Lauria, J.D. Mithieux, J.M. Herbelin.

Aperam Research Center - Isbergues (France).

Les constructeurs automobile cherchent de plus en plus à alléger les structures afin de diminuer les rejections de CO₂ des véhicules dans l'atmosphère. Une des voies possibles pour atteindre les objectifs d'allègement (-200 kg d'ici à 2019) est d'utiliser des matériaux haute résistance obtenus par emboutissage à chaud comme les aciers inoxydables martensitiques. Ces aciers contiennent entre 12 %pds et 14 %pds de chrome, et la teneur en carbone est ajustée en fonction de la résistance mécanique désirée [1]. Cette teneur en chrome abaisse naturellement le point de transformation martensitique au refroidissement [1], ce qui permet d'obtenir, lorsque la teneur en carbone est supérieure à 0.3 %pds, une fraction volumique non négligeable d'austénite résiduelle [2]. Cette austénite résiduelle peut être plus ou moins stabilisée par un enrichissement en carbone lors d'un revenu basse température (200°C à 400°C). Cela permet d'obtenir un compromis résistance-allongement à rupture intéressant.

L'effet de la microstructure sur les propriétés mécanique de l'acier inoxydable martensitique de composition chimique 0.38%C – 14%Cr – 0.8%Mo – 0.08%N a été étudié. Le matériau a été austénitisé à haute température (1100°C) puis trempé rapidement à température ambiante avant d'être, dans certains cas, revenu à basse température (inférieure à 350°C). La microstructure a été étudiée en microscopie optique et microscopie électronique, et la fraction volumique d'austénite résiduelle a été quantifiée au sigmamètre (saturation magnétique) et en diffraction des rayons X (DRX). La teneur en carbone de l'austénite a été mesurée en DRX via son paramètre de maille. Les résultats montrent que l'austénite résiduelle contrôle le Rp02 du matériau et confère une bonne ductilité grâce à l'effet TRIP. Nous montrons que pour un traitement thermique bien choisi, le matériau a un Rp02 de 1350 MPa et un allongement uniforme de 12%.

[1] P. Lacombe, B. Baroux, and G. Béranger, *Les aciers inoxydables*, Les Editions de Physique. Edp Sciences, 1990.

[2] L. Yuan, D. Ponge, J. Wittig, P. Choi, J. A. Jiménez, and D. Raabe, "Nanoscale austenite reversion through partitioning, segregation and kinetic freezing: Example of a ductile 2 GPa Fe–Cr–C steel," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 6–7, pp. 2790–2804, 2012.

CM-18-966

Etude de la cinétique d'austénitisation d'un acier inoxydable martensitique lors d'un maintien isotherme

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-966

G. Badinier ¹, J.D. Mithieux ¹, J.M. Herbelin ².

¹Aperam Research Center - Isbergues (France), ²Aperam Automotive Center - Isbergues (France).

Les constructeurs automobile cherchent de plus en plus à alléger les structures afin de diminuer les rejections de CO₂ des véhicules dans l'atmosphère. Une des voies possibles pour atteindre les objectifs d'allègement (-200 kg d'ici à 2019) est d'utiliser des matériaux haute résistance obtenus par emboutissage à chaud comme les aciers inoxydables martensitiques. Ces aciers contiennent environ 12 %pds de chrome, et la teneur en carbone est ajustée en fonction de la résistance mécanique désirée [1]. Le chrome est connu pour ralentir considérablement la réaction d'austénitisation à haute température (voir e.g. [2], [3]). D'autre part, le temps d'austénitisation dans le process industriel est limité à 5 min, et tend à diminuer avec l'amélioration des technologies (chauffage rapide par effet Joule par exemple). Cette transformation de phase joue un grand rôle sur les propriétés finales (caractéristiques mécaniques) du matériau.

La cinétique d'austénitisation d'un acier inoxydable martensitique de composition chimique 0.1%C-12%Cr-0.1%Nb lors d'un maintien isotherme à 875°C a été étudiée. La fraction d'austénite formée au cours du maintien est mesurée par dilatométrie et par suivi de la microdureté Vickers. La microstructure est observée en microscopie optique et microscopie électronique à balayage. La composition locale en chrome dans l'austénite et la ferrite est mesurée en EDX. Les résultats montrent que la réaction d'austénitisation se déroule en trois phases distinctes : une première phase très rapide (concernant la transformation des 5 à 10 premiers % d'austénite) contrôlée par la diffusion du carbone dans la ferrite, suivie d'une phase de croissance contrôlée par la dissolution des carbures de chrome dans la ferrite et l'austénite. L'étape finale est contrôlée par la partition du Cr entre l'austénite et la ferrite. Les deux dernières étapes sont contrôlées par la diffusion du Cr, qui est beaucoup plus faible que la diffusion du carbone, ce qui explique le fort ralentissement de la réaction observé. Ces résultats permettent de proposer des pistes d'amélioration du procédé de fabrication des aciers inoxydables martensitiques.

[1] P. Lacombe, B. Baroux, and G. Béranger, *Les aciers inoxydables*, Les Editions de Physique. Edp Sciences, 1990.

[2] Z.-D. Li, G. Miyamoto, Z.-G. Yang, and T. Furuhashi, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 42, no. 6, pp. 1586–1596, 2011.

[3] G. Miyamoto, H. Usuki, Z.-D. Li, and T. Furuhashi, *Acta Mater.*, vol. 58, no. 13, pp. 4492–4502, 2010.

AF-18-1013

Etude comparative sur le comportement de précipitation dans deux alliages du système Al-Mg (Al-12 mass. % Mg et Al-8 mass. % Mg)

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-1013

C. Amrane ¹, D. Hamana ².

¹Doctorante - Constantine (Algérie), ²Professeur - Constantine (Algérie).

Les alliages du système Al-Mg sont des matériaux dont l'utilisation s'est le plus développée depuis de nombreuses années. Leurs propriétés mécaniques et la résistivité à la corrosion ont conduit à l'utilisation de ces alliages dans un très grand nombre de domaines industriels. Ces propriétés sont liées à la teneur du magnésium et aux traitements thermiques appliqués. Bien qu'ils soient déjà bien étudiés, les questions concernant la stabilité de la microstructure et l'effet des différents traitements thermiques sont toujours posées. Dans ce travail, nous avons présenté une étude comparative sur le comportement des réactions de précipitation pendant des différents traitements thermiques dans deux différents alliages du système Al-Mg (Al-12 mass. % Mg et Al-8 mass. % Mg). Pour ce faire, nous avons utilisé diverses techniques expérimentales comme la dilatométrie, le frottement intérieur, la calorimétrie, la microscopie optique, et des mesures de microdureté. Les résultats obtenus montrent que, la cinétique de la précipitation et les réponses mécaniques aux traitements thermiques appliqués, des deux alliages étudiés, sont différents.

CM-18-1039

Boucle de dislocation dans le Si décorée par les atomes de Ni : ségrégation ou atmosphère de Cottrell

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-1039

K. Hoummada ¹, A. Portavoce ¹, D. Mangelinck ¹, G. Trégliat ².

¹Aix-Marseille Université, CNRS, IM2NP, Case 142, 13397 Marseille Cedex 20, France - Marseille (France), ²CNRS, CINAM, Campus de Luminy Case 913, 13288 Marseille, France - Marseille (France).

La préamorphisation [1] d'une couche de silicium avant l'implantation ionique des dopants est une méthode qui permet d'éviter les effets de canalisation des dopants ainsi que la désactivation des dopants au-delà de la solubilité limite. Par contre, lors de la recristallisation du silicium, des défauts (interstitiels, cavités, défauts étendus, dislocation et boucles de dislocations) sont formés et évoluent avec la température [2]. Des études par sonde atomique tomographique (SAT) [3-5] ont mises en évidence des atmosphères de Cottrell dans un alliage métallique et dans le silicium dans les trois dimensions de l'espace et à l'échelle atomique.

Dans cette étude, nous présenterons la redistribution atomique des atomes de Nickel autour des boucles de dislocations dans le silicium par SAT [5]. Ces analyses montrent une accumulation du Ni sur les coins de la boucle de dislocation. Des simulations Monte-Carlo et Monte-Carlo cinétique ont été effectuées pour interpréter ces résultats [6]. Ces simulations sont en accord avec nos observations SAT et suggèrent que l'accumulation du Ni sur les boucles de dislocation dans le Si pourrait être interprété comme une atmosphère de Cottrell.

[1] C. Bergaud, thèse de doctorat, Toulouse (1994)

[2] A. Claverie, B. Colombeau, G. Ben Assayg, C. Bonafos, F. Cristiano, M. Omri and B. D. Mauduit, MATERIALS SCIENCE IN SEMICONDUCTOR PROCESSING 3 (4), 269-277 (2000).

[3] D. Blavette, E. Cadel, A. Fraczkiewicz, A. Menand, Science 1999;286:2317.

[4] K. Thompson, P. L. Flaitz, P. Ronsheim, D. J. Larson and T. F. Kelly, *Science* 317 (5843), 1370-1374 (2007).

[5] K. Hoummada, D. Mangelinck, B. Gault, and M. Cabié, *Scripta Materialia*, 64, (2011)378.

[6] A. Portavoce et G. Tréglia, *Acta Materialia*, 65, (2014)1-9.

CM-18-1047

Optimisation des aciers TWIP par restauration ultra rapide

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-1047

D. Fabrègue ¹, O. Bouaziz ², D. Barbier ².

¹MATEIS INSA Lyon - Villeurbanne (France), ²Arcelor - Metz (France).

Optimisation des aciers TWIP par restauration ultra rapide

Des traitements de recuit ultra rapides ont été réalisés sur des aciers à maillage à haut taux de manganèse. Ces aciers présentent généralement des propriétés mécaniques exceptionnelles (contrainte maximale supérieure à 1GPa avec des ductilités de l'ordre de 50%) mais ont comme principal défaut, notamment pour les applications automobiles, une limite d'élasticité relativement faible. Ainsi, cette étude montre qu'un procédé de recuit ultra rapide permet d'obtenir sur ces aciers, non seulement des propriétés de résistance très élevées (limite d'élasticité et contrainte maximale) mais aussi une bonne ductilité. L'énergie absorbée est de loin supérieure à celle des aciers TRIP habituellement utilisés pour ces applications. Ceci est dû au fait que ces traitements thermiques ultra rapides conduisent à une restauration des dislocations tout en conservant une densité de macles très élevée. La température maximale pour ce type de traitement est de 615°C ; une restauration à plus haute température induisant l'apparition des premiers grains recristallisés. Ces recuits ultra rapides sont de plus très robustes en ce qui concerne la température : les propriétés mécaniques résultantes sont très stables entre 520 et 615°C. Etant donné la possibilité de réaliser ces recuits rapides à l'échelle industrielle [1], ces traitements thermiques pourraient permettre d'élargir le champ d'application de ces aciers.

[1] : V. Massardier, A. Ngansop, D. Fabrègue, J. Merlin, Materials Science and Engineering A 527 (2010), 5654-5663.

CM-18-1077

Plasticité par migration de joints de grains: MET in situ et simulations atomiques

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-1077

A. Rajabzadeh ¹, F. Momprou ², N. Combe ², M. Legros ², S. Lartigue ³.

¹Brown University - Providence (États-unis), ²CEMES-CNRS - Toulouse (France), ³ICMPE - Thiais (France).

Contrairement à la plasticité basée sur le déplacement des dislocations, le cisaillement généré par la migration d'un joint de grain (GB) est très mal connu. Ce processus est souvent considéré comme un mécanisme alternatif lorsque les densités de dislocations sont extrêmement faibles, comme dans les nanocristaux. Des théories concurrentes considèrent les joints comme un réseau de dislocations parfaites (réelles pour les petits angles ou virtuelles pour les grands angles), ou comme un sur-réseau dans lequel des défauts appelés déconnexions peuvent se déplacer.

En utilisant conjointement la dynamique moléculaire (et une étude systématique des chemins d'énergie minimale -MEP- pendant la migration), et la microscopie électronique en transmission (MET) in situ et haute résolution (voir Figure), nous avons mis en évidence que le cisaillement était produit par le mouvement de disconnexions. Dans un cristal parfait, la création de ces disconnexions coûte beaucoup plus d'énergie que leur propagation, mais dans des polycristaux réels, ces disconnexions peuvent être créées par interaction entre des dislocations et le joint de grain. La microscopie électronique a permis d'observer le mouvement de ces disconnexions et de mesurer le coefficient de couplage migration-cisaillement au niveau nanoscopique.

CM-18-1105

Frittage de matériaux composites Cu/FC par un procédé micro-ondes sous charge

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-1105

A. Veillère, J.M. Heintz, M. Rogers, J.F. Silvain.

ICMCB-CNRS - Pesac (France).

Frittage de matériaux composites Cu/FC par un procédé micro-ondes sous charge

Amélie Veillère^{1,2} ; Jean-Marc Heintz^{1,2} ; Marthe Rogers¹ ; Jean-François Silvain¹

¹CNRS, ICMCB, UPR 9048, F-33600 Pessac, France

²IPB, ENSCBP, F-33600 Pessac, France

Mots clés : Matériaux composites, Frittage micro-ondes sous charge, Microstructures, Propriétés thermiques

Le frittage micro-ondes est une technique de frittage dite « Flash » qui a largement fait ses preuves pour le frittage de céramiques, où il a été montré qu'il permettait généralement de réduire le temps de frittage, d'obtenir des microstructures plus fines et donc de meilleures propriétés mécaniques.

En revanche, l'utilisation des micro-ondes pour le frittage des métaux est beaucoup plus récente car elle se heurte au problème du fort pouvoir réflecteur de ce type de matériaux. Pour des applications en électronique de puissance, il est nécessaire d'avoir des matériaux métallique dense, c'est pourquoi nous utilisons un procédé innovant de micro-ondes sous charge. Ce procédé couple une cavité micro-ondes monomode avec une presse hydraulique permettant ainsi de combiner les effets des micro-ondes et l'application d'une pression mécanique. Ce travail porte sur l'étude de matériaux composites à matrice cuivre ou cuivre faiblement alliée en chrome renforcées par des fibres de carbone pour des applications thermiques en électronique de puissance.

Le but est de comparer la technique le frittage micro-onde sous charge à d'autres techniques de densification uniaxiale à chaud telle que le « hot pressing » conventionnel ou le SPS. L'évolution de la microstructure avec les paramètres du frittage est étudiée (température,

temps, puissance micro-onde...) par différentes techniques (MEB, EDS, EBSD...) ainsi que la conductivité thermique des différents matériaux.

CM-18-1111

Alliage de haute entropie réfractaire : microstructure et plasticité

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-1111

L. Liliensten, J.P. Couzinié, L. Perrière, J. Bourgon, I. Guillot.

Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est - UMR7182 CNRS/Université de Paris Est Créteil - Thiais (France).

Les alliages de haute entropie (AHE) sont une nouvelle classe de matériaux en rupture avec les alliages traditionnels. Les 5 éléments les composant forment une solution solide désordonnée et non un mélange de composés intermétalliques, permettant au matériau d'avoir à la fois une limite d'élasticité élevée et une bonne ductilité. La composition réfractaire $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Nb_5Ta_5$ a été étudiée. Cette dernière a été obtenue en optimisant par calcul les deux paramètres empiriques considérés comme les principaux critères pour la formation des AHE : l'enthalpie de mélange ΔH_{mix} et δ , qui décrit l'écart entre les rayons atomiques. Les concentrations de chaque élément ont été gardées entre 5 et 35 at% pour rester dans le domaine des AHE. L'alliage a été élaboré par fusion à arc et homogénéisé par fusion par induction en creuset refroidi. La structure cristalline, analysée par diffraction des rayons X et affinement Rietveld est orthorhombique (orthorhombicité 98%). C'est la première fois qu'un alliage de haute entropie de structure non cubique est obtenu. Sa microstructure, observée en microscopie optique et en microscopie électronique à transmission (MET) correspond à de la martensite α'' maclée. Cependant la structure cristalline observée en MET est hexagonale et non orthorhombique, comme le montre la cartographie d'orientation obtenue et indexée avec une base hexagonale jointe. Cette structure pourrait provenir d'un relâchement des contraintes lors de la préparation de l'échantillon, qui se traduirait par une transformation orthorhombique à hexagonale. Le comportement mécanique de cet alliage a été étudié à l'aide d'essais de compression à la température ambiante sur les échantillons bruts de solidification et des échantillons recuits 1h à 1000°C et refroidis lentement. Cette étude mécanique a été couplée à celle des mécanismes de déformation en MET.

AF-18-1114

Comportement microstructural à haute température d'alliages à base Co, Ni ou Fe riches en chrome et contenant des carbures HfC

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-1114

P. Berthod, E. Conrath.

Institut Jean Lamour (UMR 7198), Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, B.P. 70239 - Vandoeuvre-Lès-Nancy (France).

Les alliages de fonderie contiennent souvent des carbures [1]. Cela peut leur permettre d'être plus résistants mécaniquement à haute température. Parmi ces carbures ceux que l'on rencontre le plus souvent sont des carbures de chrome et des carbures de tantale [2]. Ces carbures ne sont hélas pas suffisamment stables à haute températures sur de longue durée : globularisation et souvent disparition des carbures de chrome, et fragmentation des carbures de tantale. D'autres carbures sont moins communément utilisés pour renforcer mécaniquement de tels alliages probablement en raison du prix de l'élément carburigène employé. Néanmoins, ils peuvent se montrer plus stables à haute température et apporter une certaine pérennité au renforcement des alliages. Parmi ces derniers figurent les carbures d'hafnium [3]. Dans cette étude plusieurs alliages à base de cobalt [4], de nickel [5] et de fer [6], contenant 25% de chrome (pour la résistance en corrosion à chaud), ont été élaborés avec des quantités de carbone et de hafnium adéquates pour obtenir un réseau de carbures d'hafnium conséquent. Ces alliages de type $M-25Cr-xC-yHf$ (avec x égal à 0,25% ou 0,50% et y variant de 4 à 7% massiques) ont été élaborés, caractérisés microstructuralement à l'état brut de coulée et à l'état vieilli (à 1000, 1100 ou 1200°C durant une cinquantaine d'heures), au moyen de diffraction des rayons X, d'observations au microscope électronique à balayage et de mesure des fractions de carbures par analyse d'images.

D'une manière générale, dans les trois familles, les carbures d'hafnium sont beaucoup plus résistants d'un point de vue fraction surfacique et morphologique que les carbures de tantale (étudiés lors de travaux antérieurs) et surtout que les carbures de chrome. Ils sont donc en effet mieux à même de garantir une bonne tenue mécanique à haute température sur longue durée.

Références :

- [1] E. F. Bradley « Superalloys : A Technical Guide », ASM International, Metals Park (1988).
- [2] M. J. Donachie et S. J. Donachie « Superalloys : A technical Guide » (2nde édition), ASM International, Materials Park (2002).
- [3] P. Berthod, Journal of Alloys and Compounds, 2009, 481, 746-754.
- [4] Patrice Berthod, Elodie Conrath, Materials Chemistry and Physics, 2014, 143, 1139-1148.
- [5] Patrice Berthod, Elodie Conrath, soumis à Materials at High Temperature.
- [6] Elodie Conrath, Patrice Berthod, International Journal of Materials Research (Zeitschrift für Metallkunde), acceptée.

AF-18-1119

Etude de la formation et de la transformation des phases de transition dans l'alliage Al-12 % mass.Mg

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-1119

C. Amrane ¹, D. Hamana ².

¹Doctorante - Constantine (Algérie), ²Professeur - Constantine (Algérie).

Les alliages du système Al-Mg subissent les transitions de phases par précipitation dont l'amélioration de leurs propriétés mécaniques. Ces améliorations peuvent être obtenues par des traitements de mise en solution et des vieillissements convenables. Bien qu'ils soient déjà bien étudiés, les questions concernant la stabilité de la microstructure et l'effet des différents traitements thermiques sont toujours posées. Dans ce travail, nous avons présenté une étude sur l'évolution des réactions de précipitation après trempe dans des échantillons de l'alliage Al-12 mass. % Mg qui sont vieillis à 150 et 250°C respectivement pendant différents temps de vieillissement. Pour ce faire, nous avons utilisé diverses techniques expérimentales comme la dilatométrie, le frottement intérieur, la calorimétrie, la microscopie optique, et des mesures de microdureté. Les résultats obtenus ont clarifié les paramètres qui gouvernent le stade d'apparition des différentes phases et les réponses mécaniques aux traitements thermiques appliqués.

CM-18-1129

Comportement en fluage à haute température d'alliages de fonderie à base de cobalt, de nickel ou de fer riches en chrome et renforcés par carbures HfC

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-1129

T. Schweitzer, L. Aranda, P. Berthod, E. Conrath.

Institut Jean Lamour (UMR 7198), Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, B.P. 70239 - Vandoeuvre-Lès-Nancy (France).

Les alliages métalliques réfractaires de fonderie destinés aux applications à haute température sous contrainte mécanique doivent contenir plusieurs dizaines de pourcents de chrome s'ils ne sont pas revêtus [1]. Cette obligation ne leur permet pas d'être mécaniquement renforcés par des particules intermétalliques densément précipitées, tels les alliages monocristallins g/g' [2,3]. Un moyen efficace de leur apporter une bonne résistance mécanique à haute température, notamment au fluage, est de promouvoir la formation de carbures interdendritiques lors de la solidification. Les plus utilisés de ces carbures sont les carbures de chrome et les carbures de tantale, par exemple. Cependant, les premiers disparaissent assez vite au cours du séjour à haute température alors que les seconds ont tendance à se fragmenter ce qui ne leur permet pas de continuer d'assurer longtemps la cohésion interdendritique des alliages. D'autres carbures, de type MC également, précipitent à la solidification avec la même morphologie scripte que les TaC mais semblent, à haute température, plus stables en terme de fraction volumique et plus résistants que ces derniers à la fragmentation. C'est le cas des carbures HfC [4]. Ces derniers restent en effet morphologiquement plus stables que les TaC [5,6,7].

Dans la présente étude plusieurs alliages de type M(Co, Ni ou Fe)-25Cr-{0,25 ou 0,50}C-{4 à 7}Hf (teneurs massiques) ont été testés en fluage flexion trois points à 1200°C pendant 100 heures sous 20 MPa (contrainte maximale au centre en intrados). Les alliages à base cobalt renforcés par carbures HfC présentent une intéressante résistance au fluage, à la différence des alliages base nickel et des alliages base fer qui profitent manifestement beaucoup moins des carbures HfC.

Références :

- [1] P. Kofstad « High Temperature Corrosion », Elsevier Applied Science, London (1988).
- [2] E. F. Bradley « Superalloys : A Technical Guide », ASM International, Metals Park (1988).
- [3] M. J. Donachie et S. J. Donachie « Superalloys : A technical Guide » (2nde édition), ASM International, Materials Park (2002).
- [4] P. Berthod, Journal of Alloys and Compounds, 2009, 481, 746-754.
- [5] Patrice Berthod, Elodie Conrath, Materials Chemistry and Physics, 2014, 143, 1139-1148.
- [6] Patrice Berthod, Elodie Conrath, soumis à Materials at High Temperature.
- [7] Elodie Conrath, Patrice Berthod, International Journal of Materials Research (Zeitschrift für Metallkunde), acceptée.

AF-18-1137

Evolution microstructurale à haute température d'alliages à base cobalt, nickel et/ou fer riches en chrome et contenant de très fortes fractions de carbures de tantale

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-1137

G. Pierson, K. Duretz, L. Corona, P. Berthod, E. Conrath.

Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, B.P. 70239 - Vandoeuvre-Lès-Nancy (France).

Les alliages basés sur un ou plusieurs des éléments Co, Ni et Fe, riches en chrome et durcis par des carbures de tantale peuvent être candidats au remplacement des matériaux très riches en carbures de chrome [1-3]. Ces carbures TaC impliquent moins de carbone et sont moins sujets possiblement à une oxydation catastrophique en cas d'exposition prolongée à haute température suite aux intenses frictions en service. De tels alliages, de type M-30Cr-1C-15Ta, avec M=Co, Ni et/ou Fe ont été élaborés par fonderie puis exposés à haute température au moyen d'essais en four à des températures s'échelonnant entre 1000 et 1200°C (alliages de type M-30Cr-1C-15Ta avec M=Co, Ni ou Fe).. Les échantillons ainsi vieillis ont été examinés en vue de voir comment leurs microstructures auront évolué (morphologie, fractions surfaciques et volumiques évaluées par analyse d'image) et comment leur duretés d'origine ont pu s'en trouver affectées.

D'une façon générale les carbures TaC, interdendritiques et de forme script à l'origine ont subi un phénomène de fragmentation, d'autant plus poussé que la température d'exposition était élevée. La dureté, qui s'est révélée dépendre de la morphologie des carbures, s'est trouvée en général avoir été diminuée par l'exposition à haute température.

Références :

[1] Laura Corona, Patrice Berthod, Materials Science: An Indian Journal, 2014, 10(4), 152-159.

[2] Laura Corona, Patrice Berthod, Materials Science: An Indian Journal, 2014, 10(5), 165-172.

[3] Laura Corona, Patrice Berthod, *Materials Science: An Indian Journal*, 2014, 10(7), 247-256.

CI-18-1140

Development of work-hardenable titanium alloys from collective TRIP and TWIP effects

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CI-18-1140

P. Vermaut¹, F. Sun¹, C. Brozek¹, J. Zhang¹, M. Marteleur², C. Curfs³, E. Rauch⁴, M. Veron⁴, T. Gloriant⁵, P. Jacques², F. Prima¹.

¹ENSCP - Paris (France), ²UCL - Louvain-La-Neuve (Belgique), ³ESRF - Grenoble (France), ⁴Grenoble INP Phelma - Grenoble (France), ⁵INSA - Rennes (France).

The interest for titanium alloys has been continuously increasing for industrial applications, due to a combination of high strength, low density and good corrosion resistance. However, both low ductility (typically < 20%) and a lack of strain hardening still constitute a major drawback when compared to steels, limiting their potential in advanced applications.

This work deals with the design of a new family of titanium alloys with a new and promising combination of mechanical properties. Both binary and ternary β -metastable alloys have been designed by a formulation strategy based on the “d-electron alloy design”. They all display similar mechanical properties characterized by an extremely high ductility (approaching 45% of plastic deformation) accompanied by both a high strength and a very high work hardening rate.

Both “in situ” mechanical testing using Synchrotron X-ray Diffraction (SXR) and local EBSD analysis performed by Automated Crystallographic Orientation Mapping tool (ACOM) attached to a TEM, consistently revealed a complex sequence of deformation mechanisms consisting in activation of an intense $\{332\}\langle 113 \rangle$ mechanical twinning (displaying 3 different levels of twins) accompanied by both ω and α'' phases stress induced precipitation. As a result, it is shown that these mechanical properties are induced by combined transformation-induced plasticity (TRIP) and twinning-induced plasticity (TWIP) effects.

In this talk, design strategy, occurrence and chronology of deformation mechanisms will be highlighted and order to understand the synergy between these mechanisms in the improvement of the work hardening. Future directions towards the development of a new family of metallic materials will be discussed.

CM-18-1158

Modélisation de la décomposition spinodale à basse température de la martensite des aciers.

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-1158

P. Maugis ¹, M. Gouné ².

¹IM2NP - Marseille (France), ²ICMBC - Bordeaux (France).

La martensite des aciers au carbone ou des aciers à l'azote est une phase sursaturée instable qui se décompose à basse température (<150°C) en ferrite plus une phase ordonnée riche en l'élément interstitiel X (=C ou N). La microstructure résultante est de type modulée, sa longueur d'onde étant de l'ordre de quelques nanomètres. Les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature suggèrent que le mode de décomposition est spinodal.

Nous proposons un modèle de la cinétique de cette décomposition lors d'un recuit isotherme d'une martensite « vierge ». Dans ce modèle, un variant de la martensite est représenté par la phase bct ordonnée, où les atomes interstitiels occupent des sites préférentiels dans la structure (Zener ordering). La décomposition produit une phase désordonnée de très faible concentration en interstitiels et la phase ordonnée de formule $Fe_{16}X_2$. Les interactions de paires attractives X-X sont introduites et conduisent à une thermodynamique d'alliage de type strictement régulier. Afin de rendre compte de la diffusion des atomes interstitiels entre leurs sites préférentiels dans la structure, une mobilité atomique effective a été introduite. Le modèle fait apparaître des modulations de concentration et de paramètre d'ordre conformes aux résultats expérimentaux.

AF-18-1185

Etude des effets de la composition chimique sur les transitions ordre-désordre pour les alliages Au-Cu et Au-Cu-Ag en utilisant des techniques d'analyse thermique.

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-1185

I. Lamiri.

Université de Constantine1 - Constatine (Algérie).

Les alliages Au-Cu ont été le sujet de nombreuses investigations ces dernières années.

L'amélioration des propriétés électroniques pour des applications technologiques concernant les catalyses, les revêtements et les dispositifs de valeurs est à l'origine de l'utilisation de ces alliages.

Les alliages Au-Cu présentent plusieurs types de transformations ordre-désordre qui peuvent modifier leurs propriétés électriques et mécaniques. Dans ce travail, les techniques d'analyses thermiques DSC (Analyse calorimétrique différentielle), DT1000 (Dilatometre), utilisées pour l'étude des transitions ordre-désordre dans les alliages binaires Au-Cu et ternaires Au-Cu-Ag, ils présentent des différences au niveau des propriétés thermiques. L'apparition de plusieurs effets par dilatométrie a été interprété par la formation de zones GP et de différentes transitions ordre-désordre.

CM-18-1219

Décomposition spinodale du fer-chrome en films minces

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-1219

Y. Colignon ¹, D. Mangelinck ¹, P. Maugis ¹, M. Nastar ², P. Soisson ², O. Senninger ², K. Hoummada ¹.

¹IM2NP - Marseille (France), ²CEA - Saclay (France).

Les aciers à base de Fe-Cr, utilisés dans de nombreux domaines, sont dans une centrale nucléaire maintenus à des températures allant de 350°C à 550°C. Dans cette gamme de température, le diagramme de phase Fe-Cr présente une lacune de miscibilité. Dans cette dernière se produit une séparation de phase par décomposition spinodale qui conduit à une fragilisation du matériau. Les différentes études de cinétique de décomposition spinodale en volume ne permettent pas de déduire un coefficient d'interdiffusion, alors que cette grandeur est un ingrédient essentiel des modèles cinétiques développés pour prédire la durée de vie des alliages. Nous proposons ici une méthode permettant de mesurer ce coefficient d'interdiffusion.

Pour cela, nous avons réalisé un échantillon en film mince comportant des oscillations de composition de Fe et de Cr dans une direction imposée et dont la composition moyenne se situe dans le domaine spinodal. Après traitement thermique et caractérisation des couches minces par sonde atomique tomographique, nous avons mesuré une amplification des oscillations dans la direction imposée, cette amplification a été engendrée par une force motrice qui tend à la séparation de phase. Nous avons pu ensuite déduire un coefficient d'interdiffusion en fonction de la concentration en comparant ces résultats à des simulations en Monte Carlo Cinétique et en champ moyen.

Fig1 : a) Volume reconstruit par sonde atomique tomographique, les atomes de Fe et de Cr sont respectivement en rouge et vert. b) Profil de concentration en Cr pour 3 échantillons non recuit puis recuits pendant 24h et 96h à 500°C.

AF-18-1225

Développement sur mesure de superalliages base nickel par des méthodes statistiques

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-1225

E. Menou ¹, P. Leray ², G. Ramstein ², E. Bertrand ¹, F. Tancret ¹.

¹IMN - Nantes (France), ²LINA - Nantes (France).

De nombreux alliages métalliques pour utilisation à haute température ont été créés au cours du siècle dernier pour répondre aux besoins toujours plus exigeants des secteurs aéronautique et énergétique. L'approche historique par essai-erreur, bien que conduisant ponctuellement au développement de matériaux performants, demeure longue et coûteuse. Les propriétés d'un alliage dépendent en effet de nombreux paramètres interdépendants : éléments d'addition, microstructure, conditions de fabrication et d'usage... Les propriétés d'un nouvel alliage sont difficiles à modéliser et quasiment impossibles à prédire sans l'appui de méthodes statistiques, à l'image des réseaux neuronaux [1] et des processus gaussiens [2]. Après un entraînement sur une base de données, ces méthodes sont capables de prédire de manière fiable les propriétés de nouveaux alliages. Par ailleurs, des outils de thermodynamique analytique comme CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) renseignent sur les phases en présence dans des alliages complexes. Ainsi, la combinaison de méthodes statistiques et thermodynamiques permet de déterminer à la fois la microstructure et les propriétés qui en découlent. Cette technique a déjà été éprouvée pour le développement d'un nouveau superalliage à bas coût [3]. Pour déterminer la composition d'un alliage satisfaisant au mieux un cahier des charges, des algorithmes génétiques peuvent ensuite être utilisés. L'objectif du présent travail est de conjuguer réseaux bayésiens et thermodynamique analytique afin de prédire les propriétés de superalliages base nickel. Les réseaux bayésiens constituent une alternative plus flexible aux réseaux neuronaux et aux processus gaussiens. Il s'agit de modèles probabilistes graphiques notamment capables de travailler à partir de bases de données incomplètes, de découvrir des relations entre variables et de prédire une propriété si celle-ci est manquante dans la base de données (e.g. Re en se basant sur Rm et la composition).

[1] Bhadeshia H K D H 1999 ISIJ Int. 39 966–79

[2] Tancret F, Bhadeshia H K D H and MacKay D J C 1999 ISIJ Int. 39 1020–6

[3] Tancret F, Bhadeshia H K D H and MacKay D J C 2003 Mater. Sci. Technol. 19 283–90

CM-18-1244

Influence de la Dispersion des Nanotubes de Carbone dans une Matrice Métallique Cuivre sur les Propriétés Physiques du Matériau Composite Cuivre-Nanotubes de Carbone

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-1244

G.M. Vallet ¹, L. Ngoc ², M. Le Troëdec ², M. Bardet ², M. Dunand ³, J.F. Silvain ².

¹Safran Engineering Services-Labinal Power Systems-CNRS/ICMCB-Université de Bordeaux - Pessac (France), ²ICMCB-Université de Bordeaux - Pessac (France), ³Safran engineering Services-Labinal Power Systems - Blagnac (France).

Depuis leur découverte en 1991 par Iijima, les nanotubes de carbone sont intensément étudiés [1]. Leurs remarquables propriétés aussi bien électriques (10^9 à 10^{12} A.cm⁻²), thermiques (3000 à 6000 W.m⁻¹.K⁻¹) que mécaniques ($E_{\text{Young}} = 1$ TPa) les rendent intéressants comme renforts dans des matériaux composites. Ainsi, différents travaux ont montré leur efficacité comme renforts afin de palier aux faiblesses de matrices polymériques [2-7]. Néanmoins, peu d'études portent sur l'utilisation de matrices métalliques principalement dû aux conditions extrêmes de mise en forme du matériau ainsi qu'à différents problèmes tels que i) l'obtention d'une dispersion homogène des nanotubes de carbone au sein de la matrice, et ii) l'amélioration de l'interface renfort-matrice afin d'assurer un bon transfert des propriétés. Cette étude a pour objectif de décrire et de comparer deux méthodes de dispersion de nanotubes de carbone au sein d'une matrice cuivre i.e., une méthode de dispersion par voie solide et par voie liquide. Les mesures de conductivités thermiques des matériaux élaborés par ces deux procédés seront par la suite comparées avec un modèle théorique de type Maxwell-Garnett. Des expériences de micro-dureté Vickers seront réalisées sur des matériaux préparés avec les deux méthodes de dispersion afin de comparer l'influence de la dispersion sur les propriétés mécaniques du matériau final.

- [1] S. Iijima, Nature 354 (1991) 56-58.
- [2] S.H. Park et al, Polymer 51 (2010) 5071-5077.
- [3] C.M. Damian et al, Composites: Part B 43 (2012) 3507-3515.
- [4] P. Bonnet et al, Applied Physics Letters 91 (2007) 201910.

- [5] E. Kymakis et al, Journal of Applied Physics 99 (2006) 084302.
- [6] S. Chakraborty et al, Composites Science and Technology 72 (2012) 1933-1940.
- [7] P. Pisitsak et al, Journal of Nanomaterials 2012 (2012) 642080.

AF-18-1252

Alliages multi-composants à haute entropie de mélange : élaboration et microstructure

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-1252

L. Perrière, L. Lilensten, J.P. Couzinié, M. Laurent-Brocq, I. Guillot, Y. Champion.

ICMPE - Thiais (France).

Classiquement, la préparation d'un alliage métallique consiste à mélanger un ou deux éléments majoritaires et à leur ajouter plusieurs éléments d'alliages fortement minoritaires. L'objectif de ces restrictions sur la composition est d'éviter l'apparition de composés intermétalliques souvent fragilisants. Or, des études récentes, initiées par Yeh *et al.* [1], suggèrent qu'il est possible, en suivant une série de critères empiriques (par ailleurs proches des critères d'Inoue permettant de préparer des verres métalliques), d'élaborer des solutions solides complètes pour des systèmes composés d'au moins cinq éléments en proportion quasi-équiatomique (5 à 35 at.% par élément). Ces alliages dits à haute entropie de mélange (AHE) présentent des propriétés mécaniques très prometteuses, et, pour certaines nuances réfractaires, une stabilité thermique importante à des températures supérieures à 1000°C.

Dans ce cadre, nous nous intéressons à des alliages préparés dans les systèmes TiZrHfNbTa et CoCrFeMnNi .

L'élaboration est réalisée par fusion par arc et fusion par induction électromagnétique. Une étape finale de coulée par aspiration ou de solidification rapide (melt spinning ou twin roll casting) est mise en jeu afin de faire varier les conditions de solidification, notamment la vitesse de refroidissement, qui influence directement la microstructure obtenue. Des vitesses de refroidissement comprises entre 10^2 K.s⁻¹ jusqu'à 10^6 K.s⁻¹ peuvent ainsi être atteintes.

Des analyses microstructurales, structurales et chimiques (microscopies optique et électronique, diffraction des rayons X, microsonde de Castaing) révèlent que ces alliages présentent une microstructure brute de solidification à caractère dendritique, dont les dimensions dépendent de la vitesse de solidification, et qui tend à disparaître lorsque la vitesse de refroidissement est suffisamment importante [2]. L'influence de variations de composition chimique, dans les deux systèmes étudiés, sera également discutée. Enfin, nous évoquerons une approche via des traitements thermomécaniques permettant d'homogénéiser la microstructure des alliages élaborés.

[1] J.W. Yeh et al. Adv. Eng. Mat. 6 (2004), 299-303.

[2] J. P. Couzinié et al. Mat. Letters (2014) in press

CM-18-1302

CARBONITRURATION « HIGH NITROGEN » (HN) DU CONCEPT A L'INDUSTRIALISATION

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-1302

A. Fleurentin ¹, K.M. Winter ², E. Jeanguyot ³.

¹Métallo Corner - Paris (France), ²Process Electronic (Allemagne), ³Process Electronic - Besançon (France).

CARBONITRURATION « HIGH NITROGEN » (HN) DU CONCEPT A L'INDUSTRIALISATION

Karl Micheal WINTER*, Emmanuel JEANGUYOT*, Alexandre FLEURENTIN** // (*) United Process Control / Process Electronic (***) Métallo Corner

De plus en plus d'études menées à travers le monde (Japon, Allemagne, France, ...) montrent que la carbonituration profonde sur-enrichie à l'azote permet d'améliorer la durée de vie de pièces sollicitées en fatigue hertzienne.

Cette carbonituration HN « new concept », caractérisée par :

- un pourcentage en azote surfacique supérieur 0.5%,
- une profondeur d'enrichissement pouvant dépasser les 0.6 mm,
- une austénite résiduelle et une martensite riche en azote,
- des contraintes de compression plus élevées qu'en cémentation et stables à 250 – 300°C,

permet de répondre à 2 enjeux techniques intimement liés : le downsizing et l'augmentation des contraintes appliquées qui a pour conséquence une élévation de la température du contact.

Plusieurs solutions existent maintenant sur le marché, cependant il faut pouvoir adapter les fours de « carbonituration traditionnelle » en vue de mesurer et piloter les potentiels carbone et azote au sein du four afin d'assurer un traitement de qualité (exempt de porosité) en phase avec les exigences du CQi9, RQP1 et NADCAP.

Après avoir décrit la carbonitruration profonde sur-enrichie à l'azote et ses avantages, ce papier présentera un nouveau système de régulation (« Carbo HN ») capable de mesurer et de piloter les potentiels azote et carbone en se basant sur les techniques de mesure du KN et du KC que l'on pratique en nitrocarburation.

Ce dispositif peut être associé à une supervision qui simule le profil carbone et azote en fonction des paramètres de traitement que l'on souhaite appliquer.

CM-18-1316

Description thermodynamique du système Cr-Mn-Si : couplage calculs ab-initio / méthode Calphad

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-1316

A. Berche ¹, J.C. Tédénac ¹, S. Gorsse ², P. Jund ¹.

¹ICGM-Université Montpellier II - Montpellier (France), ²ICMCB-Universite de Bordeaux - Pessac (France).

Parmi les matériaux ayant des propriétés thermoélectriques remarquables, les HMS (Higher Manganese Silicides) $MnSi_x$ (x proche de 1.75) ont des figures de mérite (ZT) intéressantes pour des applications à des températures comprises entre 573K et 873K. De plus, il est possible d'augmenter encore le ZT de ce matériau par dopage au germanium ou au chrome. L'optimisation et l'élaboration de ces alliages passe par la connaissance du système Cr-Mn-Si-Ge. L'objectif du projet coopératif PHIMS consiste pour partie en la constitution d'une base de données thermodynamiques. La présente communication concerne l'étude d'un des systèmes constitutifs : Cr-Mn-Si.

Le système ternaire se caractérise par l'existence de nombreuses solutions solides continues identifiées dans la littérature. Des calculs DFT ont permis de déterminer les enthalpies de mélange dans ces solutions solides. Ces données ont alors été implémentées dans les descriptions Calphad et les coupes isoplèthes et isothermes résultantes ont été comparées aux données expérimentales existantes.

Finalement, des calculs de solidification ont été effectués afin de déterminer la meilleure voie de synthèse pour obtenir des matériaux présentant des caractéristiques thermoélectriques optimales.

CM-18-1323

Mesoscale modelling of plastic deformation and subsequent recrystallization : capillarity, GNDs and microtexture effects

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-1323

R. Logé ¹, A.L. Cruz Fabiano ², M. Bernacki ².

¹EPFL - Neuchâtel (Suisse), ²Mines Paristech - Sophia Antipolis (France).

A “full field” finite element approach is developed whereby synthetic mesoscopic microstructures are meshed adaptively and anisotropically. Crystal plasticity finite element (CPFEM) simulations are combined with a level set framework to model grain nucleation and grain boundary migration processes, in direct coupling with the plastic deformation. The computation of detailed topological evolutions in 2D and 3D can be used to calibrate or optimize mean field modelling methods. They may also be considered as “numerical experiments”, to provide insights into local mechanisms which are not easily accessible by experiments, or to test the consistency of modelling assumptions.

Examples are given to show the importance of capillarity effects in the kinetics of recrystallization, and in the prediction of final microstructures. It is also demonstrated that the introduction of Geometrically Necessary Dislocations in the CPFEM framework is required if the recrystallization criterion is based only on the local value of dislocation density. In such a case, spatial locations of the very first nuclei strongly depend on microtextures.

CM-18-1331

Influence de la teneur en niobium et tantale sur la structure et les propriétés mécaniques d'alliages réfractaires à haute entropie de mélange

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-1331

I. Guillot ¹, L. Lilensten ¹, L. Perrière ¹, J. Bourgon ¹, G. Dirras ², J.P. Couzinié ¹.

¹ICMPE, CNRS/UPEC, UMR7182, 2-8 rue Henri Dunant - Thiais (France), ²LSPM, CNRS, UPR3407, Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, 99 avenue Jean Baptiste Clément - Villetaneuse (France).

Les alliages de haute entropie (AHE), dont le concept a été introduit par Yeh *et al.* en 2004 [1], sont une nouvelle classe de matériaux en rupture avec les alliages traditionnels. Ils sont généralement constitués d'une unique solution solide issue d'un mélange d'au moins 5 éléments, dont les concentrations varient de 5 à 35 at%. L'obtention d'une solution solide désordonnée plutôt que d'un mélange de composés intermétalliques est surprenante mais permet au matériau de posséder des propriétés mécaniques très intéressantes en alliant à la fois haute limite d'élasticité et bonne ductilité. Dans cette étude, une nouvelle classe d'alliages réfractaires de haute entropie de mélange basée sur les éléments Ti, Zr, Nb, Hf et Ta a été explorée [2]. Afin, de déterminer l'influence des éléments Nb et Ta sur la structure et les propriétés mécaniques de ces alliages, différentes compositions ont été élaborées par fusion à l'arc électrique : (TiZrHf)₁₀₀, (TiZrHf)₉₀(NbTa)₁₀, (TiZrHf)₈₀(NbTa)₂₀, (TiZrHf)₆₀(NbTa)₄₀ (at%).

Les analyses par microscopie optique, DRX et MET, montrent que l'alliage ternaire est martensitique de structure hexagonale compacte, que l'alliage contenant 5 at% de Niobium et 5 at% de tantale est biphasé (hcp et cc), présentant lui aussi une microstructure martensitique ainsi que de nombreuses macles alors que les alliages riches en niobium et tantale sont tous deux de structure cubique centrée. L'étude des courbes DSC obtenues confirme ces résultats. Des essais mécaniques en compression sur de plots de 5 mm de diamètre et 7,5 mm de hauteur ont été réalisés à une vitesse de déformation de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Les courbes obtenues montrent que la nuance quinaire équimolaire présente une limite d'élasticité élevée et un écrouissage linéaire. On constate que la limite d'élasticité ainsi que le coefficient d'écrouissage décroissent avec la diminution de la teneur en éléments de structure cubique centrée Nb et Ta.

Des essais de charges-relaxation-décharge, ont permis de réaliser une partition de la contrainte macroscopique en contraintes interne et effective et de préciser l'évolution du volume d'activation des différentes nuances en fonction de la déformation plastique.

[1] J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, *Advanced Engineering Materials*, 6 (2004) 299-303.

[2] J.P. Couzinié, G. Dirras, L. Perrière, T. Chauveau, E. Leroy, Y. Champion, I. Guillot, *Materials Letters*, (sous presse).

CM-18-1336

Réactivité à l'échelle nanométrique de multifeuillets Ni-Al: germination, croissance et épitaxie des intermétalliques aux interfaces

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-1336

F. Baras, O. Politano.

Laboratoire ICB - Dijon (France).

Les multicouches nanométriques métalliques (N2M) forment une classe très particulière de nano-systèmes : ils sont obtenus par la superposition de films minces (4 – 100 nm) de métaux purs (par ex. Al et Ni). Le rapport interfaces/volume est très important. On peut y déclencher aisément, même à basse température (600 K), un front réactif exothermique auto-entretenu. Ils peuvent donc être utilisés comme une source d'énergie très localisée.

Dans notre travail, nous avons voulu comprendre comment cette réactivité importante était liée à la nano-hétérogénéité. Tout en tenant compte de la description thermodynamique de la nucléation des alliages en présence de gradients de concentrations sévères, nous avons déterminé les mécanismes élémentaires qui donnent lieu à des transformations de phase aux échelles nanométriques. Pour ce faire, nous avons développé une étude par dynamique moléculaire d'un système à trois couches Ni-Al-Ni, en utilisant un potentiel EAM. Nous avons ainsi pu déterminer les mécanismes de nucléation et croissance de la phase intermétallique NiAl. Nous avons observé quatre étapes principales pour le processus réactif, qui conduit à la formation de grains arrondis à l'interface entre le Ni solide et une phase intergranulaire amorphe contenant du Ni et de l'Al. Nous nous sommes également intéressés aux aspects cristallographiques des grains en fonction de l'orientation de l'interface.

La figure donne une image instantanée obtenue au niveau de l'interface après un évolution de 20 ns. Al et Ni sont représentés, respectivement, par des sphères bleues et jaunes. Les sphères rouges correspondent aux atomes qui ne sont pas dans une configuration locale bcc. Les grains arrondis sont formés par le composé intermétallique NiAl.

AF-18-1352

Mécanismes de formation des microstructures dans les aciers «medium Mn»

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-1352

A. Arlazarov ¹, M. Gouné ², A. Hazotte ³, O. Bouaziz ³, F. Kegel ⁴.

¹ArcelorMittal & Université de Lorraine - Maizières-Lès-Metz (France), ²ICMCB - Bordeaux (France), ³Université de Lorraine - Metz (France), ⁴ArcelorMittal - Maizières-Lès-Metz (France).

La perspective d'une hausse durable du prix de l'énergie fossile et les exigences réglementaires accrues vis-à-vis des émissions de CO₂ nécessitent de développer des véhicules plus légers. L'utilisation d'aciers à Très Haute Résistance (THR) est une voie possible pour répondre à ces exigences car ils permettent une réduction significative d'épaisseur sans affecter la rigidité des pièces. Le développement de ce type d'acier constitue à l'heure actuelle un thème central chez les sidérurgistes. De manière générale, il existe deux grandes classes d'aciers : les aciers THR conventionnels (Mn ≤ 2,5 %mas.) et les aciers TWIP (Twinning Induced Plasticity) avec des teneurs en manganèse élevées (Mn ≥ 12%mas.). Pour combler le vide entre ces deux classes d'aciers, les sidérurgistes cherchent des solutions intermédiaires qui optimisent le compromis entre leur efficacité et leur coût. Une des solutions envisagées est de développer une nouvelle nuance d'aciers THR dits « Medium Manganèse » dont la teneur en Mn est située entre 4 et 11 %. Les premiers résultats publiés montrent un intérêt évident au développement de telles nuances. En effet, pour des teneurs en carbone relativement faibles, il est alors possible de stabiliser une fraction élevée d'austénite résiduelle à température ambiante par trempe directe depuis le maintien inter-critique.

Dans notre étude, à partir d'aciers modèles 0.1%C-4.6%Mn, nous proposons d'étudier les évolutions microstructurales lors d'un maintien inter-critique. A partir d'une double approche expérimentale à l'échelle des phases (MET, MEB..) et de modélisation thermodynamique, nous proposons un mécanisme métallurgique à la base de la stabilisation de l'austénite résiduelle dans les aciers « médium Mn ». Par ailleurs, les résultats obtenus permettent de mieux comprendre les mécanismes de formation des microstructures dans ces alliages.

CM-18-1381

Chemistry of precipitates and structure of an ODS ferritic steel by electron microscopy and electron energy loss spectroscopy

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-1381

V. Badjeck ¹, M. Walls ¹, L. Chaffron ², J. Malaplate ².

¹Laboratoire de physique des solides, Bât. 510, université Paris-Sud - Orsay (France),

²DEN/DMN/SRMA, CEA Saclay - Gif Sur Yvette (France).

ODS (oxide dispersion strengthened) steels are promising materials for future fission reactors: the dispersed Y-Ti-O nano-particles (NPs, figs 1 and 2) in the Fe-14%Cr ferritic matrix improve the mechanical and thermal properties. The ODS steel under study displays a fine dispersion of NPs mainly smaller than 3 nm (fig 1). The NPs larger than 3 nm usually have cuboid shape with their interfaces along Fe-bcc (001) family planes (fig 3) and spectroscopic analysis show that they adopt a (Y-Ti-O)-Cr core-shell structure (fig 2).

Acknowledgements : We thank the program CPR ODISSEE (funded by AREVA, CEA, CNRS, EDF, Mécachrome - contract n°070551) as well as the METSA and ESTEEM2 networks.

01400

Soudures sans plomb : Etude comparative des modèles géométriques pour le calcul des enthalpies intégrales des alliages liquides ternaires Au-In-Zn à 973K

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

M. El Maniani ¹, R. M'chaar ¹, M. El Moudane ², A. Sabbar ¹.

¹Equipe de Physico-chimie des matériaux et nanomatériaux: Dépollution, environnement et développement durable, Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences - Rabat (Maroc), ²Laboratoire de Matériaux, Nanotechnologies et Environnement, Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences - Rabat (Maroc).

Les résultats du calcul des enthalpies intégrales du mélange à l'état liquide des alliages ternaires Au-In-Zn en utilisant le modèle général de Chou sont présentés dans ce travail. Cinq sections avec $x_{In}/x_{Zn} = 1/3, 1/2, 1/1, 2/1$ et $3/1$ ont été étudiées à 973K. D'autre part, les calculs ont également été effectués à l'aide des modèles géométriques traditionnels, tels que Kohler (modèle symétrique) et Toop (modèle asymétrique) pour comparaison et discussions. Les valeurs calculées selon le modèle de Kohler sont les plus exothermiques. Les résultats obtenus selon le modèle général de Chou ont montré que le système ternaire étudié est asymétrique.

CM-18-1419

Formation d'austénite dans les aciers Dual Phase microalliés au Ti et au Nb pour le secteur automobile

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-1419

C. Philippot ¹, P. Maugis ¹, M. Dumont ¹, J. Drillet ², V. Hébert ².

¹IM2NP - Marseille (France), ²Arcelor Mittal - Maizières Les Metz (France).

Les aciers multiphasés, qui combinent à la fois une haute résistance à la rupture et une bonne capacité de mise en forme, sont des solutions communément employées afin d'alléger le poids moyen des caisses en blanc dans l'industrie automobile. L'utilisation du Ti et/ou de Nb, en tant qu'élément de microalliage, est un point clé pour obtenir un acier Dual Phase à microstructure fine (de l'ordre du μm) et durcie par précipitation. L'obtention simultanée de hautes résistances mécaniques et d'une ductilité suffisante dépend essentiellement des caractéristiques de la martensite dans le produit final (fraction, composition chimique, distribution). Le chauffage et le maintien intercritique sont deux étapes de la fabrication des aciers Dual Phase qui sont décisives pour les caractéristiques de cette martensite en fin de recuit.

Dans la présente étude, les influences de la vitesse de chauffe, du temps et de la température de recuit sont analysées. A partir d'un état laminé à froid bainito-martensitique singulier, la formation de l'austénite est décrite au cours du recuit. Des interactions entre le microalliage, la recristallisation et la formation de l'austénite se produisent lors de ces étapes de fabrication. Le poids de ces différentes interactions est évalué.

En fonction de la vitesse de chauffe, deux scénarios sont établis :

- Une chauffe lente permet une recristallisation avancée avant la formation de l'austénite. Une microstructure relativement homogène est obtenue. Les interactions liées à la présence de microalliage sont minimisées. En fin de maintien intercritique, la fraction volumique d'austénite est moindre que dans le cas de la chauffe rapide et les propriétés mécaniques finales sont à la baisse.

- Une chauffe rapide conduit à une recristallisation nettement moins développée au moment de la formation de l'austénite. Une germination dense de l'austénite se produit et la microstructure en bande de la tôle à chaud se transmet au produit final. Les interactions liées au microalliage

sont plus importantes. En fin de maintien, la fraction volumique d'austénite est plus importante que dans le cas de la chauffe lente et les propriétés mécaniques finales sont à la hausse.

CM-18-1427

Modélisation des structures de Widmanstätten par champ de phase

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-1427

M. Cottura, B. Appolaire, A. Finel, Y. Le Bouar.

LEM - CNRS/ONERA - Chatillon (France).

Les structures de Widmanstätten qui ont fait l'objet de nombreuses études en métallurgie physique, se présentent sous la forme de colonies de plaquettes parallèles, partageant une même orientation cristalline et commençant à croître depuis les anciens joints de grains de la phase mère vers l'intérieur de ces grains. Ce type de microstructures, dont la croissance est contrôlée par la diffusion des éléments d'alliage, peut être observé dans de nombreux alliages métalliques comme les aciers, les laitons ou encore les alliages base titane, suivant les conditions de transformation.

Malgré le très grand nombre de travaux qui leur est consacré, nous n'avons qu'une connaissance parcellaire des mécanismes de formation de ces microstructures. C'est le cas de la croissance qui se caractérise par une vitesse constante, en conditions isothermes. Par analogie avec les dendrites de solidification, on attribue ces caractéristiques aux anisotropies d'énergie d'interface et de mobilité.

Nous avons développé un modèle de champ de phase pour prouver que c'est plutôt l'anisotropie associée aux déformations élastiques générées par le changement de structure cristallographique qui sélectionne la forme et la vitesse stationnaire des plaquettes de Widmanstätten. Dans un premier temps, nous examinerons le cas de différents alliages présentant ce type de microstructure. Dans un second temps, nous montrerons que l'ajout d'une activité viscoplasticité isotrope ne modifie pas de manière significative les conclusions.

AF-18-1457

Étude des mécanismes de déformation d'un composite à matrice acier Fer-TiB₂ élaboré par solidification eutectique

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-1457

S. Lartigue-Korinek ¹, W. Wang ¹, J. Bourgon ¹, L. Mazerolles ¹, M. Dammak ², M. Gasperini ², F. Bonnet ³.

¹Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est , UMR 7182 CNRS-Université Paris Est - Thiais (France), ²Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, UPR CNRS 3407, PRES Paris Sorbonne Cité, Université Paris 13 - Villetaneuse (France),

³ArcelorMittal Research SA - Maizières Les Metz (France).

De nouveaux aciers allégés et augmentés en rigidité par effet composite sont développés pour l'Industrie Automobile. Le fer est renforcé par des diborures TiB₂ de module d'élasticité élevé. Le composite est obtenu par solidification eutectique et peut être élaboré par coulée continue en utilisant les installations industrielles existantes. De plus, il présente des performances tout à fait remarquables avec une bonne ductilité et une résistance mécanique élevée, ce qui traduit une bonne cohésion interfaciale.

Les propriétés finales du produit sont en grande partie conditionnées par la cristallographie et la chimie de l'interface matrice/renfort. Nos investigations microstructurales précédentes à l'échelle atomique sur le composé à l'état brut de coulée révèlent une continuité cristallographique aux interfaces et précisent la localisation du carbone. La présente étude porte sur l'analyse microstructurale à l'issue de deux chargements mécaniques induisant la déformation plastique du composite :

- Le laminage à chaud : Les interfaces sont semi cohérentes à l'échelle atomique. Un très faible endommagement par rupture de quelques particules est observé. Un résultat inattendu est la mise en évidence d'une déformation plastique des particules, ce qui pourrait contribuer au bon comportement du produit. La figure montre la présence de trois types de dislocations basales dans une particule de TiB₂ (image en champ sombre en deux ondes).

- Essais de cisaillement simple réalisés au LSPM après laminage à chaud, et montrant la bonne ductilité du composite et un endommagement significatif des particules après 10% de déformation équivalente.

Les microstructures sont analysées en microscopie électronique en transmission (conventionnelle, cartographies d'orientation ACOM, haute résolution).

CM-18-1467

Amas atomiques dans les phases quasicristallines et approximantes

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-1467

M. Quiquandon, A. Sirindil, D. Gratias.

LEM-CNRS - Chatillon (France).

Nous avons proposé récemment une méthode systématique de description des phases quasicristallines icosaédriques (1,2) à partir d'amas atomiques typiques rencontrés dans les phases cristallines approximantes voisines. Nous montrons ici que toutes ces structures peuvent être classées en trois groupes principaux, chacun caractérisé par un type d'amas spécifique prévu à partir de la description six-dimensionnelle des phases icosaédriques. Nous illustrons notre propos avec trois exemples de quasicristaux réels.

(1) M. Quiquandon et D. Gratias, About the atomic structures of icosahedral quasicrystals, C.R.A.S. dossier de physique "quasicrystals", Vol 1 Janvier 2014

(2) M. Quiquandon, R. Portier et D; Gratias Atomic clusters and atomic surfaces in icosahedral quasicrystals, accepté à Acta Cryst A

AF-18-1470

Effets de la composition chimique sur la précipitation de carbures secondaires dans des alliages austénitiques pour haute température de type HP

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-1470

R. Guiz, A. Fraczkiewicz.

ENSM-SE, Centre SMS, LGF - UMR 5307 - St-Etienne (France).

La tenue en service d'alliages austénitiques coulés de type HP (Fe-Cr-Ni-C, allié au Nb, Ti et Si), destinés au travail à de hautes températures, dépend principalement des caractéristiques de la précipitation fine présente dans la matrice austénitique. Dans les matériaux étudiés, deux types de précipités sont présents : NbC et M₂₃C₆, ce dernier contenant majoritairement du chrome.

En conditions de service, ces précipités sont soumis à une cinétique complexe comprenant toutes les étapes classiques. Leur présence résulte tout d'abord de la dissolution des carbures primaires : riches en carbone, ceux-ci libèrent cet élément dont la diffusion dans la matrice permettra la formation de fins carbures secondaires. Un renforcement mécanique du matériau en résulte. Ensuite, au cours du vieillissement, cette précipitation évoluera par coalescence : à force de sa progression, l'alliage perdra progressivement sa résistance mécanique. La nature de précipités, leurs caractéristiques cristallographiques et finalement, leur efficacité en tant qu'obstacles renforçants, dépendent de la composition chimique de l'alliage. Ce sont ces effets qui sont étudiés.

Cette étude prend suite de travail de MAMINSKA et al. [1] : sur la base de ses résultats, il s'agit de prévoir et modéliser les évolutions de l'état de précipitation secondaire en fonction de la composition chimique de l'alliage (teneur en Ni, Cr, Nb, Ti, C). L'étude expérimentale porte sur l'analyse de la cinétique de précipitation dans des alliages modèles, préparés au laboratoire par fusion en nacelle froide. Il a été montré au préalable, par l'étude d'un alliage modèle de référence de composition proche de celle d'un matériau industriel, que la cinétique de précipitation n'est pas modifiée par ce mode de fabrication. La modélisation à l'aide des logiciels ThermoCalc et Prisma nous a permis de cibler des compositions chimiques potentiellement prometteuses et d'analyser les effets d'éléments d'alliage sur l'évolution de la précipitation secondaire en conditions de vieillissement à haute température.

K. Maminska, A. Fraczkiewicz, J. Furtado, ce colloque

CM-18-1493

Fusion solutale dans le système Cu-Ni : observations in-situ et modélisation

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-1493

J. Zollinger ¹, L. Deillon ¹, D. Daloz ¹, M. Založnik ¹, H. Combeau ¹, B. Appolaire ²

¹Institut Jean Lamour - Nancy (France), ²LEM Oera - Chatillon (France).

La fusion solutale ou dissolution peut jouer un rôle important dans les procédés de solidification (fragmentation, formation des freckles) et dans les procédés d'assemblage comme le brasage. Les études récentes de Rettenmayr et coll. [1, 2] ont montré que la cinétique de dissolution ne pouvait être prédite si l'on garde l'hypothèse d'équilibre local à l'interface, communément admise pour la solidification. Cependant, aucun des modèles proposés jusqu'à maintenant n'a permis de reproduire les cinétiques observées expérimentalement. Pour répondre à cette problématique, une expérience de suivi d'interface solide / liquide en conditions isothermes par microscopie confocale laser a été développée [3] ; en parallèle de ces expériences des traitements isothermes avec trempe ont permis d'obtenir des données sur les compositions aux interfaces. Les expériences ont été réalisées sur le système modèle Cu-Ni, et montrent qu'aussi bien les vitesses d'interface solide / liquide que les compositions ne peuvent pas être reproduites (i) en considérant l'équilibre à l'interface et (ii) en considérant le modèle développé par Hillert [4] et repris par Rettenmayr [2]. Un modèle prenant en compte les flux interfaciaux à l'échelle de l'interface a été développé. La comparaison des cinétiques et compositions interfaciales expérimentales et modélisées sont discutées, en particulier autour du choix des modèles utilisés pour déterminer les coefficients d'Onsager relatifs aux processus interfaciaux.

Références

[1] M Hillert and M Rettenmayr. Acta Mater., 51 :2803 – 2809, 2003.

[2] M Buchmann and M. Rettenmayr. J. Cryst. Growth, 310 :4623 – 4627, 2008.

[3] L. Deillon, J. Zollinger, D. Daloz, M. Založnik, and H. Combeau. Tms 2014 annual meeting. 2014.

[4] Hillert M. Acta Mater., 47 :4481 – 4505, 1999.

AF-18-1540

Amélioration des propriétés mécaniques d'échantillons massifs de titane à grain ultra fin.

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-1540

C. Zhang ¹, F. Schoenstein ¹, Y. Charles ¹, G. Dirras ².

¹LSPM-CNRS - Villetaneuse (France), ²LSPM-CNRS - Villenatteuse (France).

Des échantillons de titane polycristallin ont subi une succession de passes de laminage à froid et de traitements thermiques. Les éprouvettes soumises à de tels traitements ont été observées : leurs microstructures ont des tailles de grains variables, allant de quelques nano à quelques microns, en passant par des microstructures bimodales.

Les propriétés mécaniques ont été étudiées en utilisant des essais de cisaillement simple à température ambiante, à partir desquels les propriétés en traction ont été déduites en utilisant le critère de von Mises.

Le comportement mécanique des échantillons s'est révélé anisotrope pour les microstructures bimodales, et isotropes pour les monomodales, ceci étant principalement lié à l'homogénéité des microstructures du fait de la recristallisation complète et du processus de croissance de grain pour ces dernières.

Des observations MET et EBSD ont été effectuées pour mettre en évidence les mécanismes de déformations induit par le procédé de laminage, qui incluent entre autre d'importants mouvements de dislocations et des macles.

AF-18-1555

Propriétés Structurales et Optiques des Couches Minces de ZnO non dopées et dopées Al, préparées par la méthode de « Sol-Gel »

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-1555

A. Mahroug ¹, I. Boudjadar ².

¹université de m'sila - M'sila (Algérie), ²université de constantine - Constantine (Algérie).

Résumé

Récemment, les films minces d'oxyde de zinc (ZnO) ont reçu une attention croissante pour des applications photovoltaïques, optoélectroniques... Dans ce travail nous avons préparé des couches minces d'oxyde de zinc ZnO dopées à l'aluminium et non dopées par la technique Sol-Gel « spin coating » sur des substrats en verre à partir de l'acétate de zinc dissous dans une solution d'isopropanol avec une molarité de 0.6mol/l. Nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour les caractérisations structurales, la spectroscopie de transmission optique UV-Visible et la Photoluminescence pour les caractérisations optiques de nos films. La DRX a permis de confirmer la formation de ZnO avec une structure hexagonale de type wurtzite avec une direction préférentielle suivant (002), avec une taille maximale de grain de 25nm obtenue pour le film non dopé. La caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible des couches minces élaborées a montré que tous les films présentent une transmission optique supérieure à 90% dans le visible. Les mesures optiques ont montré que les couches de ZnO présentent une bande interdite de 3.25 eV pour les films non dopés et de 3.29 eV pour les films dopés Al de 7 %. Photoluminescence des films a montré une émission ultraviolet (UV) et cinq émissions dans le visible lié aux défauts comme la violette, bleue et la verte, et a indiqué que le dopage a augmenté l'intensité des UV et des émissions visibles.

CM-18-1570

Modélisation par champ de phase de la dissolution de précipités pendant une déformation plastique : application aux alliages de titane

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-1570

B. Appolaire ¹, K. Ammar ², V. De Rancourt ², S. Forest ².

¹LEM - CNRS/ONERA - CHATILLON (France), ²Mines ParisTech - Evry (France).

Investigations involving phase transformations together with plasticity are usually confined to qualitative considerations because the coupling is very complex and requires quite compulsorily sophisticated numerical models. The best candidate for tackling such a task is the phase field approach because it handles efficiently morphological evolutions and relies on a consistent thermodynamic framework where non-linear mechanics can easily be included.

Recently, we have proposed an original coupling between phase field and non-linear mechanics by using homogenization schemes to interpolate in the diffuse interface between different constitutive laws rather than between properties, as usually done [K. Ammar et al., Eur. J. Comp. Mech. 18 (2009) 485; K. Ammar et al., Phil. Mag. Let. (2010)].

Using this new formulation, we have investigated the dissolution of initially globular elastic precipitates in a plastic matrix during a concomitant average shear deformation. These calculations are intended to be a first step for explaining morphological changes during hot deformation processes, such as forging in two-phase materials, e.g. titanium alloys. Depending on the stiffness heterogeneity, the solute supersaturation and the intensity of the average shear, the precipitates may or may not split into two smaller parts, whereas this never happens when the matrix remains elastic.

AF-18-1576

Influence de la teneur en Cr et en Mn sur le comportement en traction de l'alliage d'aluminium 6061-T6

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-1576

J. Garnier, A. Chbihi.

DEN/DANS/DMN/SRMA/LC2M - Saclay (France).

Les alliages d'aluminium de la série 6xxx sont renforcés par durcissement structural grâce à la précipitation nanométrique de la phase métastable b'' (Mg₅Si₆). Après un traitement thermique d'homogénéisation et de mise en forme, l'alliage subit un traitement de mise en solution suivi d'une trempe ce qui permet de remettre en solution le Mg et le Si. Le traitement thermique final de revenu qui permet de précipiter les b'' est ajusté de manière à obtenir l'état conduisant à la limite d'élasticité maximale (état T6).

Dans cette étude, 6 alliages de 6061-T6 comportant des teneurs différentes en Cr et Mn ont été élaborés. Ces deux éléments précipitent sous forme de dispersoïdes stables à haute température et limitent le risque de recristallisation. Sur chacune des coulées, la température de recristallisation a été déterminée. Comme attendu, l'augmentation de la teneur en Cr permet d'augmenter la température de recristallisation. En revanche, l'augmentation de la teneur en Mn diminue la température de recristallisation. La température de mise en solution a été ajustée en fonction de la température de recristallisation.

L'effet de la température de mise en solution et du temps revenu sur le comportement a été caractérisé. En conclusion, on montre que l'augmentation de la température de mise en solution (passant par l'amélioration de la résistance à la recristallisation) permet d'augmenter les propriétés en traction. Les évolutions mécaniques sont discutées et confrontées avec les caractérisations microstructurales des précipités grossiers et des dispersoïdes analysés respectivement en microscopie électronique à balayage et en transmission.

CM-18-1597

Evolution microstructurale et plasticité: approche par la méthode du champ de phase

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-1597

M. Cottura, Y. Le Bouar, B. Appolaire, A. Finel.

LEM, CNRS/ONERA - Châtillon (France).

Les propriétés mécaniques des matériaux métalliques dépendent fortement de leur microstructure, c'est-à-dire de la forme et de l'arrangement spatial des différentes phases qui les constituent. Il est donc important, à la fois d'un point de vue industriel et fondamental, de comprendre et de contrôler l'évolution microstructurale. La méthode du champ de phase a émergé comme la méthode la plus efficace pour simuler les évolutions de microstructures issues de transformations de phase, en particulier quand des contraintes de cohérence sont générées dans le solide. Cependant, dans de nombreux matériaux, l'évolution microstructurale est couplée avec une activité plastique, et un effort de recherche international est actuellement dirigé vers l'extension de la méthode du champ de phase à la plasticité.

Dans cette méthode, la plasticité peut être introduite soit à l'échelle des dislocations, soit dans le cadre d'un formalisme continu. Dans ce travail, un modèle de champ de phase traditionnel est couplé à une plasticité cristalline basée sur des densités de dislocations. Ce modèle plastique est anisotrope et inclut la dépendance en taille attendue quand la plasticité est confinée dans des régions microniques. Le modèle se base sur une loi de stockage-restauration pour les densités de dislocations de chaque système de glissement et une matrice de durcissement reproduit les conséquences des interactions à courte distance entre les dislocations.

Le modèle proposé sera tout d'abord appliqué à la croissance d'un précipité dur dans une matrice élasto-visco-plastique. Ensuite, la mise en radeaux des précipités ordonnés observée dans les superalliages base nickel sera étudiée pour des chargements en fluage le long des directions [100] et [110].

CM-18-1600

Présence de martensite dans l'austénite expansée produite par nitruration à basse température d'aciers inoxydables austénitiques mise en évidence par spectroscopie Mössbauer et diffraction des rayons X

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CM-18-1600

A. Andrieux, J.P. Bauer, P. Boulet, G. Marcos, T. Czerwiec.

Institut Jean Lamour - Nancy (France).

La nitruration assistée par plasma à basse température (≤ 420 ° C) est une pratique industrielle courante pour améliorer les propriétés de surface (dureté, usure et résistance à la corrosion) des aciers inoxydables austénitiques. A l'issue d'un tel traitement, une nouvelle phase, nommée austénite expansée, phase S ou gamma N est créée [1]. L'austénite expansée reste assez mystérieuse, sa structure est notamment loin d'être unanimement établie et la question de son caractère monphasée se pose actuellement dans la communauté scientifique. Pour répondre à cette question, nous avons étudiés un échantillon d'acier inoxydable austénitique (316L dans la norme américaine) nitruré dans un plasma multi-dipolaire à 400°C pendant 2 heures, puis recuits à 400°C dans une atmosphère argon-hydrogène à différentes durées. Afin de caractériser les phases en présence, nous avons eu recours à la spectrométrie Mössbauer au ^{57}Fe (MS) en utilisant à la fois les électrons de conversion (CEMS) et les rayons X de conversion (XCMS) ainsi que la diffraction des rayons X (DRX) dans le mode θ -2 θ .

Après nitruration, la DRX montre des pics supplémentaires, attribués à l'austénite expansée, qui sont décalés aux petits angles par rapport à la structure de la matrice avec un décalage différent suivant l'orientation cristallographique des grains. La spectroscopie Mössbauer révèle quant à elle deux types de structures magnétiques fortement anisotropes, matérialisées par des distributions de champs hyperfins. Le suivi dans le temps des différents recuits par spectroscopie Mössbauer et par DRX nous a permis de montrer que si l'une des deux structures magnétiques initialement présentes dans la couche nitrurée correspond bien à l'austénite expansée, l'autre doit être attribuée à de la martensite. Dans cette communication, nous discuterons la formation de martensite dans un

contexte plutôt favorable à la stabilisation de l'austénite (présence d'azote, température...) à partir des contraintes internes très élevées induites par l'insertion d'azote lors du traitement de nitruration.

[1] T. Czerwiec, H. He, G. Marcos, T. Thiriet, S. Weber, H. Michel, Plasma Process. Polym. 6, 401, 2009

AF-18-1620

Thermodynamic and electrochemical constraints of molten oxide electrolytes suitable for electrolytic production of liquid iron

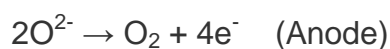
18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-1620

J.C. Wiencke ¹, F. Stoessel ¹, H. Lavelaine ¹, C. Petitjean ², P.J. Panteix ², C. Rapin ².

¹ArcelorMittal - Maizières-Les Metz (France), ²Université de Lorraine - Nancy (France).

Molten oxide electrolysis is one of the promising routes to lower CO₂ emissions in steel industry. The concept, pioneered by researchers of the M.I.T.^[1], enables the use of renewable energies for electrolytic production of molten iron. The challenges of this procedure are the elevated temperatures above 1550°C, the choice of suitable electrode materials and the up-scaling of the laboratory cells to pre industrial dimensions. The general electrochemical reactions at 1600°C at the electrodes are:



The production of pure oxygen-gas at the anode and the high temperatures are the biggest challenges for finding a suitable electrode, since most materials are rapidly consumed at these conditions. Using Ir anode and Mo cathode has proven to be most effective and in ongoing research of the early 2000's the production of several milligrams of liquid iron was achieved^[2]. Recently it was achieved to produce an inert anode made from a Cr_{1-x}Fe_x alloy, which develops a conductive passivation-layer at the contact with the electrolyte^[3]. In parallel, the idea of a consumable anode with magnetite composition was pursued, as the oxide shows promising characteristics regarding conductivity and melting temperature and a possible way of supplying the operating cell with iron oxide. However, this concept was not yet realized.

At ArcelorMittal-Maizières, production of liquid iron has been successfully performed since 2011 using platinum electrodes. The electrolyte composition depends on the refractory oxide, in our case alumina, as it defines the necessity for saturation of the electrolyte with the respective

oxide. Therefore an iron-enriched cordierite composition was developed, offering tolerable values regarding liquidus temperature and electrical conductivity. For a viable industrial use of this electrolyte composition, major improvement regarding the conductivity has to be achieved. Here, the determination of the most suitable electrolyte for molten iron electrolysis is attempted and presented in this work, on the basis of a comprehensive literature review, calculation with thermodynamic software, CEQCSI, and basic crystallization experiments under operating conditions.

[1]Sadoway D, Kheptal D, Ducret A. (2004) TMS Charlotte

[2]Paramore J.D., Kim H., Allanore A., Azimi G., Sadoway D.R. (2010) ECS Meeting 2010, Electrochemical Society

[3]Allanore A., Yin L., Sadoway D.R. (2013) Letters to Nature, 497, 353-357

CI-18-1629

Couplage entre transitions de phase et plasticité, application à la transformation BCC-HCP à 13 GPa dans le fer

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CI-18-1629

C. Denoual, A. Vattré.

CEA, DAM - Arpajon (France).

Les expériences réalisées récemment en cellules à enclumes de diamant sur des monocristaux de fer suggèrent l'apparition d'une plasticité importante lors de la transition alpha (BCC) – epsilon (HCP) à 13 GPa. Cette transformation martensitique, de nature displacive et sans diffusion, est caractérisée par de grandes déformations inélastiques en cisaillement, conduisant à la formation de microstructures polymorphiques très complexes. Le grand nombre de variants (19) à considérer pour la transformation alpha-epsilon et la réversion epsilon-alpha est la principale cause de cette complexité.

Les modélisations par « chemins de réaction » permettent de prendre en compte explicitement l'ensemble de ces variants [1], et de reproduire ces microstructures. Dans un cadre thermodynamique rigoureux des processus dissipatifs et non-dissipatifs, nous présenterons et utiliserons un couplage entre plasticité (parfaite) et une modélisation "par chemins de réaction", pour analyser cette transition martensitique.

L'application proposée est l'étude des transitions directes alpha-epsilon et de réversion (epsilon-alpha) lors d'un choc sur une barre de fer monocristalline. Une attention particulière sera portée à l'introduction de l'équation d'état, nécessaire à la restitution du comportement sous choc. Le rôle de l'activation plastique dans l'accommodation des microstructures hétérogènes lors de la propagation de l'une onde de choc sera également discutée.

[1] Denoual C. et al, PRL 105, 035703 (2010).

AF-18-1657

Caractérisation Métallurgique et Mécanique des alliages AA6061 - T6 et AA5083 - O soudés par le procédé TIG

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-1657

M. Hakem ¹, D. Miroud ², S. Lebailli ².

¹Centre de recherche en soudage et contrôle CSC - Cheraga-Alger (Algérie), ²Facultés de Génie Mécanique et Génie des Procédés. USTHB - Alger (Algérie).

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude de l'évolution micro structurale et mécanique engendré par les cycles thermique de soudage sur les alliages d'aluminium AA6061-T6 à durcissement structurale et AA5083-O sans durcissement structurale.

L'alliage AA6061 T6 est très sensible à la variation de la température due à la précipitation et au phénomène de durcissement structural résultant. A l'opposé, l'alliage AA5083 O ne subit pas de durcissement structural, donc pas de précipitation. Dans le présent travail, l'évolution de la microstructure dans la zone affectée thermiquement, les essais de traction et de micro dureté ainsi que les faciès de ruptures ont été évalués pour les deux alliages.

La caractérisation des propriétés mécaniques par micro dureté montre que l'alliage 6061 T6 présente une chute de dureté dans de la zone affecté thermiquement, mais l'alliage 5083 O a un profil plus au moins homogène. Les résultats des essais de traction confirment la chute des propriétés mécaniques au niveau de la ZAT de l'alliage 6061 T6. L'étude métallographique montre l'évolution micro structural des deux alliages après soudage. Des analyses en microsonde EDS mettent en évidence les différents précipités. Les faciès de rupture des éprouvettes de traction montrent plusieurs cupules ce qui caractérise la rupture ductile de ces alliages.

AF-18-1663

INFLUENCE DU LAMINAGE SUR LA FORMATION DES ZONES GPB(Guinier- Preston-Bagaryatsky) DANS L'ALLIAGE Al- 3%Cu-1%Mg

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-1663

O. Ould Mohamed.

USTHB - Alger (Algérie).

Influence du laminage sur la formation des zones GPB dans l'alliage Al-3%Cu-1%Mg: cette influence se traduit par une réduction de la durée de vie des zones GPB qui se forment lors de la décomposition de l'alliage, donc par une accélération de la précipitation suite à la création de nouveaux sites de germination.

AF-18-1704

Prédiction de la tension de surface des alliages ternaires Ag-Bi-Sn à 873 K en vue de leur utilisation comme des soudures sans plomb

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#AF-18-1704

M. El Moudane ¹, R. M'chaar ², M. El Maniania ², A. Sabbar ².

¹Laboratoire de Matériaux, Nanotechnologies et Environnement, Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences, Av. Ibn Batouta, B.P. 1014, Rabat, Maroc - Rabat (Maroc),

²Equipe de Physico-chimie des matériaux et nanomatériaux: Dépollution, environnement et développement durable, Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences, Av. Ibn Batouta, B.P. 1014, Rabat, Maroc - Rabat (Maroc).

La tension de surface du système ternaire Ag-Bi-Sn a été calculée à partir des tensions de surface des systèmes binaires limitrophes Ag-Bi, Ag-Sn et Bi-Sn selon trois sections $x_{Ag}/x_{Bi} = 1/3, 1/1$ et $3/1$ ($0 \leq x_{Sn} \leq 0.9$). Les calculs ont été effectués en utilisant les modèles géométriques de Kohler, Toop et Hillert. De plus, la tension de surface de ce système ternaire a été calculée en se basant sur l'équation de Butler. Les résultats calculés ont été comparés avec les résultats expérimentaux publiés antérieurement. A l'exception des modèles asymétriques de Toop et Hillert, un bon accord a été obtenu entre les valeurs calculées et expérimentales en utilisant le modèle de Kohler et l'équation de Butler.

CI-18-1710

Industrie durable : quels métaux et alliages pour l'avenir

18 - Matériaux métalliques : procédés - microstructures - propriétés

#CI-18-1710

J.P. Chevalier.

CNAM - Paris (France).

Après une présentation rapide des contraintes clairement identifiables (ressources, énergie, CO₂) et des forces motrices en présence (augmentation de la population mondiale, forte augmentation de la classe moyenne, consommatrice de biens), les contours d'une industrie durable seront esquissés. Celle-ci devra produire des biens durable, réparable, réutilisable ou recyclable. Les procédés devront être sobres, avec des consommations d'énergie et d'eau minimisées, et propres, dépourvus de produits toxiques. Les produits, eux-mêmes, doivent aussi être optimisés, par exemple, en terme d'efficacité, de performance et de fonctionnalités. Les produits doivent aussi pouvoir participer à une démarche intégrant les services qu'ils procurent. Finalement, les produits doivent être fabriqués à partir de matériaux disponibles et conçus pour un dimensionnement au plus juste (ni sur, ni sous-dimensionnés) pour l'utilisation et la durée de vie prévue.

Dans ce contexte, les matériaux métalliques continueront de tenir une place majeure : certains sont disponibles en quantités très significatives, ils sont recyclables, peu ou pas toxiques et présentent des gammes de propriétés très intéressantes. Néanmoins, il sera vraisemblablement nécessaire d'améliorer encore leurs performances (limite d'élasticité, résistance, ductilité, ténacité, tenue en température, etc. ainsi que les compromis, par ex résistance/ductilité). Avant d'aborder des familles spécifiques, les recherches à mener pour améliorer la durabilité des produits seront présentées. Les ressources métalliques critiques seront identifiées pour susciter des recherches sur des substitutions possibles. La présentation se concentrera ensuite sur, notamment, les aciers et les alliages d'aluminium, et tentera d'identifier des opportunités d'utilisation et leur potentiel de développement.

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

19

Allègement de structure

Inclut le colloque 3AF

19 - Allègement de structure - Inclut le Colloque 3AF

CM-19-153

Elaboration de composites bases magnésium par frittage SPS

19 - Allègement de structure - Inclut le Colloque 3AF

#CM-19-153

M. Mondet ¹, E. Barraud ¹, S. Lemonnier ¹, N. Allain-Bonasso ², T. Grosdidier ².

¹Institut franco-allemand de Recherches de Saint-Louis (ISL) - Saint-Louis (France),

²Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3) - Metz (France).

La diminution des réserves mondiales en énergies fossiles associée à une politique visant à réduire les gaz à effet de serre ont contribué à un élan des travaux de recherches sur la thématique de l'allègement de structure. Cette problématique concerne des secteurs majeurs tels que les transports et la défense, et passe notamment par le biais du développement de matériaux légers. Dans cette démarche, le magnésium s'avère être un candidat très prometteur. Sa densité est respectivement 30% et 75% plus faible que celles de l'aluminium et de l'acier, principaux métaux de structure employés actuellement. En outre sa densité, il réunit d'autres avantages telles que de bonnes résistance mécanique spécifique, stabilité thermique et capacité à amortir les vibrations [1]. Toutefois, son module de Young, sa ductilité et sa limite d'élasticité relativement faibles, combinés à une forte sensibilité à la corrosion limitent son application en tant que matériau de structure [1]. Pour ces raisons, le magnésium est rarement utilisé sous sa forme pure mais est généralement allié à d'autres éléments qui sont le plus souvent l'aluminium, les terres rares et le zirconium [2], et renforcé mécaniquement par l'introduction de renforts [2].

Dans cette étude, l'objectif est la mise en œuvre des techniques de la métallurgie des poudres et plus particulièrement du frittage SPS pour l'élaboration de composites d'alliages de magnésium-aluminium (AZ91) avec renforts particuliers céramiques. Contrairement aux procédés de production par fonderie, la métallurgie des poudres permet un meilleur contrôle de la microstructure au moyen des étapes de broyage et de frittage. Dans un premier temps, le broyage permet de nano-structurer le matériau, puis le frittage SPS, par l'établissement de cycles thermiques courts, limite la croissance des grains, conservant cette nano-structuration.

Au cours de cette étude, une attention particulière est portée à l'influence du taux et de la taille des renforts ainsi que des conditions opératoires de broyage et de frittage sur la microstructure et les propriétés mécaniques des composites élaborés. La démarche entreprise s'appuie sur

une caractérisation microstructurale et mécanique, tant en conditions quasi-statiques que dynamiques, des composites obtenus aux différentes conditions expérimentales étudiées.

1. Colombié, M., Matériaux Métalliques. Dunod ed. 2000.
2. Mordike, H.E.F.B.L., Magnesium Technology. Springer ed. 2006.

CM-19-394

Modélisation thermodynamique de type Calphad : applications pour procédés et matériaux innovants

19 - Allègement de structure - Inclut le Colloque 3AF

#CM-19-394

M. Perrut.

Onera - Châtillon (France).

Après un bref rappel sur la méthode Calphad, nous donnerons des exemples d'implémentations dans des simulations numériques à visée applicative : modèles de précipitation, solidification, vieillissement, aide au développement de nouveaux alliages. Cette activité est en grande évolution ces dernières années dans tous les laboratoires de renommée internationale, dans l'objectif d'une intégration maximale des modélisations microstructurales dans les simulations du comportement mécanique de la pièce finale. Nous illustrerons en particulier le propos sur le cas de travaux menés à l'Onera sur la précipitation dans les superalliages base nickel pour disques de turbine.

CM-19-423

Comportement en oxydation à haute température de la phase MAX Ti_3AlC_2

19 - Allègement de structure - Inclut le Colloque 3AF

#CM-19-423

E. Drouelle ¹, V. Gauthier-Brunet ², J. Cormier ², P. Villechaise ², S. Dubois ², P. Sallot ³.

¹Safran / Institut P' - Futuroscope Chasseneuil (France), ²Institut P' - Futuroscope Chasseneuil (France), ³Safran - Paris (France).

L'allègement des structures représente aujourd'hui un défi considérable pour les industries du transport. Au cœur de ce défi se pose la question de trouver des matériaux aux propriétés spécifiques au moins égales aux matériaux métalliques couramment utilisés dans le domaine aéronautique et ayant des propriétés de résistance à l'environnement (oxydation, corrosion ...) élevées. Dans ce cadre général, les phases MAX méritent d'être considérées. En effet, cette classe de matériaux présente généralement une faible densité (rapport deux entre la densité de la phase MAX Ti_3AlC_2 et celles des superalliages/aciers), possède une bonne usinabilité, résiste aux chocs thermiques, présente une tolérance mécanique relativement bonne aux défauts, et une bonne résistance à l'oxydation. L'ensemble de ces propriétés est lié à leur structure nanolamellaire très spécifique qui combine des liaisons métalliques et covalentes. Il est usuel de présenter ces phases comme associant les propriétés des métaux et des céramiques.

De nombreuses études font état du comportement en oxydation isotherme et cyclique de la phase MAX Ti_3AlC_2 à haute température sous différentes atmosphères. Un des sujets principaux concerne la passivation des surfaces par une couche d'alumine. Cependant, la formation conjointe de TiO_2 a pu être mise en évidence et ce dès les premiers stades d'oxydation (études menées jusqu'à 100 h).

Les travaux proposés s'intéressent au comportement en oxydation isotherme de Ti_3AlC_2 jusqu'à 1000 h de traitement thermique à 800°C, 900°C et 1000°C sous diverses atmosphères. Ces matériaux sont synthétisés au laboratoire par métallurgie des poudres. Les grains se présentent sous la forme de plaquettes de quelques dizaines de micromètres de longueur et de quelques micromètres en épaisseur. Les prises de masses de chaque échantillon sont évaluées en fonction de la durée de traitement et les différentes couches d'oxydes formés sont analysées au moyen de la diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage équipée d'un spectromètre à dispersion d'énergie. L'objectif est de caractériser les cinétiques d'oxydation dans le domaine de températures 800 - 1000°C et de proposer un mécanisme associé ainsi que des solutions pour passiver sélectivement le matériau.

CM-19-783

Composites thermoplastiques PA6/FV : compréhension et maîtrise du procédé RTM réactif

19 - Allègement de structure - Inclut le Colloque 3AF

#CM-19-783

F. Ruch.

Cetim-Cermat - Mulhouse (France).

Depuis une trentaine d'année, les matériaux composites ont commencé à remplacer le métal dans un certain nombre d'applications, et leur introduction dans les pièces techniques progresse régulièrement.

Jusqu'à ce jour, les composites à base polymères thermodurcissables (TD) étaient prédominants, mais sont confrontés à des règles environnementales de plus en plus exigeantes (COV, recyclabilité...). Par ailleurs, leurs temps de mise en œuvre relativement longs, les pénalisent pour des applications de masse.

Ces handicaps ont récemment favorisé l'émergence de composites élaborés à base de polymères thermoplastiques (TP). De nombreuses voies de développement sont actuellement explorées, l'objectif étant d'obtenir un couple matériau/procédé robuste, permettant de produire à un coût maîtrisé, des pièces structurelles ou semi-structurelles.

Dans ce contexte, le Cetim-Cermat, centre associé du Cetim (Centre Technique des Industries de la Mécanique), présente une partie des résultats liés au programme ECOTREC, portant sur l'élaboration de composites PA6/FV, obtenus à partir du procédé RTM réactif.

CM-19-825

Développement de trappes de visite de réservoirs aéronautiques en composites soumises à l'impact d'un éclat de pneu : Analyse croisée expérience/calcul

19 - Allègement de structure - Inclut le Colloque 3AF

#CM-19-825

F. Plassard ¹, J. Mespoulet ¹, P.L. Hereil ¹, J.M. Madeddu ².

¹Thiot-Ingenierie - Puybrun (France), ²Aviacomp - Launaguet (France).

La course à l'allègement des structures aéronautiques amène les équipementiers à généraliser l'utilisation des matériaux composites dans le développement de leurs pièces. La société AVIACOMP, spécialisée dans le formage de matériaux composite développe des trappes d'accès aux réservoirs de kérosène. Les récentes évolutions de réglementation obligent à garantir l'étanchéité de ces trappes face à des impacts accidentels de débris résultant de l'éclatement d'un pneu.

Dans ce contexte AVIACOMP s'est rapproché de THIOT-INGENIERIE qui dispose d'un laboratoire d'essai en physique des chocs et de moyens de simulations numérique. De cette façon, AVIACOMP a développé des solutions techniques innovantes de mise en forme et d'assemblage de ses trappes. Elles ont été testées face à l'impact d'un fragment de pneu lancé à 360 km/h. Des moyens de métrologie dédiés à la dynamique rapide associés à des simulations numériques ont permis de comprendre finement le comportement des éléments de fixation. Ce travail a rendu possible l'utilisation d'éléments composites soumis à des chocs de forte énergie.

CM-19-899

Développement et certification d'un échappement de turboréacteur en CMC pour l'aviation civil

19 - Allègement de structure - Inclut le Colloque 3AF

#CM-19-899

F. Bouillon, A. Candeau, F. Dupé, G. Mecuson, P. Metge, R. Etchart-Salas.

SAFRAN- Herakles - Le Haillan (France).

L'aéronautique civile fait face à des enjeux de réduction de la consommation, du bruit et des émissions CO₂. Dans ce cadre, l'introduction de nouvelles technologies semble indispensable. L'utilisation des CMC (composites à matrices céramiques) dans les turboréacteurs est une alternative prometteuse aux solutions actuelles qui utilisent des matériaux métalliques.

Le groupe Safran et sa filiale Herakles ont développé une solution technique pour les échappements de turboréacteurs civils. Cette technologie innovante basée sur un matériau CMC de type SiC/SiC auto-cicatrisant, apporte des gains de masse et de performances importants. Néanmoins, l'introduction d'une nouvelle technologie, nécessite la mise au point d'une chaîne de justification complète et robuste afin d'assurer le niveau de sécurité lié à l'aéronautique civile. La justification de cette pièce a été réalisé dans le cadre de la réglementation CS-25 de l'EASA (Agence Européenne de la Sécurité Aérienne), afin d'aboutir à une mise en service en compagnie aérienne.

Dans le cadre de ces travaux, l'ensemble des aspects nécessaires à la certification d'une pièce est traité. L'introduction des CMCs pose des problématiques spécifiques très variés tel que la durée de vie, la détermination des conditions critiques et la tolérance aux dommages et nécessite de « réinterpréter » les réglementations afin d'assurer un niveau de sécurité équivalents.

Dans cette présentation, une revue partant du matériau vers la pièce, et traitant des aspects essais et modélisation sera présenté. Les aspects spécifiques de l'introduction d'une nouvelle technologie dans l'aéronautique seront explicités. Enfin, les perspectives de ce travail seront introduites.

CM-19-915

Influence de la structure chimique et des propriétés physiques d'un système époxyde sur la formation et la morphologie de structures poreuses

19 - Allègement de structure - Inclut le Colloque 3AF

#CM-19-915

S. El Gazzani ¹, V. Nassiet ², J.P. Habas ³.

¹L.G.P, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes, B.P1629, 65016 Tarbes, France / ROXEL, RN 151 18570 Le Subdray, France, ²L.G.P, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes, B.P1629, 65016 Tarbes, France, ³Institut Charles Gerhardt UMR 5253, IAM, 34095 Montpellier, France.

Les travaux de recherche proposés ci-dessous portent sur la mise en œuvre de matériaux composites expansés, à matrice organique, composés d'un feutre de basalte, de haute tenue thermique pour applications sur structures légères dans l'aéronautique. Les propriétés finales (légèreté, isolation thermique et résilience) du composite doivent répondre à un cahier des charges basé sur un matériau préexistant dont la matrice est de la résine phénolique classée CMR (Cancérigène, Mutagène, Reprotoxique) et dont l'imprégnation se fait par aspersion et calandrage [1]. Notre « pré-choix » de résine de substitution en accord avec la réglementation REACH est une résine thermodurcissable de type époxy novolaque/amine, candidate idéale pour répondre à une haute tenue en température (environ 300°C) ainsi qu'un niveau de viscosité qui permet l'imprégnation du feutre. Notre étude porte alors sur l'expansion. Les deux procédés d'expansion sont l'un par ajout de billes expansibles sous l'effet de la température et l'autre par dégagement gazeux issu d'une réaction de déshydrogénation [2]. Les billes sont des copolymères triblocs thermoplastiques à température de transition vitreuse décroissante de l'écorce jusqu'au cœur pour permettre l'expansion sous sollicitation thermique avec formation de pores fermés de tailles contrôlées. La réaction de déshydrogénation est réalisée entre des oligomères de polydiméthylsiloxane et une amine cycloaliphatique. Cette méthode d'expansion permet d'obtenir un réseau sans interface puisque le PDMS est inclus dans la structure tridimensionnelle.

La viscosité étant un paramètre clé pour le contrôle de l'expansion ainsi que pour l'imprégnation, l'ajout de diluants réactifs (époxydes de basse viscosité) et non réactifs a été étudié afin de la modifier. Les variations de viscosité, de température et de tension de surface influent sur la morphologie de la mousse (dimension, distribution des pores). Cette corrélation sera discutée par une approche en termes de structure/propriétés, supportée par une

caractérisation multi-physique (thermogravimétrie, calorimétrie différentielle, analyse thermomécanique,...).

[1] N. Rumeau, A. Buisson, P. Trouillot, « Novel composite materials and methods for manufacturing same », WO 2011101343 A1.

[2] P. M. Stefani, A. T. Barchi, J. Sabugal, et A. Vazquez, « Characterization of epoxy foams », J. Appl. Polym. Sci., vol. 90, no 11, p. 2992–2996, 2003.

CM-19-1141

Caractérisations microstructurales et mécaniques d'alliages base niobium dopés au silicium

19 - Allègement de structure - Inclut le Colloque 3AF

#CM-19-1141

Z. Huvelin, A. Denquin, A. Bachelier-Locq, S. Drawin.

ONERA - Châtillon (France).

Les alliages de niobium sont considérés comme des candidats potentiels pour des applications hautes températures dans les turbomachines aéronautiques, de part leur caractère réfractaire ($T_f, Nb = 2468^\circ C$) et leur densité raisonnable (densité du Nb pur : $8,6 \text{ g/cm}^3$). Ces alliages présentent une bonne ductilité mais une faible résistance aux basses et moyennes températures ($25^\circ C - 900^\circ C$) ainsi qu'une faible résistance à l'oxydation qui limitent leur application. Le but des présents travaux est le développement d'alliages base niobium ayant un niveau de résistance mécanique suffisamment élevé pour la gamme de température comprise entre $800^\circ C$ et $1000^\circ C$. Cette étude porte sur l'influence d'une faible teneur en silicium (1-3%at.) sur le renforcement du matériau. En particulier, nous avons évalué l'influence de l'ajout du silicium sur l'évolution microstructurale de deux systèmes d'alliages à base de niobium :

- un système modèle de composition Nb-34Ti-15Al -XSi ($0 < X < 2 \text{ %at.}$)
- un système complexe de composition de base Nb-26Ti-15Al-8Hf-2Cr-XSi ($0 < X < 3 \text{ %at.}$)

L'étude microstructurale (MEB, MET, DRX,..) des alliages après différents états thermiques (homogénéisation, trempe, vieillissement) a permis de mettre en évidence :

- une augmentation de la température du transus $\beta Nb/Nb_3Al$ dès l'ajout de 1% de silicium dans le système ternaire NbTiAl ;
- différents types de siliciures (M_5Si_3, M_3Si avec $M = Nb, Ti, Hf$) en fonction de la composition et du chemin de transformation;
- la précipitation de la phase orthorhombique de type (Ti_2AlNb) lors de vieillissements à $800^\circ C$.

L'influence des additions de Hf et de Cr sur les chemins de transformation et la stabilité des phases.

L'effet de l'ajout du silicium sur les propriétés mécaniques des différents alliages a été étudié au travers des essais de compression à température ambiante et à hautes températures. (800 et 900°C). Les résultats montrent une augmentation significative de la $R_{p0,2}$ du matériau en fonction de la teneur en silicium et avec l'ajout des éléments Hf et Cr.

CM-19-1212

Vers l'optimisation en fatigue de la microstructure d'un superalliage pour application disque de turbine

19 - Allègement de structure - Inclut le Colloque 3AF

#CM-19-1212

F. Gallerneau ¹, G. Boittin ¹, P. Kanouté ¹, D. Locq ¹, G. Cailletaud ².

¹Onera - Châtillon (France), ²Mines - Paristech - Evry (France).

This paper presents a global calculation loop built to optimize the thermal treatments applied to the material to improve the fatigue life of the turbine disc in service. For that we developed a physically based fatigue behaviour model of N18, a nickel-based powder metallurgy superalloy. This model takes into account some microstructural parameters such as size and volume fraction of the different populations of precipitates. As presented in the figure 1, the thermal field in the preform of the component is calculated, it is used as an input to evaluate the microstructural parameters. These parameters are introduced in a phenomenological model to evaluate the mechanical behaviour in each Gauss point of the component. A new mesh is necessary, to take into account the machining of the component from the preform. A mechanical finite element analysis and a post processing calculation give the fatigue life prediction. They take as input the calculated, microstructure-dependent, mechanical behaviour.

The challenge of this study was to build the model linking the microstructural parameters to the mechanical behaviour and the fatigue life, based on experimental data obtained on several distinct microstructures. A multiscale analysis with a three scale homogenization model was then developed to account for the effect of each microstructural parameter, before building the phenomenological model. The whole numerical procedure has been implemented in the framework of ZSeT/ZeBuLoN, so that the computation of the thermal evolution inside the part during the heat treatment, the resulting microstructure and the response of the material during the mechanical tests are obtained in the same software. The complete calculation loop is described and applied, from the thermal treatment applied to the preform of the component to the structure calculation, with the optimization of the microstructure of the material in term of fatigue life duration of the turbine disc (as shown in figure 2).

CM-19-1228

Développement des alliages de titane pour matériaux hautes performances

19 - Allègement de structure - Inclut le Colloque 3AF

#CM-19-1228

Y. Millet.

TIMET Savoie - Ugine (France).

L'utilisation et le développement des alliages de titane a démarré dans les années 50 poussé principalement par les applications aéronautiques. La métallurgie du titane est donc assez jeune. Après une période où de nombreux alliages ont été mis au point, le développement s'est fortement ralenti fin des années 90. Depuis la fin des années 2000, le marché aéronautique est à nouveau demandeur de solutions innovantes et donc de nouveaux alliages ou nouveaux procédés.

Dans cette présentation nous faisons le point sur les alliages et procédés utilisés, ceux en développement en regard des nouveaux besoins pour chaque type d'application : moteurs et structure aéronautique, poudres , blindages, procédés de soudage et mise en forme.

KN-19-1322

Les composites dans l'automobile, un changement de dimension

19 - Allègement de structure - Inclut le Colloque 3AF

#KN-19-1322

J.M. Beurrier.

Cetim - Nantes (France).

Confronté à de nouvelles normes réglementaires européennes, l'allègement des véhicules est aujourd'hui une priorité dans l'industrie automobile. L'intégration des composites dans les pièces semi-structurelles et structurelles est une réponse à ce défi d'allègement. Il faut nécessairement fabriquer des produits avec ces matériaux à des cadences élevées et à des coûts compatibles avec les exigences de ce marché. Pour ce faire, il faut revoir la chaîne complète de la conception jusqu'à l'industrialisation de produits en composite. Les besoins en Recherche et Développement sont très importants pour arriver à tenir les objectifs de performance, coût et cadence. Quelques thématiques de R&D seront abordées. Une nouvelle approche de conception avec intégration du process industriel sera présentée ainsi que quelques exemples de pièces composites.

CM-19-1353

Présentation du projet COMPTINN (COMPosites Tièdes et INNovants)

19 - Allègement de structure - Inclut le Colloque 3AF

#CM-19-1353

I. Ammar-Khodja ¹, M. Lafarie ², J. Lamon ³.

¹Aircelle, groupe Safran - Gonfreville L'orcher (France), ²Institut Pprime - Futuroscope Chasseneuil (France), ³LMT Cachan - Cachan (France).

Le projet COMPTINN (COMPosites Tièdes et INNovants) a pour objectif d'obtenir des matériaux composites pour des applications structurales, à des températures de 150°C-400°C, sur des durées compatibles des exigences de l'aéronautique civile. L'étude concerne les composites à matrice organique et les matériaux thermostructuraux, sans restriction sur les chimies considérées. Les travaux portent à la fois sur les matériaux existants et sur le développement de nouveaux matériaux. Ils ont consisté à :

- Identifier, sélectionner, mettre en œuvre et démontrer la durée de vie des composites existants ;
- Proposer des améliorations de formulation des matériaux existants afin d'étendre leur domaine d'application.

Les pièces et structures visées par le projet COMPTINN sont situées dans la zone moteur, où les températures sont élevées. Des matériaux composites pouvant être employés sur de longues durées à des températures de 150°C-400°C pourraient être utilisés pour des pièces de bât moteur, d'inverseur de poussée ou de moteur.

COMPTINN est un projet collaboratif financé par le FUI, la région Aquitaine et la région Picardie et se terminant mi-2014. Il a été labellisé par les Pôles de compétitivité ASTech et Aerospace Valley. Le projet implique 17 partenaires : grands industriels (Aircelle, Snecma, Herakles, Airbus, Arkema et Airbus Innovation Group), PME (Matrasur Composites, JTT Composite et Pyromeral) et Universitaires (PIMM ENSAM Paris, Institut Pprime ENSMA, LMT Cachan, MATEIS INSA Lyon, IPREM Pau, ICA Albi, LCPO (Bordeaux) et LCTS (Bordeaux)).

Cette conférence sera l'occasion de présenter COMPTINN dans sa globalité et de détailler certains des résultats obtenus dans le cadre du projet.

CM-19-1645

Evolution des structures aeronautiques et spatiales: specificités des composites

19 - Allègement de structure - Inclut le Colloque 3AF

#CM-19-1645

D. Lang.

Airbus Group Innovations - Suresnes (France).

Cette presentation reprends les critères principaux du choix des matériaux et des structures aeronautiques ainsi que leur evolution en fonction des produits. Pour les composites, les critères techniques sont examinés, ainsi que la nouvelle donne liée aux nouvelles contraintes dues a la complexité des produits et à l'evolution de la supply chain.

CM-19-1653

Revue Générale de l'allègement des structures dans les conduites flexibles utilisées en milieu sous-marin

19 - Allègement de structure - Inclut le Colloque 3AF

#CM-19-1653

C. Gabet, C. Taravel-Condat.

Technip - Le Trait (France).

Les conduites flexibles sont utilisées depuis plus de 40 ans pour le transport de produits pétroliers en milieu sous-marin. Ces flexibles sont composés de différentes couches d'acier et de polymère assurant chacune un rôle bien déterminé. Les produits transportés sont du pétrole brut, des gaz ou de l'eau ou une combinaison de ces composants. Souvent, on a présence de gaz acides tels que CO₂ et H₂S qui en contact avec l'eau, génèrent des environnements acides potentiellement corrosifs pour les aciers. En outre, la présence d'H₂S amène des risques de fragilisation par l'hydrogène des aciers au carbone.

Depuis quelques années, le développement de champs pétroliers de plus en plus profonds (de 2500 à plus de 3000 m de profondeur d'eau) impose le développement de solutions innovantes permettant d'alléger les structures en acier.

Cette présentation résume les différents recours possibles pour alléger les conduites flexibles : utilisation de matériaux plus légers, développement d'aciers de plus en plus résistants mécaniquement ou/et à tenue à la fatigue améliorée, désévérisation du milieu corrosif dans lequel ils évoluent ce qui permet d'utiliser des matériaux moins sensibles à la fragilisation par l'hydrogène et donc à plus hautes caractéristiques mécaniques. Pour chacune des voies possibles, des données chiffrées sur les allègements possibles seront fournies sur des cas concrets.

L'intérêt technico-économique de l'allègement de ces conduites flexibles sera par ailleurs clairement démontré.

CM-19-1675

Un principe de développement conjoint avec les avionneurs pour une réponse composite optimisée aux objectifs d'allègement des structures.

19 - Allègement de structure - Inclut le Colloque 3AF

#CM-19-1675

J.F. Veauville.

HEXCEL- bureau matériaux 3AF - Lyon.

Un principe de développement conjoint avec les avionneurs pour une réponse composite optimisée aux objectifs d'allègement des structures.

1. Après quelques mots d'introduction du Groupe HEXCEL: Avec 1,7 milliard de dollars de chiffre d'affaires (2013) et plus de 5000 collaborateurs répartis sur 18 sites de production en Europe, aux États-Unis et en Asie, Hexcel est un des leaders mondiaux des matériaux composites pour l'industrie, notamment pour l'aéronautique. Véritable précurseur dans le domaine technologique, Hexcelmet au point, fabrique et commercialise le plus large éventail de solutions et procédés haute performance du marché : fibres de carbone, renforts textiles, résines, adhésifs structuraux, nids d'abeille, préimprégnés, ébauches en nid d'abeilles...

Du fait de notre intégration verticale sur toute la chaîne du composite, nous disposons de paramètres nombreux sur lesquels nous pouvons jouer afin d'apporter cette réponse optimisée aux objectifs d'allègement des structures.

Les constituants des matériaux composites :

Matrices et fibres , Nid d'abeilles ...(fibres de carbone à module intermédiaire, types de résine ...)

Gestion des interfaces (rendement fibres, collage...)

Les architectures d'un composite :

Optimisation des renforts textiles (performances mécaniques, aspect de surface, masse surfacique...)

Tissus multidirectionnels

Préformes

les préimpregnés unidirectionnels et tissés

Fonctionnalisation (tolérance aux dommages, résistance au feu, conductivité électrique et thermique, traitement acoustique, aspect de surface ...)

Les modes d'élaboration :

Automatisation (moyens de découpe et de dépose, ATL, AFP)

Procédés Directs (RTM, Hi-Tape® ...)

Réduction des temps de cycle (Matrice à polymérisation rapide)

Polymérisation hors autoclave

Exemples de développement avec les clients

(Airbus A350 XWB, Airbus Helicopters, Moteurs et nacelles, Nouvelles générations de lanceurs...)

Les matériaux composites sont des matériaux encore jeunes (moins de quarante ans) et même si le succès de l'A350 XWB (qui intègre 53 % de matériaux composites dans sa structure) démontre leur maturité, ce domaine offre de grandes perspectives et autant de défis à relever pour les ingénieurs.

Dans les composites, nous avons donc vu qu'un dialogue permanent avec les utilisateurs finaux était indispensable afin de bien comprendre leurs besoins et construire « composer » la réponse optimisée.

CM-19-1701

Nouvelles solutions aluminium pour l'allègement des structures

19 - Allègement de structure - Inclut le Colloque 3AF

#CM-19-1701

B. Chenal.

Constellium - Voreppe (France).

L'allègement des structures en aéronautique et dans l'automobile répond aux objectifs de réduction des émissions gazeuses. Les nouvelles solutions proposées par Constellium intègrent les avancées en R&D dans la conception métallurgique d'alliages d'aluminium à hautes performances, leurs procédés de transformation, les technologies de mise en œuvre des produits (assemblage, formage, conception, etc.) et le cycle de vie / recyclage. Dans l'aéronautique, les alliages à basse densité de la technologie Airware® (famille Al-Cu-Li) offrent des compromis de propriétés inégalés en résistance mécanique et tolérance au dommage avec une résistance à la corrosion améliorée. Le soudage par friction-malaxage et l'optimisation des géométries permettent de combiner l'amélioration de la performance avec une fabrication en grande série et éco-efficente (avec le recyclage des copeaux d'usinage). Ces solutions sont compétitives par rapport aux composites notamment pour les fuselages et les pièces épaisses de structures. Dans l'automobile, les solutions aluminium en substitution à l'acier sont en fort développement en Europe et aux Etats-Unis. Les tôles en nouvelles nuances d'alliages d'aluminium de Constellium présentent des combinaisons de propriétés améliorées en formabilité/résistance mécanique (Formalex®, Surfalex®), à haute qualité d'aspect de surface pour la carrosserie ou en résistance mécanique et comportement au crash (Securalex®). Les technologies d'assemblage multi-matériaux (hybrides) et de formage en température (pour des alliages de structure plus durs) prennent une importance grandissante.

CM-19-1707

Développement des alliages d'aluminium de titane TiAl pour alléger les turboréacteurs aéronautiques

19 - Allègement de structure - Inclut le Colloque 3AF

#CM-19-1707

G. Martin.

Snecma - Colombes.

Snecma étudie depuis plus de 20 ans les alliages intermétalliques comme les aluminures de titane pour des applications aéronautiques. L'un des principaux intérêts de ces alliages est qu'ils conservent une résistance spécifique élevée jusqu'à des températures assez hautes (700-800°C). Ils sont donc des candidats intéressants pour les aubes de turbine basse pression de turboréacteurs. En remplaçant des alliages comme les bases nickel, ils permettent des allègements significatifs de l'ensemble propulsif.

Dans ce contexte, Snecma vient d'introduire le TiAl-48-2-2 pour la production d'aubes de turbine basse pression du nouveau moteur LEAP commercialisé par la joint-venture CFM (Snecma/GE). Certains aluminures de titane de troisième génération sont également évalués dans le cadre du projet européen E-BREAK pour de futures applications du groupe Safran.

CM-19-1711

Nouveaux Aciers et Superalliages pour l'Aéronautique

19 - Allègement de structure - Inclut le Colloque 3AF

#CM-19-1711

H. Schaff.

Aubert & Duval, Directeur Partenariats & Innovation - Paris (France).

Le potentiel d'innovation dans les matériaux métalliques pour l'aéronautique est toujours grand, et des progrès considérables sont encore possibles dans les prochaines années. La compétition avec les producteurs et les constructeurs non-européens est très forte dans le domaine des nouveaux matériaux métalliques, et ceux qui sauront en tirer le meilleur parti prendront de l'avance.

Plusieurs nouvelles nuances d'Aciers et de Superalliages sont aujourd'hui disponibles, dans différentes familles:

- Aciers ultra-performants pour arbres de turbine et applications fatigue, résistance en traction au voisinage de 2200 MPa
- Aciers inoxydables de structure, à durcissement par précipitation, dans le domaine 1500-2000 MPa
- Superalliages pour moteurs aéronautiques et service longue durée au voisinage de 700 °C
- Aciers de Cémentation et de Nitruration, et aciers pour roulements, inoxydables ou non, pour l'allègement et la diminution des coûts dans les ensembles mécaniques très fortement chargés.

Des exemples de ces matériaux seront présentés, ainsi que quelques applications récentes ou en cours de développement, pour amorcer un dialogue sur les thématiques de R&D utiles pour compléter les connaissances et aboutir rapidement à des réalisations innovantes.

KN-19-1717

Industrialisation of 3rd generation advanced high strength steels : a first step

19 - Allègement de structure - Inclut le Colloque 3AF

#KN-19-1717

A. Moulin.

ARCELORMITTAL - Maizières Lès Metz (France).

The use of Advanced High Strength Steels in Automotive Body in White Applications has dramatically increased during past year under the pressure of the tightening of CO2 emission regulations. If the use of classical Advanced High Strength Steels (Dual Phase, Complex Phase, TRIP grades) has allowed significant progress in both passive safety and lightweightening in the last ten years, their properties –if they remain extremely useful- are however not sufficient to tackle the new challenges induced by the environmental context. Therefore, ArcelorMittal has developed a new generation of Advanced High Strength Steels aiming at substituting well implemented Dual Phase Steels with further 10% weight reduction. These so-called 3rd Generation grades offer the same level of formability than reference Dual Phase steels with significantly higher Yield Stress and Tensile Strength properties. In the present communication, highlight is put on the manufacturability of the first industrial grade of this new generation, now commercially available for substitution of DP780.

CM-19-1721

Fluotournage du titane TA6V à froid

19 - Allègement de structure - Inclut le Colloque 3AF

#CM-19-1721

L. Bonhomme, A. Lang.

ROXEL - Le Subdray (France).

Fluotournage du Titane TA6V à froid

Ce projet est traité dans le cadre de FLUOTI (projet ANR 2010 avec Timet, Cemef, Transvalor et Roxel en tant qu'industriel et pilote du projet. L'objectif principal du projet FLUOTI est la simulation de l'opération de fluotournage à température ambiante du TA6V pour produire par écrouissages successifs, un tube long et fin avec de grandes précisions géométriques à partir d'un cylindre épais. Ces tubes sont principalement destinés à l'aéronautique civile. Le comportement de la structure $\alpha+\beta$ du TA6V sous grande déformation à froid représente la plus grosse difficulté. Le procédé de fluotournage pourrait permettre, par déformations incrémentales successives, de repousser les limites de formabilité du matériau. En effet, au cours d'essais préliminaires chez ROXEL, un taux de rétreint de 30% a déjà été obtenu mais l'intérêt industriel se situe au delà de 70%.

Si l'on combine, au coût élevé du matériau, les multiples réglages des conditions de fluotournage et les nombreuses possibilités des traitements thermiques, on s'aperçoit très vite que, le nombre d'essais erreur serait rédhibitoire. C'est pourquoi la simulation numérique du procédé est utilisée pour essayer de minimiser le nombre d'essais sur site industriel en déterminant et en optimisant les conditions opératoires et l'état du tube après les opérations. La simulation devra également intégrer l'évolution du comportement du matériau de la fourniture à la pièce finale.

De nombreux paramètres entrent alors en jeu lorsqu'il s'agit d'évaluer la formabilité du tube au cours du fluotournage à froid. Il y a bien sûr l'influence des conditions opératoires (cinématiques et géométries des outils) et des géométries (initiale, intermédiaire et finales) du tube sur l'écoulement et le comportement du matériau. Il y a également l'influence des étapes de traitements thermiques entre deux passes de fluotournage qui vont permettre de pousser le matériau à ses limites de déformation. Améliorer la formabilité à froid du TA6V passe par une étape d'analyse et de caractérisation de l'influence des trajets de déformation sur l'évolution de ses caractéristiques mécaniques et microstructurales.

L'objet de la conférence est de présenter le processus de fluotournage ainsi que les résultats obtenus sur le TA6V

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

20

Autres matériaux

20 - Autres matériaux

AF-20-258

Study on interaction between MII: Al Layered Double Hydroxides (MII = Mg²⁺ and Zn²⁺) and Berberine Chloride (BC)

20 - Autres matériaux

#AF-20-258

M.A. Djebbi, K. Charradi, H. Ben Rhaiem, A. Ben Haj Amara.

UR05/13-01; PMLNMH - Bizerte (Tunisie).

Layered double hydroxides (LDHs) can be structurally described by the stacking of positively charged layers with host anionic species in the interlayer space. These materials can be used as an excellent matrix for biomolecule immobilization. This work aims at studying the interaction between MII: Al Layered Double Hydroxides (LDHs) (MII = Mg²⁺ and Zn²⁺) and Berberine Chloride (BC) with two mechanisms: simple adsorption and direct co-precipitation.

The adsorption experiments of Berberine Chloride on LDHs were evaluated under laboratory conditions with particular attention given to layer charge effect, matrix host and morphology of matrix. The immobilization by adsorption highlighted low capacities of adsorption.

Whereas the co-precipitation mode, achieved using different BC/LDH ratios, allows increasing the amount of immobilized biomolecules.

The structural study was carried out by means of X-Ray Diffraction (XRD) and Infrared Spectroscopy (IR). Examination of XRD lines shows that there is no shift of Bragg's angles to low values. This indicates that the immobilization process does not lead to Berberine Chloride intercalation into the LDH layers.

The preservation of the spatial configuration and biological activities of the Berberine Chloride showed that LDHs can be like host matrices for the immobilization of Berberine.

AF-20-939

Nouveaux polymères rédox à base de méthacrylate de ferrocène via le procédé RAFT : synthèse et caractérisations.

20 - Autres matériaux

#AF-20-939

R. Nguema Edzang ¹, C. Bressy ¹, M. Lejars ¹, J.M. Raimundo ², H. Brisset ¹.

¹MAPIEM-Université de Toulon - La Garde (France), ²CINAM-Aix-Marseille Université - Marseille (France).

Matsunaga et coll. ont montré que le ferrocène, grâce à ses propriétés rédox, présente des propriétés antibactériennes.¹ De ce fait, les polymères comportant des groupements ferrocenyles peuvent être particulièrement intéressants comme liant pour des revêtements anti-salissures marines.²

Dans cet objectif, plusieurs homopolymères à partir du ferrocenylméthylméthacrylate (FMMA), du 2-ferrocenylméthoxyéthylméthacrylate (FMOEMA) et du 3-ferrocenylméthoxypropylméthacrylate (FMOPMA) ont été synthétisés via le procédé RAFT (Figure 1) en utilisant l'AIBN comme amorceur et le 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate (CPDB) comme agent de transfert de chaîne, à 70°C, dans le toluène. Les cinétiques d'homopolymérisation ont été étudiées par RMN ¹H in situ. Ainsi, le suivi de la conversion du monomère a permis de déterminer une cinétique de premier ordre avec des conversions supérieures à 95%, mettant en évidence l'efficacité du procédé RAFT. Enfin, les masses molaires moyennes en nombre (M_n) des homopolymères ont été déterminées au cours du temps par RMN ¹H, et les valeurs des masses molaires et d'indice de polymolécularité (I_p) des polymères purifiés ont été déterminées par TD-SEC. Au cours de cette communication, il sera également présenté l'influence de la longueur du bras espaceur sur les homopolymérisations ainsi que les propriétés électrochimiques des monomères et des homopolymères.

References

[1] M. Okochi, T. Matsunaga, *Electrochimica Acta* 42 (1997) 3247.

[2] M. Lejars, A. Margailan, C. Bressy, *Chemical Review* 112 (2012) 4347.

AF-20-1073

Caractérisation chimique et minéralogique des argiles du Crétacé de Libreville (Gabon).

20 - Autres matériaux

#AF-20-1073

J.E. Boulingui ¹, F. Thomas ¹, C. Nkoumbou ², A. Jdid El ³, J. Yvon ³.

¹Université de Lorraine - Vandœuvre-Lès-Nancy (France), ²Université de Yaoundé I - Yaoundé (Cameroun), ³Université de Lorraine - Vandœuvre-Lès-Nancy (France).

Les roches et minéraux argileux abondent dans la région de Libreville et constituent une ressource précieuse et abondante utilisée actuellement en construction en terre crue. Or très peu de travaux ont été consacrés à ces matériaux [1]. Dans la perspective d'une meilleure valorisation, nous avons entrepris d'en établir l'inventaire, et d'effectuer une typologie reliant les propriétés minéralogiques et physico-chimiques des roches aux propriétés d'usage des matériaux qui en sont issus. Nous avons caractérisé 13 argiles prélevées à différentes profondeurs (< 6 m) sur plusieurs sites du Crétacé de Libreville (par DRX, IRTF, MEB, analyse chimique, CEC, granulométrie), et effectué des essais de cuisson et d'absorption d'eau sur les produits cuits. La minéralogie caractéristique révèle la présence des argiles à kaolinite, illite et montmorillonite. D'autres minéraux sont également présents : quartz, hématite, muscovite, microcline, augite, orthose, albite, anatase. Les produits de cuissons à 950°C de trois échantillons présentent une sonorité métallique et une bonne cohésion, ce sont donc des matériaux aptes à la production des briques cuites [2].

[1] V. Hourcq, J.-J Hausknecht Direction des Mines et de la Géologie de L'A.E.F 1954. 25p.

[2] D.Njoya, A.Elimbi, C.Nkoumbou, et A. Njoya A Ann. Sci. Mat. 2007. 32p, 55-68.

AF-20-1088

Comportement mécanique des Pipes fissurés en Matériaux Composites Stratifiés sous l'effet du Flambage

20 - Autres matériaux

#AF-20-1088

H. Chenine, D. Ouinas, Z.E. Bennaceur.

Laboratoire de Modélisation Numérique et Expérimentale des Phénomènes Mécaniques
Département de Génie Mécanique-Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem-
Algérie (MNEPM) - Mostaganem (Algérie).

Pour une meilleure construction de nouveaux pipelines performants en matériaux composites, il est nécessaire de faire le bon choix du composite et de ces propriétés mécaniques. De nouvelles recommandations pour le dimensionnement des pipes stratifiés, ont été proposées avec différentes combinaisons de chargements. Nous tenterons de voir l'effet des défauts géométriques et des fissures émanant de ces derniers, sur les structures étudiées, ainsi que l'influence des pressions exercées. Les résultats montrent que la taille de l'entaille joue un rôle important sur la stabilité de la structure, et elle est fortement affectée quand l'orientation est à 20° . La longueur de la fissure n'a aucun effet sur le facteur de flambement pour les inclinaisons de la fissure ($\alpha=0^\circ$ et $\alpha=90^\circ$), ce qui n'est pas le cas pour $\alpha=45^\circ$, la taille de la fissure a un effet important sur la déstabilisation de la structure et cela dans l'intervalle $[0^\circ, 40^\circ]$, au-delà de cet empilement et à partir de $\theta=40^\circ$, elle n'a aucun effet significatif.

AF-20-1135

Impregnation and characterization of purified Algerian Bentonite with organic acids and application to the extraction of copper

20 - Autres matériaux

#AF-20-1135

D. Bouazza.

Université d'Oran-Algérie - Oran (Algérie).

The pollution of water resources due to the disposal of heavy metals have been an increasing worldwide concern for the last few decades. It is well known that some metals can have poisonous or otherwise harmful effects on many forms of life. The numerous metals, which are significantly toxic to human beings and ecological environments, include antimony (Sb), chromium (Cr), copper (Cu), lead (Pb), manganese (Mn), mercury (Hg), cadmium (Cd), etc.

Inorganic heavy metals are usually removed from aqueous waste streams by chemical precipitation, electrodeposition and cementation. Other methods, including activated carbon, ion exchange, and reverse osmosis, can be used to concentrate waste streams and remove the heavy metals.

In this work, the solid-liquid extraction of Cu(II) from sulfate media at 25°C by sodium homoionic bentonites impregnated either with 1-dodecanone, 1-(5-hydroxy-3-methyl-1-p-tolyl-1H-pyrazol-4-yl) "HPMSP", or with 1-tolyl-3-methyl-4-dodecanoylpyrazol-5-one (HTMDDP) has been studied. The extracting agent impregnated solids were characterized by infrared spectroscopy (IR) and X-ray diffraction. The total amounts of loaded extractants were determined by UV spectrometry on washings and/or parent solutions. The effects of various factors on the adsorption, such as pH of the solution, contact time and initial Cu (II) concentration, were studied of each impregnated clay.

The homoionic bentonite, impregnated adsorbed approximately 100% of Cu (II) ions at an initial concentration of 100 mg/l, while homoionic bentonite did only 20 % under the same conditions. The adsorption of Cu (II) increased with increasing pH and reached a maximum value at about pH 2 for HTMDDP and at pH 2.5 for HPMSP.

AF-20-1312

Synthèse des hydrogels à différent monomères vinylique

20 - Autres matériaux

#AF-20-1312

A. Fasla, Z. Seghier.

Laboratoire de chimie physique Macromoléculaire - Oran (Algérie).

La stratégie de synthèse adoptée consiste à utiliser la méthode la plus simple d'accès à ces hydrogels, en l'occurrence, la méthode de copolymérisation radicalaire. En utilisant comme agent de réticulation du tétra (éthylène glycol) diméthacrylate (TtEGDMA) et comme amorceur de l'azobisisobutyronitrile (AIBN), nous avons procédé, séparément, à la copolymérisation radicalaire des monomères vinyliques tels que le 2-hydroxypropylméthacrylate (2-HPMA), le cyclohexylméthacrylate (CHMA) et le 4-chlorométhylvinylbenzène (4-CVB).

A partir des analyses RMN ^{13}C du solide, nous avons déterminé les fractions molaires des monomères engagés dans les hydrogels obtenus. Les rapports de réactivité des couples de monomères (TtEGDMA, 2-HPMA), (TtEGDMA, CHMA) et (TtEGDMA, 4-CVB) ont été déterminés selon trois méthodes : la méthode de Finemann-Ross, la méthode inverse de Finemann-Ross et la méthode de Kelen-Tüdös. Nous avons ensuite calculé les paramètres d'Alfrey-Price du TtEGDMA (paramètre de stabilité par résonance et paramètre de polarité). Enfin, nous avons déterminé les diades d'Igrashi et les longueurs moyennes des séquences constituant les hydrogels.

AF-20-1313

Synthesis of polymeric hydrogels containing tetra ethylene glycol dimethacrylate

20 - Autres matériaux

#AF-20-1313

A. Fasla, Z. Seghier.

Laboratoire de chimie physique Macromoléculaire - Oran (Algérie).

Crosslinked tetra ethylene glycol dimethacrylate (TtEGDMA) with 2-hydroxypropyl methacrylate (2-HPMA) copolymers were prepared in tetrahydrofuran in the presence of as initiator. The percentage of TtEGDMA was varied in the range 1 and 5 % TtEGDMA to study the effect of TtEGDMA content the swelling properties of the prepared polymers. The copolymer was characterized by ^{13}C -NMR. The copolymer compositions, utilized for determining the reactivity ratio and mean sequence have been determined from ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR) analysis. From this two properties, two series of hydrogels (1 and 5 % of TtEGDMA) were studied to determine diffusion coefficients, thermo-mechanical and networks properties. The storage (elastic dynamic) (E') and loss factor modulus ($\tan\delta$) were determined by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) in a broad temperature range ($T = -10$ to 160°C) at various frequencies (1, 50 and 100 Hz). For the DMTA results the time-temperature superposition principle was adopted and master curves in the form of storage (elastic dynamic modulus) modulus and loss factor vs. temperature at different frequencies were created. Also, the glass transition temperature (T_g) of cured TtEGDMA/2-HPMA hydrogels determined by DMTA.

AF-20-1349

Caractérisation non destructive de la résistance du béton (Scléromètre & Ultrason)

20 - Autres matériaux

#AF-20-1349

D. Boukhelkhal, S. Kenai.

Laboratoire de Géomatériaux et Génie Civil- Université de Blida - Blida (Algérie).

L'interprétation des essais non destructifs pour la détermination de la résistance à la compression du béton est généralement basée sur des abaques de corrélations des fabricants du matériel et d'autres corrélations disponibles dans la littérature. Ces corrélations donnent lieu souvent à des confusions quant à la validité et la précision de ces essais. L'objectif de cette étude est de proposer des corrélations simples entre les essais au scléromètre, la vitesse ultrasonique et la résistance à la compression sur des bétons à base de matériaux locaux et pour des résistances reflétant les pratiques courantes des chantiers en Algérie.

Afin d'obtenir la corrélation la plus appropriée pour mieux estimer la résistance du béton in situ, différents bétons (51 bétons) à base des matériaux locaux ont été fabriqués en laboratoire en faisant varier cinq paramètres : type de ciment, E/C, Dmax des granulats, âge et type de cure (dans l'eau et à l'air libre).

Après l'étude expérimentale, des corrélations uniparamétriques et combinées entre la résistance à la compression par écrasement et l'indice de rebondissement, la vitesse ultrasonique ou combinées entre les deux à la fois ont été proposées et validées.

A partir de cette étude, on a montré qu'il est possible de développer des relations de bonne corrélation entre la résistance à la compression par écrasement et les mesures non destructives correspondantes (indice de rebondissement et vitesse ultrasonique) pour l'ensemble des bétons examinés et que l'estimation de la résistance à partir des modèles établis par la méthode combinée donne une meilleure précision comparativement à ceux établis par la méthode uniparamétrique.

En fin et après la comparaison des corrélations proposées dans ce travail à celles proposées dans la littérature, il parut clairement que l'utilisation de ces courbes de corrélation, permet une meilleure approche de la résistance réelle du béton comparativement aux courbes usuelles recommandées par les fabricants des appareils ou celles établies par d'autres auteurs. Donc,

l'établissement d'une corrélation entre la résistance et les mesures non destructives doit être basé sur des mélanges de béton particuliers à l'étude.

AF-20-1399

Répartition de champ électrique dans un système pointe-plan avec barrière isolante

20 - Autres matériaux

#AF-20-1399

S. Benharat, S. Bouazabia.

Centre de Recherche Scientifique et Technique en Soudage et Contrôl-CSC - Alger (Algérie).

L'objectif de notre travail est l'étude par simulation numérique de la répartition du champ électrique en fonction des dimensions géométriques de la barrière isolante et sa position dans l'intervalle inter- électrodes.

Afin de mieux comprendre l'influence de la barrière isolante sur la rigidité de système, nous examinons les répartitions du champ électrique en différents endroits en fonction des dimensions de la barrière (Sur l'électrode plane, entre la pointe et le plan, au-dessous de la barrière isolante et sur la barrière isolante). Pour ce faire, nous utilisons le code FEMM basé sur les éléments finis associé au langage de programmation Matlab.

AF-20-1403

Variation de l'efficacité dans un système pointe-barrière isolante-plan sans et avec pollution

20 - Autres matériaux

#AF-20-1403

S. Benharat, S. Bouazabia.

Centre de Recherche Scientifique et Technique en Soudage et Contrôl-CSC - Alger (Algérie).

Depuis plusieurs années, un grand nombre de travaux de recherche ont été entrepris dans le domaine des décharges électriques et les phénomènes de claquage, particulièrement dans la géométrie pointe-plan. Ces auteurs ont noté que l'insertion d'une barrière isolante réduit le champ électrique et améliore la rigidité permettant ainsi de réduire les distances inter-électrodes et les dimensions des systèmes. L'efficacité de la barrière, représentée expérimentalement par le rapport entre la tension de disruption avec barrière sur la tension de disruption sans barrière, dépend de la géométrie de cette dernière (largeur et épaisseur) et de sa position dans l'intervalle inter-électrodes. Il est généralement, montré que le maximum de cette efficacité est obtenu lorsque la plaque isolante est placée au voisinage de la pointe (entre 10 et 20% de la distance inter-électrodes).

Dans ce travail, nous définissons une efficacité théorique relative à la répartition du champ électrique dans le système, et nous étudions l'influence de la largeur, l'épaisseur la position de la barrière isolante. Nous examinons aussi le développement de la décharge électrique et l'effet de la pollution sur l'efficacité définie. Pour cela, nous réalisons un programme pour déterminer l'efficacité théorique avec et sans décharges dans un système pointe-barrière-plan, dans lequel nous utilisons la méthode des éléments finis pour les calculs par le biais du code FEMM associé au langage de programmation Matlab.

AF-20-1504

Etude de l'influence de la position d'un dépôt de pollution sur la répartition de la tension et du champ électrique sur la surface extérieure d'un isolateur de traversé

20 - Autres matériaux

#AF-20-1504

D. Doufene, S. Bouazabias.

UNIVERSITY DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE - Alger (Algérie).

L'objectif dans ce papier est l'étude du comportement électrique d'un isolateur de traversé d'un transformateur, en présence d'un dépôt de pollution.

L'influence de la position de ce dernier sur le champ électrique, sera examinée le long de sa ligne de fuite, en augmentant chaque fois la longueur de la couche de pollution, en démarrant du conducteur, jusqu'à la carcasse du transformateur.

On montre bien que plus la couche de pollution se rapproche de la carcasse plus la courbe de champ présente des pics importants, donc la diminution la rigidité diélectrique, d'où l'importance de bien choisir un revêtement adéquat qui ne retiendra pas la pollution spécifiquement dans cette zone.

AF-20-1636

Etude du comportement mécanique et métallurgique des assemblages soudés en acier super-duplex

20 - Autres matériaux

#AF-20-1636

M.F. Benlamnouar ¹, N. Bensaid ², A. Boutaghane ², M. Ifires ².

¹Centre National de Recherche en Soudage et Contrôle (CSC) - alger (Algérie), ²Centre National de Recherche en Soudage et Contrôle (CSC) - Alger (Algérie).

Cette étude décrit le comportement mécanique et métallurgique d'une soudure d'un acier super-duplex, En utilisant une technique de soudage hybride SMAW-TIG. En fonction des énergies de soudage SMAW utilisées, les microstructures de la ZAT et MF vont modifier les caractéristiques mécaniques du joint tel que la limite à la rupture (Rm), la microdureté(Hv), et la résilience(Kc). Ce projet permet à l'industrie de choisir les énergies de soudage SMAW Optimisées, et de spécifier le mode de la rupture rencontré dans ce type des matériaux.

AF-20-1658

Experimental Investigation on the Flexural Response of RC Beams Strengthened by NSM using CFRP Reinforcements

20 - Autres matériaux

#AF-20-1658

A. Merdas ¹, B. Fiorio ², N.E. Chikh ³.

¹univ Sétif 1, département de génie civil - Sétif (Algérie), ²L2MGC, University of Cergy-Pontois - Cergy Pontoise (France), ³LMDC, univ Constantine 1 - Constantine (Algérie).

The introduction of Near Surface Mounted (NSM) strengthening technique to strengthen reinforced concrete (RC) members in flexure using Carbon Fiber-Reinforced Polymer (CFRP) strip/rods is becoming more attractive in recent years. Although NSM strengthening systems has been used extensively, still further experimental, analytical, and numerical research is warranted to understand the effect of the several strengthening parameters on the flexural performance of RC members. The practical problem of limitation of the cutting depth which is usually considered as concrete cover depth is examined in this study. This paper presents experimental results from concrete beams strengthened by NSM using similar CFRP reinforcement ratio. Unstrengthened specimens were also tested to serve as a control. Four-point bending tests were performed on 12 specimens. Experimental variables include: CFRP reinforcement type, concrete cover depth, CFRP strip insertion and shear stirrups state. Yield and ultimate strengths, ultimate displacement, flexural failure modes are discussed based on recorded load, deflection, and strain data. Test results show measurable increases in yield and ultimate strengths. Also, strengthening with CFRP resulted in a decrease in both ductility and deflection. The main failure mode in the experimental work was end strip debonding in retrofitted beams.

AF-20-1671

Etude comparative entre le comportement d'adhérence des PRFC-EBR et PRFC-NSM

20 - Autres matériaux

#AF-20-1671

A. Merdas ¹, B. Fiorio ², N.E. Chikh ³, A. Messai ¹.

¹univ Sétif 1, département de génie civil - Sétif (Algérie), ²L2MGC, University of Cergy-Pontois - Cergy Pontoise (France), ³LMDC, univ Constantine 1 - Constantine (Algérie).

L'objectif du travail expérimentale développé dans cet article est de caractériser et comparer le comportement d'adhérence des plats de carbone avec le béton selon deux techniques PRFC-EBR (Polymères Renforcés En Fibres De Carbone-Renforcées à l'Extérieur « External Bonded Reinforcement ») et PRFC-NSM (Polymères Renforcés En Fibres De Carbone-Renforcées à l'intérieure « Near Surface Mounted »).

Pour atteindre cet objectif, 24 essais d'adhérence par flexion ont été effectués. La force d'arrachement dans les plats, le glissement aux extrémités libres et chargées ont été mesurés. Les influences de la résistance du béton, la longueur ancrée sur le comportement d'adhérence entre ces trois matériaux (béton, résine, composite) ont été analysées.

Nous avons effectué des essais d'adhérence par flexion en faisant varier les paramètres suivants :

Type de béton (un béton ordinaire B30, et un béton haut performance B75) ;

La longueur ancrée (trois longueurs ancrées ont été utilisés $L_a = 120\text{mm}$, 80mm et 40mm) ;

Types de configuration (deux configurations ont été utilisées avec les plats PRFC-EBR, collées extérieurement selon la technique EBR et PRFC-NSM, insérées à l'intérieur du béton d'enrobage selon la technique NSM)

01762

The kinetics and mechanism of Algeria Clay powder sintering

20 - Autres matériaux

F. Sahnoune, M. Fatmi.

Msila University - Msila (Algérie).

In the present work, The sintering of Clay Msila Alegria was studied by non-isothermal thermo-dilatometric analysis (TDA) under load. The compacted powder was heated with constant heating rate (CHR) from 4.10^{-2} to $17.10^{-2}10$ °K.S⁻¹. The derivation of Linear shrinkage of sintered Clay disc was used for evaluation of apparent activation énergies of sintering clay according to Kissinger equation and several equations of integral model-free isoconversion methods such as Kissinger–Akahira–Sunose, Chen's, Tang's, Flynn– Wall–Ozawa and Starik kinetic equation, The growth morphology parameters n (Avrami parameter which indicates the crystallisation mode) and m (a numerical factor which depends on the dimensionality of crystal growth) were measured. thermodynamics énergies activation enthalpy and entropy of the process were evaluated through Kissinger and Eyring laws, respectively.

01763

Firing Transformations of Al-Maathed Clays from Algerian

20 - Autres matériaux

M. Heraiz, F. Sahnoune.

Msila University - Msila (Algérie).

Bricks are used as building materials because of their excellent thermal and mechanical properties. In the present study, Algerian clay from Al-Maathed area, Msila district, was used to prepare bricks. The chemical composition of the clay was determined using x-ray fluorescence. Specimens were heated up to 1000 °C at different heating rates. Phases present and their transformations, the activation energy, and the mechanism of sintering were evaluated through x-ray diffraction and dilatometry. The stiffness and flexural strength of the prepared material were evaluated through three point bending test.

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

Index des auteurs

Index des auteurs :

A

Aarab N. [01247](#) | CM-06-1247
Abakar A. [00962](#) | CM-01-962
Abanades S. [00769](#) | CM-02-769
Abba G. [00087](#) | CM-13-87
Abbaci A. [00046](#) | AF-11-46
Abboud P. [01196](#) | AF-12-1196
Abdallah B. [00461](#) | CM-07-461
Abdallah Jardim J. [00439](#) | AF-01-439
Abdel Hamid A.R. [00895](#) | CM-11-895
Abdelkader B. [00518](#) | AF-10-518, [00595](#) | AF-11-595
Abdellaou M. [01223](#) | AF-02-1223
Abdelmoula N. [00460](#) | CM-07-460
Abdelouahed T. [01298](#) | AF-12-1298
Abdelouas A. [00483](#) | CM-08-483, [01491](#) | AF-13-1491
Abdennadher A. [00445](#) | CM-01-445
Abderahmani B. [00038](#) | AF-06-38
Abderrahim O. [01730](#) | AF-03-1730, [01731](#) | AF-11-1731
Abderrahmane A. [01045](#) | AF-13-1045
Abdi S. [00956](#) | AF-13-956
Abdiche A. [01592](#) | AF-02-1592
Abdmeziem K. [00279](#) | AF-04-279
Abed-Meraim F. [01070](#) | CM-07-1070
Abi Ghaida F. [01463](#) | AF-09-1463
Abkarian M. [01637](#) | CM-09-1637
Ablitzer C. [00101](#) | CM-05-101
Abou Khalil L. [00171](#) | CM-15-171
Aboudi D. [01630](#) | AF-05-1630
Abouriche A. [01546](#) | AF-11-1546
Abourriche A. [00596](#) | AF-11-596
Abramson S. [01475](#) | CM-11-1475, [01677](#) | CM-12-1677
Absi J. [00428](#) | CM-11-428, [00886](#) | CM-11-886
Abusleme J. [00241](#) | AF-02-241, [00616](#) | AF-04-616
Achache S. [00629](#) | CM-18-629
Achard G. [00948](#) | CM-07-948
Achard P. [01106](#) | CM-11-1106, [01178](#) | CI-11-1178
Adam J.L. [01120](#) | CM-08-1120
Adamczyk-Cieslak B. [00161](#) | AF-06-161, [01276](#) | AF-06-1276
Adamietz F. [01121](#) | CM-08-1121
Adda Bedia E.A. [01089](#) | AF-07-1089
Addab Y. [01139](#) | CI-16-1139, [00671](#) | AF-18-671
Addoun F. [00348](#) | CM-11-348
Adessi C. [01690](#) | CM-14-1690
Adjemout M. [01599](#) | CM-05-1599
Adjonou K. [01397](#) | CM-01-1397
Adolphe D. [00681](#) | AF-11-681
Adrien J. [00543](#) | AF-02-543, [00039](#) | CM-07-39, [00182](#) | CM-07-182, [00212](#) | CM-11-212
Adumeau L. [00954](#) | CM-09-954, [00997](#) | CM-09-997
Aeby-Gautier E. [00597](#) | CI-18-597, [00597](#) | CI-18-597, [00919](#) | AF-18-919
Afanga K. [01069](#) | CM-17-1069
Affolter Zbaraszczuk C. [01482](#) | CM-09-1482
Afid R. [00263](#) | CM-10-263
Agbodjan P.W. [01148](#) | CM-01-1148
Agboton A. [00945](#) | CM-04-945
Agnès C. [01082](#) | CM-02-1082
Agogué R. [01022](#) | CM-11-1022
Agoulon A. [01550](#) | AF-01-1550
Aharoune A. [00003](#) | AF-02-3
Ahmad A. [01367](#) | AF-04-1367, [01368](#) | CM-04-1368
Ahmed W.F. [01522](#) | AF-07-1522
Ahmed E.Y. [01315](#) | AF-09-1315
Ahmed-Azmi Z. [01585](#) | CM-14-1585
Aida M.S. [00165](#) | AF-04-165, [01639](#) | AF-04-1639
Aimable A. [01465](#) | CM-17-1465, [01485](#) | CM-17-1485
Aimé C. [00614](#) | AF-12-614
Aimedieu P. [00816](#) | AF-01-816
Ait Ahsaine H. [01649](#) | AF-10-1649, [01093](#) | AF-12-1093
Ait Ahsene-Aissat F. [00026](#) | AF-01-26
Ait Aissa K. [00945](#) | CM-04-945
Ait Kaietz C. [01759](#) | AF-10-1759
Ait Mokhtar K. [00865](#) | AF-01-865
Aït Mouss R. [01577](#) | AF-08-1577
Ait Zaid S. [00275](#) | CM-05-275
Ait-Amar H. [00520](#) | AF-09-520, [00521](#) | AF-12-521
Ait-Younes T. [01550](#) | AF-01-1550
Akhatova A. [01173](#) | CM-07-1173
Akil H. [01288](#) | CM-09-1288
Akkaoui A. [00563](#) | CM-01-563
Akkari M. [00135](#) | AF-10-135
Akouche M. [01469](#) | CM-04-1469
Akpené A.D. [01426](#) | CM-01-1426
Al Haj O. [00703](#) | CM-06-703
Al Muhamed S. [00681](#) | AF-11-681
Alahraché S. [00920](#) | CM-17-920
Alaoui A. [01168](#) | CM-01-1168
Alaterre J. [01391](#) | CM-04-1391
Alauzun J. [01010](#) | CM-04-1010, [00493](#) | CM-14-493
Alayoglu S. [00379](#) | CM-12-379
Albadri H. [01030](#) | AF-12-1030
Albérola N. [01409](#) | AF-10-1409
Alberto Z. [01786](#) | CM-14-1786
Albino M. [00918](#) | CM-10-918, [00984](#) | CM-10-984, [01133](#) | CM-17-1133, [01523](#) | CM-17-1523
Albourine A. [01247](#) | CM-06-1247
Albouy P.A. [01502](#) | AF-09-1502, [01305](#) | CM-14-1305
Aldon L. [00410](#) | CM-02-410, [00660](#) | AF-02-660, [00143](#) | CM-15-143
Alegria A. [00176](#) | CM-12-176
Alexis J. [00779](#) | CM-13-779
Alfano D. [00222](#) | CM-16-222
Alfonsi S. [01606](#) | KN-02-1606
Alfonso C. [00671](#) | AF-18-671
Ali M. [00775](#) | AF-01-775
Ali J. [00854](#) | KN-02-854
Aliev A. [00122](#) | CM-10-122
Aliouche D. [00005](#) | AF-12-5
Al-Kattan D. [00676](#) | CM-02-676
Allag S. [01624](#) | AF-12-1624
Allain N. [00925](#) | AF-17-925
Allain J.M. [00574](#) | CM-09-574
Allain-Bonasso N. [00153](#) | CM-19-153
Allais A. [01557](#) | CM-12-1557
Allais L. [00204](#) | CM-06-204
Allal M.A. [01095](#) | AF-01-1095
Allaoui O. [00010](#) | CM-04-10, [00024](#) | AF-05-24
Allart M. [00906](#) | CM-13-906
Allemand A. [00372](#) | AF-17-372
Alleno E. [01150](#) | CM-02-1150, [01183](#) | AF-02-1183
Allix M. [01308](#) | CM-08-1308, [00920](#) | CM-17-920
Alloul S. [01483](#) | AF-06-1483
Almeida R. [01203](#) | CM-02-1203
Almérés T. [00503](#) | CM-01-503
Almosni S. [01188](#) | CM-02-1188
Alonso B. [00466](#) | AF-11-466, [00486](#) | CM-11-486, [00442](#) | CM-12-442
Alphonse P. [01532](#) | CM-11-1532
Altemus B. [00481](#) | CM-12-481
Altuntas P. [00945](#) | CM-04-945
Alvarez G. [00070](#) | CM-09-70
Alvarez L. [01339](#) | CM-04-1339, [00702](#) | AF-14-702, [01551](#) | CM-14-1551
Alvarez F. [01232](#) | CM-14-1232
Alves Rabelo A. [00439](#) | AF-01-439

Alzina A. [00465](#) | CM-11-465, [00886](#) | CM-11-886
Amara M. [01589](#) | AF-02-1589, [01344](#) | AF-04-1344
Amara M.S. [00720](#) | CM-12-720, [01265](#) | KN-12-1265
Amara-Rekkab A. [01726](#) | AF-11-1726
Amarsid L. [00713](#) | CM-07-713
Amato M. [01786](#) | CM-14-1786
Ambard C. [00226](#) | CM-12-226
Amblard M. [01604](#) | CM-09-1604
Ambos A. [00411](#) | CM-07-411
Ambroise E. [01249](#) | CM-11-1249
Ambroise J. [01026](#) | CM-06-1026, [01027](#) | CM-16-1027
Amedee J. [01579](#) | AF-09-1579
Ameduri B. [01125](#) | CM-02-1125
Ameur M.F. [00114](#) | AF-07-114
Ameyama K. [01571](#) | KN-07-1571
Amico S. [00179](#) | AF-18-179
Amigoni S. [00882](#) | AF-12-882
Amir M. [00234](#) | AF-06-234
Amirat S. [00497](#) | AF-05-497
Amjoud M. [00373](#) | CM-11-373
Ammar M.R. [00965](#) | AF-04-965, [00049](#) | CM-16-49, [01043](#) | CM-16-1043, [01197](#) | CM-16-1197
Ammar K. [01570](#) | CM-18-1570
Ammar M. [00136](#) | AF-11-136
Ammar-Khodja I. [01353](#) | CM-19-1353
Amrane C. [01013](#) | AF-18-1013, [01119](#) | AF-18-1119
Amrani R. [01196](#) | AF-12-1196
Amroune S. [00514](#) | AF-01-514
Amziane S. [01500](#) | CM-01-1500, [01534](#) | CM-01-1534, [00313](#) | AF-07-313, [00314](#) | AF-07-314
Anagnostou F. [01143](#) | CM-09-1143
Andraud C. [01517](#) | CM-09-1517
André G. [00814](#) | CM-12-814, [00936](#) | CM-18-936
André J. [00111](#) | AF-11-111
Andrei R.D. [00609](#) | CM-11-609
Andrieu E. [00094](#) | CM-06-94, [00116](#) | CM-06-116, [00565](#) | CM-06-565
Andrieux J. [00878](#) | CM-16-878, [01102](#) | CM-16-1102, [01777](#) | AF-16-1777
Andrieux M. [00485](#) | AF-04-485
Andrieux A. [01599](#) | CM-05-1599, [01600](#) | CM-18-1600
Andújar J. [01215](#) | CM-16-1215
Angelí F. [00436](#) | CM-08-436
Anger R. [00602](#) | CM-01-602
Anglaret E. [00069](#) | AF-04-69, [01012](#) | CM-10-1012, [00063](#) | AF-12-63, [01005](#) | CM-14-1005, [01688](#) | CM-14-1688
Angot T. [01669](#) | CM-04-1669, [01668](#) | AF-12-1668
Angseryd J. [00892](#) | CM-18-892
Ansart F. [00676](#) | CM-02-676, [00051](#) | CM-04-51, [00220](#) | CM-05-220
Anselme K. [00173](#) | CI-09-173, [00538](#) | AF-09-538, [01249](#) | CM-11-1249
Anssems L. [00452](#) | CM-18-452
Antczak E. [00430](#) | CM-01-430, [00439](#) | AF-01-439
Antitomaso P. [00706](#) | AF-02-706
Antoinat L. [00948](#) | CM-07-948
Antoine M. [00123](#) | CM-05-123
Antoine A. [00654](#) | CM-05-654
Antonin O. [01092](#) | AF-10-1092
Antonio Arguelles A. [01338](#) | CM-07-1338
Antou G. [01317](#) | AF-16-1317, [01149](#) | CM-17-1149
Aouabed I. [00530](#) | AF-07-530
Aoufi A. [00223](#) | CM-07-223, [00224](#) | CM-18-224
Aouici H. [00114](#) | AF-07-114
Apolinario Testoni G. [01370](#) | CM-01-1370
Appert E. [01174](#) | CM-12-1174
Appolaire B. [01427](#) | CM-18-1427, [01493](#) | CM-18-1493, [01570](#) | CM-18-1570, [01597](#) | CM-18-1597
Aquilano F. [01016](#) | CM-05-1016
Arab M. [01640](#) | AF-10-1640
Arab Pour Yazdi M. [01487](#) | AF-02-1487, [01573](#) | AF-05-1573, [01436](#) | CM-12-1436
Aradilla D. [01531](#) | CM-02-1531
Aramini M. [00099](#) | CM-14-99
Aranda L. [01007](#) | CM-06-1007, [01136](#) | CM-16-1136, [01129](#) | CM-18-1129
Araujo P. [00439](#) | AF-01-439
Arbaoui M. [00193](#) | AF-07-193
Archambeau C. [00625](#) | CM-07-625
Ardjani S. [01503](#) | AF-05-1503
Arena H. [00516](#) | CM-08-516
Arenal R. [01339](#) | CM-04-1339, [01167](#) | CM-12-1167, [01094](#) | AF-14-1094, [01099](#) | CM-14-1099, [01420](#) | AF-14-1420, [01422](#) | CM-14-1422, [01585](#) | CM-14-1585, [01688](#) | CM-14-1688, [01696](#) | CM-14-1696
Arenal De La Concha R. [01690](#) | CM-14-1690
Argoub A. [00163](#) | AF-11-163
Ariane M. [00098](#) | CM-17-98, [00740](#) | CM-17-740
Arias-Zapata J. [00782](#) | AF-10-782
Arlazarov A. [01352](#) | AF-18-1352
Arnaud C. [00467](#) | AF-17-467
Arnault J.C. [01582](#) | CM-14-1582
Arnold Z. [00560](#) | AF-10-560, [00678](#) | AF-10-678
Arnould O. [01684](#) | KN-01-1684, [00931](#) | CM-07-931
Arous O. [01343](#) | AF-02-1343, [01344](#) | AF-04-1344
Arrachart G. [00368](#) | AF-02-368
Arrio M.A. [01407](#) | AF-12-1407
Arurault L. [00526](#) | CM-05-526, [00935](#) | CM-05-935, [00941](#) | CM-05-941
Aschehoug P. [01203](#) | CM-02-1203
Asensio M.C. [01774](#)
Asli B. [01670](#) | AF-11-1670
Assaker K. [00667](#) | AF-11-667
Assala O. [01172](#) | AF-09-1172, [01447](#) | AF-09-1447
Assarar M. [01377](#) | CM-01-1377
Ateba-Mba J.M. [01271](#) | KN-02-1271
Athman F. [01661](#) | AF-10-1661
Atli A. [01248](#) | CM-04-1248, [01464](#) | AF-10-1464
Atoui L. [00277](#) | AF-13-277
Attafi Y. [00257](#) | AF-08-257
Attané J.P. [01779](#) | PL-1779
Attonaty K. K. [01718](#) | AF-01-1718
Aubert E. [00567](#) | CM-12-567
Aubert P.H. [00577](#) | CM-02-577
Aubert-Pouessel A. [00869](#) | AF-09-869, [00977](#) | CM-09-977
Aubert-Viard F. [01498](#) | CM-09-1498
Aubin V. [01414](#) | CM-07-1414
Aubrun P. [00576](#) | CI-16-576
Aubry P. [00102](#) | CM-04-102, [00749](#) | CM-05-749
Auclair M. [01484](#) | CM-15-1484
Audin C. [01216](#) | CM-04-1216
Aubert F. [01104](#) | CM-16-1104, [01642](#) | CM-16-1642
Aufroy M. [01515](#) | CM-04-1515
Auger T. [01414](#) | CM-07-1414
Aurélien C. [00405](#) | CM-14-405
Aurox A. [00747](#) | CM-02-747, [00890](#) | AF-04-890
Aussavy D. [00666](#) | CM-05-666
Ausset P. [01324](#) | AF-04-1324
Autes V. [00383](#) | CM-11-383
Autissier D. [00226](#) | CM-12-226
Averseng J. [00513](#) | CM-07-513
Avettand-Fénoel M.N. [00308](#) | CM-18-308
Avettand-Fénoël M.N. [00311](#) | CM-18-311
Avettant-Fénoel M.N. [00956](#) | AF-13-956
Aviat F. [00753](#) | AF-01-753, [00757](#) | CM-01-757
Avignant D. [01051](#) | CM-02-1051
Avila J. [01774](#)
Aviles T. [01728](#) | CI-10-1728
Aviziotis I.G. [01543](#) | CM-10-1543
Aw A. [01455](#) | CM-01-1455
Awada H. [01440](#) | CM-10-1440
Ayad R. [01377](#) | CM-01-1377
Ayadi S. [00827](#) | CM-07-827
Aymard L. [00613](#) | CM-02-613, [00975](#) | AF-02-975, [01192](#) | CM-02-1192
Aymonier C. [01063](#) | CM-03-1063, [01052](#) | CM-12-1052, [01133](#) | CM-17-1133

Ayral R.M. [00148](#) | CM-02-148, [00289](#) | CM-18-289
Ayral A. [00285](#) | KN-11-285, [00383](#) | CM-11-383, [00401](#) | CM-11-401, [01428](#) | AF-11-1428, [01699](#) | AF-11-1699
Azari Z. [01017](#) | AF-07-1017
Azdad Z. [00765](#) | CM-04-765
Azema E. [01015](#) | CM-07-1015
Azéma É. [01109](#) | CM-07-1109
Azib T. [00903](#) | CM-02-903
Azibi M. [01415](#) | AF-11-1415
Aziz Z. [01708](#) | AF-10-1708
Azouani S. [01769](#) | AF-11-1769
Azouigui S. [00064](#) | AF-04-64, [00062](#) | CM-05-62
Azzaro-Pantel C. [00722](#) | CM-03-722
Azzi M. [00194](#) | AF-06-194, [00225](#) | AF-06-225
Azzouz K. [00284](#) | AF-02-284, [00785](#) | AF-02-785
Azzouz N. [00046](#) | AF-11-46

B

Baara F. [01783](#) | AF-04-1783
Baaziz W. [01477](#) | CM-12-1477, [01003](#) | CM-14-1003, [01422](#) | CM-14-1422
Baba Hamed Y. [00532](#) | AF-06-532
Babelot C. [00950](#) | CM-17-950
Babichev A. [01096](#) | AF-07-1096
Babin J. [01499](#) | CM-09-1499, [01502](#) | AF-09-1502, [01626](#) | AF-09-1626
Babinot J. [01293](#) | CM-09-1293
Babonneau F. [00938](#) | CM-04-938
Babonneau D. [00725](#) | CM-15-725
Babot O. [01744](#) | AF-11-1744
Bacchin P. [01226](#) | CM-05-1226, [01229](#) | CM-05-1229
Baccile N. [00938](#) | CM-04-938
Bachari K. [01445](#) | AF-11-1445, [01449](#) | AF-11-1449
Bacharouche J. [00463](#) | CM-04-463
Bachelier-Locq A. [01141](#) | CM-19-1141
Backov R. [00077](#) | CM-09-77, [00073](#) | KN-11-73, [00105](#) | AF-12-105
Baco V. [00991](#) | AF-10-991
Baco-Carles V. [01274](#) | AF-10-1274
Bacoup F. [01550](#) | AF-01-1550
Bacri C.O. [00339](#) | AF-15-339
Bacroix B. [00396](#) | AF-07-396, [00647](#) | AF-07-647, [00554](#) | CM-18-554
Badard M. [01557](#) | CM-12-1557
Baddour-Hadjean R. [00086](#) | KN-02-86, [00218](#) | KN-02-218, [01051](#) | CM-02-1051, [01329](#) | CM-02-1329
Badev A. [00992](#) | CI-17-992
Badinier G. [00963](#) | CM-18-963, [00966](#) | CM-18-966
Badique F. [00173](#) | CI-09-173
Badjeck V. [01381](#) | CM-18-1381
Badji R. [00555](#) | AF-02-555, [00557](#) | AF-18-557
Baeza G. [00176](#) | CM-12-176
Baffie T. [00643](#)
Bagtache R. [00279](#) | AF-04-279
Bahlouli N. [00571](#) | AF-09-571
Bailetto M.C. [00636](#) | CM-06-636
Bailhache S. [01729](#) | AF-01-1729
Bailliche Z. [00517](#) | AF-12-517
Bailleux M. [01488](#) | CM-17-1488
Baillieux J. [00625](#) | CM-07-625, [00195](#) | CM-15-195
Bakiz B. [01406](#) | AF-10-1406, [01640](#) | AF-10-1640, [01649](#) | AF-10-1649, [00309](#) | AF-12-309, [00582](#) | AF-12-582
Baklouti L. [00495](#) | AF-12-495
Balan L. [00440](#) | CM-09-440, [00076](#) | CM-12-76
Balat-Pichelin M. [00088](#) | CM-15-88, [00093](#) | CM-15-93, [00089](#) | CM-16-89, [00222](#) | CM-16-222, [00307](#) | CM-16-307
Balet C. [00722](#) | CM-03-722
Balima F. [00437](#) | AF-11-437, [01690](#) | CM-14-1690
Balloy D. [00608](#) | CM-05-608, [01072](#) | CM-05-1072, [00286](#) | CM-18-286
Bally F. [00974](#) | CM-05-974
Balme S. [00422](#) | AF-14-422
Banc A. [00047](#) | KN-15-47

Bantignies J.L. [01461](#) | AF-02-1461, [01339](#) | CM-04-1339, [01533](#) | CM-14-1533, [01551](#) | CM-14-1551
Baras F. [01336](#) | CM-18-1336
Barattin R. [01564](#) | CM-02-1564
Barbier D. [01047](#) | CM-18-1047
Barbouch H. [00133](#) | AF-01-133
Barboux P. [01638](#) | KN-02-1638
Barbulée A. [01304](#) | CM-01-1304
Barcelo F. [00606](#) | CM-18-606
Bardet M. [01244](#) | CM-18-1244
Bardin F. [00509](#) | AF-09-509
Bareille R. [01143](#) | CM-09-1143
Bares P. [01156](#) | CM-05-1156
Baril L. [01562](#) | CM-05-1562
Barna R.P. [01560](#) | CM-11-1560
Barnabe A. [00141](#) | CM-10-141, [01724](#) | CI-10-1724
Barnabé A. [00656](#) | AF-04-656, [00637](#) | CM-10-637, [01001](#) | AF-10-1001
Barnier V. [00457](#) | CM-14-457
Baron M. [01516](#) | AF-17-1516
Baron S. [00370](#) | CM-04-370
Baroni P. [01451](#) | AF-15-1451
Barou F. [00449](#) | CI-18-449
Barou J.L. [00948](#) | CM-07-948
Barrallier L. [00948](#) | CM-07-948, [00632](#) | CM-15-632, [00610](#) | AF-16-610
Barraud E. [00322](#) | CM-02-322, [00650](#) | AF-17-650, [00792](#) | CM-17-792, [00809](#) | CM-17-809, [00846](#) | AF-17-846, [00913](#) | AF-17-913, [00925](#) | AF-17-925, [00153](#) | CM-19-153
Barraud V. [00028](#) | KN-01-28
Barre S. [00623](#) | CM-12-623
Barré Y. [00202](#) | CM-11-202, [00369](#) | CM-11-369
Barré-Boscher N. [00862](#) | CM-15-862
Bart F. [01761](#) | CI-08-1761
Barthelemy F. [00098](#) | CM-17-98
Barthélémy A. [01779](#) | PL-1779
Bartlett J.R. [01461](#) | AF-02-1461
Bartout J.D. [00366](#) | CM-05-366, [00936](#) | CM-18-936
Basa P. [01560](#) | CM-11-1560
Basin M. [00090](#) | AF-02-90
Basitde S. [01192](#) | CM-02-1192
Basly B. [01133](#) | CM-17-1133
Bassi M. [00616](#) | AF-04-616
Bassil S. [01250](#) | AF-11-1250
Bassil J. [00381](#) | CM-02-381
Basso V. [00351](#) | CM-10-351
Bassoumi A. [00879](#) | AF-07-879
Bastide S. [01171](#) | CM-02-1171
Bataillon C. [00334](#) | CM-06-334
Bathfield M. [00712](#) | CM-11-712
Batonneau-Gener I. [00004](#) | AF-11-4, [00200](#) | KN-11-200, [00215](#) | AF-12-215
Baudin C. [00414](#) | CM-07-414
Bauer J.P. [01600](#) | CM-18-1600
Baumert T. [01482](#) | CM-09-1482
Baux J. [01326](#) | AF-06-1326
Bayart A. [00118](#) | CM-10-118, [00124](#) | AF-10-124, [00120](#) | AF-12-120
Bayle J.P. [00282](#) | CM-07-282, [01673](#) | AF-10-1673, [00285](#) | KN-11-285, [00812](#) | CM-17-812
Bayou S. [01347](#) | AF-09-1347
Bazinette R. [00620](#) | CM-04-620
Bazzaoui M. [01247](#) | CM-06-1247
Bazzi L. [01231](#) | CM-06-1231, [01640](#) | AF-10-1640, [00309](#) | AF-12-309, [00582](#) | AF-12-582
Bazzi H. [01071](#) | CM-12-1071
Béakou A. [00649](#) | CM-07-649
Beato-Medina D. [01669](#) | CM-04-1669, [01668](#) | AF-12-1668
Beauchêne P. [01022](#) | CM-11-1022
Beaucour J. [01524](#) | KN-15-1524
Beaudet-Savignat S. [00138](#) | CM-17-138
Beaudoin G. [00416](#) | AF-07-416
Beaudrouet E. [01485](#) | CM-17-1485
Beaufils S. [00826](#) | AF-12-826

Beauger C. [00688](#) | KN-02-688, [01178](#) | CI-11-1178
 Beausir B. [00449](#) | CI-18-449
 Beauvais M. [00869](#) | AF-09-869
 Beccard B. [01358](#) | CM-14-1358
 Béchade J.L. [01299](#) | CM-15-1299
 Beche E. [00769](#) | CM-02-769, [00222](#) | CM-16-222
 Béchet D. [01142](#) | CM-15-1142
 Bechiri L. [01628](#) | AF-02-1628
 Béchu S. [00284](#) | AF-02-284, [00191](#) | CM-10-191
 Béclin F. [01162](#) | CM-07-1162, [00871](#) | AF-17-871
 Becquerelle S. [00452](#) | CM-18-452
 Begin S. [01020](#) | CM-09-1020, [01025](#) | KN-12-1025, [01034](#) | CM-12-1034
 Begin D. [00322](#) | CM-02-322, [00898](#) | CM-02-898, [01003](#) | CM-14-1003, [01422](#) | CM-14-1422
 Begin-Colin S. [00322](#) | CM-02-322, [00184](#) | CM-12-184, [01422](#) | CM-14-1422, [00913](#) | AF-17-913
 Bégin-Colin S. [00898](#) | CM-02-898, [01003](#) | CM-14-1003
 Begoc S. [00100](#) | CM-06-100
 Bégoc S. [01542](#) | AF-05-1542
 Begu S. [00869](#) | AF-09-869
 Bégu S. [00547](#) | CM-09-547, [00977](#) | CM-09-977
 Bei G.P. [00857](#) | CM-17-857
 Belaadi A. [00514](#) | AF-01-514
 Belabed C. [01408](#) | AF-02-1408
 Belaiche M. [00043](#) | AF-10-43
 Belalia A. [01393](#) | AF-11-1393
 Belamie E. [00642](#) | CM-09-642, [00686](#) | AF-09-686, [00486](#) | CM-11-486, [00500](#) | CM-11-500, [00442](#) | CM-12-442
 Bélanger D. [01087](#) | CM-02-1087
 Belarbi H. [01279](#) | KN-11-1279
 Belaribi H. [00523](#) | AF-01-523
 Belaribi N. [01239](#) | AF-01-1239
 Belaroui L.S. [00549](#) | CM-11-549
 Belbachir M. [00278](#) | AF-01-278, [00556](#) | AF-10-556
 Belgacem L. [01342](#) | AF-07-1342, [01404](#) | AF-13-1404
 Belghachi A. [00032](#) | AF-06-32
 Belghalem H. [00227](#) | AF-07-227
 Belhachemi M. [00348](#) | CM-11-348, [00353](#) | AF-11-353, [00364](#) | AF-14-364
 Belhadri M. [00665](#) | AF-01-665, [01441](#) | AF-07-1441, [01452](#) | AF-07-1452, [00159](#) | AF-15-159
 Belhamra N. [01032](#) | AF-05-1032
 Belhboub A. [01533](#) | CM-14-1533
 Belhouchet H. [00276](#) | AF-03-276, [01527](#) | AF-16-1527
 Beliardouh N.E. [00304](#) | AF-05-304
 Belier B. [01092](#) | AF-10-1092
 Bellakhal N. [01602](#) | AF-04-1602
 Bellaouchou A. [01706](#) | AF-08-1706
 Bellat J.P. [00095](#) | CM-02-95, [00216](#) | KN-11-216, [00777](#) | CM-11-777
 Bellat V. [00900](#) | CM-09-900
 Bellet D. [01468](#) | AF-02-1468
 Bellet M. [00794](#) | CM-13-794
 Belliard L. [01512](#) | AF-07-1512
 Bellon-Fontaine M.N. [00427](#) | AF-09-427
 Belloni L. [00720](#) | CM-12-720
 Bellot J.P. [01383](#) | CM-03-1383
 Bellot C. [00912](#) | AF-07-912, [01233](#) | CM-07-1233, [00779](#) | CM-13-779, [00378](#) | CM-18-378, [00821](#) | CM-18-821
 Bellot-Gurlet L. [01384](#) | CM-04-1384
 Belmahi M. [01367](#) | AF-04-1367, [01368](#) | CM-04-1368
 Belmeguenai M. [01509](#) | CM-10-1509
 Belmoujahid Y. [00640](#) | CM-11-640
 Belouatek A. [01670](#) | AF-11-1670
 Belouchrani M.E.A. [01735](#) | AF-06-1735
 Belrhiti Y. [01028](#) | CM-07-1028
 Ben Ahmed K. [00273](#) | CM-06-273
 Ben Ali A. [01706](#) | AF-08-1706
 Ben Amar M. [00315](#) | CM-10-315
 Ben Amar R. [00085](#) | CM-11-85
 Ben Ammar Y. [00224](#) | CM-18-224
 Ben Attar A. [00087](#) | CM-13-87
 Ben Ayed L. [00934](#) | CM-16-934
 Ben Cheikh Larbi A. [00700](#) | AF-09-700
 Ben Haj Amara A. [00137](#) | AF-02-137, [00257](#) | AF-08-257, [00135](#) | AF-10-135, [00136](#) | AF-11-136, [00258](#) | AF-20-258
 Ben Jaber N. [00700](#) | AF-09-700
 Ben Ramdane C. [00644](#) | CM-07-644
 Ben Rhaïem H. [00137](#) | AF-02-137, [00135](#) | AF-10-135, [00136](#) | AF-11-136, [00258](#) | AF-20-258
 Ben Tayeb K. [00619](#) | CM-11-619
 Benabdelghani Z. [01408](#) | AF-02-1408
 Benabdeslem M. [00501](#) | AF-02-501, [01628](#) | AF-02-1628
 Benabou L. [00192](#) | CM-07-192
 Benaboura A. [01605](#) | AF-04-1605
 Benachour M. [01131](#) | CM-13-1131
 Benaïssa M. [00194](#) | AF-06-194, [00880](#) | AF-12-880, [00946](#) | AF-12-946
 Benaïssa E. [01730](#) | AF-03-1730, [01731](#) | AF-11-1731
 Benali F. [01527](#) | AF-16-1527
 Benallal A. [00816](#) | AF-01-816
 Benamar A. [01415](#) | AF-11-1415
 Benavent V. [00471](#) | CM-08-471, [00475](#) | AF-11-475
 Benayoun S. [00170](#) | AF-04-170, [00573](#) | CM-04-573
 Bencheikh M. [00489](#) | AF-06-489
 Benchettara A. [00027](#) | AF-06-27
 Bendahma F. [01713](#) | AF-02-1713, [01715](#) | AF-10-1715
 Bendenia S. [00004](#) | AF-11-4
 Bendiab N. [01511](#) | CM-14-1511, [01678](#) | CM-14-1678
 Bendjemil B. [00164](#) | AF-08-164, [00160](#) | AF-12-160
 Benelfellah A. [00281](#) | CM-02-281
 Benezet J.C. [01161](#) | CM-01-1161
 Bénézet J.C. [00169](#) | CM-01-169, [01189](#) | CM-01-1189
 Benfattoum S. [00052](#) | AF-06-52, [00054](#) | CM-15-54
 Benferhat R. [00012](#)
 Benferrah N. [01292](#) | AF-12-1292
 Benfoughal A. [01756](#) | AF-16-1756
 Bengourna N. [01364](#) | AF-11-1364
 Bengueddach A. [00741](#) | AF-09-741, [00168](#) | AF-11-168, [00335](#) | AF-11-335, [00519](#) | AF-11-519, [00549](#) | CM-11-549, [01097](#) | AF-11-1097, [00163](#) | AF-11-163
 Benguella B. [01006](#) | AF-11-1006
 Benhalima N. [01476](#) | AF-02-1476
 Benharat S. [01399](#) | AF-20-1399, [01403](#) | AF-20-1403
 Benharrats N. [00131](#) | AF-02-131, [01097](#) | AF-11-1097, [00130](#) | AF-12-130
 Benhassine M.T. [01692](#) | AF-07-1692
 Benhayoune H. [00376](#) | CM-05-376, [00700](#) | AF-09-700
 Benisty H. [00787](#) | CM-12-787
 Benito Q. [00839](#) | CM-10-839
 Benjamin S. [00179](#) | AF-18-179
 Benkedda Y. [01526](#) | AF-13-1526
 Benlamnouar M.F. [01636](#) | AF-20-1636
 Benlhachemi A. [01227](#) | AF-10-1227, [01406](#) | AF-10-1406, [01640](#) | AF-10-1640, [01649](#) | AF-10-1649, [00309](#) | AF-12-309, [00582](#) | AF-12-582, [01093](#) | AF-12-1093
 Benmeddour D. [00999](#) | AF-01-999
 Benmessaoud Left D. [00194](#) | AF-06-194, [00225](#) | AF-06-225
 Benmiloud N.E.H. [01656](#) | AF-07-1656
 Benmokhtar S. [00007](#) | AF-10-7
 Benmounah A. [01200](#) | AF-06-1200
 Bennabi A. [01594](#) | AF-12-1594
 Bennacer R. [01151](#) | AF-02-1151
 Bennaceur Z.E. [01235](#) | AF-07-1235, [01088](#) | AF-20-1088
 Bennani B. [00243](#) | KN-01-243
 Bennati-Granier M. [00426](#) | CM-06-426
 Bennici S. [00747](#) | CM-02-747
 Bennnani B. [00206](#) | CM-07-206
 Benoit A. [00113](#) | CM-13-113, [00906](#) | CM-13-906
 Benoit R. [00295](#) | CM-04-295, [00909](#) | CM-08-909, [00960](#) | CM-14-960
 Benoit M. [00334](#) | CM-06-334
 Benosmane N. [00006](#) | AF-11-6
 Bensaada N. [00278](#) | AF-01-278, [00923](#) | AF-01-923
 Bensaadi S. [01344](#) | AF-04-1344
 Bensaïd N. [01404](#) | AF-13-1404, [01636](#) | AF-20-1636
 Bensalem S. [00945](#) | CM-04-945

Bensattalah T. [01325](#) | AF-12-1325
 Benseddiq N. [01455](#) | CM-01-1455
 Benslim N. [01628](#) | AF-02-1628
 Bentata S. [01713](#) | AF-02-1713, [01715](#) | AF-10-1715, [01716](#) | AF-10-1716
 Bentayeb F.Z. [00499](#) | AF-02-499
 Benyahia M. [01183](#) | AF-02-1183
 Benyerou D. [00665](#) | AF-01-665
 Benyounes K. [01200](#) | AF-06-1200
 Benzerga M. [01526](#) | AF-13-1526
 Bérard V. [00900](#) | CM-09-900
 Berbenni S. [00175](#) | CM-07-175, [00178](#) | CM-07-178, [01009](#) | CM-07-1009, [00104](#) | CM-18-104
 Berche A. [00186](#) | CM-02-186, [00289](#) | CM-18-289, [01316](#) | CM-18-1316
 Berd M. [01538](#) | CM-14-1538
 Bergé-Lefranc D. [00300](#) | CM-11-300
 Berger F. [01436](#) | CM-12-1436
 Bergeret A. [01189](#) | CM-01-1189, [01370](#) | CM-01-1370
 Bergerot L. [01169](#) | AF-10-1169
 Bergheau J.M. [00897](#) | CM-05-897
 Bermudez V. [01558](#) | CM-10-1558
 Bernache-Assollant D. [00850](#) | AF-09-850, [01454](#) | CM-09-1454, [01462](#) | CM-09-1462, [01773](#) | CI-09-1773
 Bernacki M. [00179](#) | AF-18-179, [00711](#) | CM-18-711, [01323](#) | CM-18-1323
 Bernard D. [00984](#) | CM-10-984
 Bernard C. [00765](#) | CM-04-765
 Bernard J. [00891](#) | AF-10-891
 Bernard B. [00362](#) | KN-05-362
 Bernard F. [00095](#) | CM-02-95, [00391](#) | AF-10-391, [00393](#) | AF-10-393, [00721](#) | CM-10-721, [00098](#) | CM-17-98, [00735](#) | CM-17-735, [00740](#) | CM-17-740, [00629](#) | CM-18-629
 Bernard P. [01181](#) | CM-02-1181
 Bernard-Moulin P. [00018](#) | AF-06-18, [00017](#) | CM-09-17
 Berne C. [00116](#) | CM-06-116
 Bernhard Y. [00944](#) | KN-12-944
 Bernhart G. [01085](#) | CM-10-1085
 Berrou A. [00635](#) | CM-10-635
 Bertagna V. [00295](#) | CM-04-295, [01242](#) | CM-10-1242, [01603](#) | CM-14-1603
 Bertagnolli C. [00953](#) | AF-03-953
 Berthe J. [00328](#) | CM-07-328
 Berthe L. [00082](#) | CM-05-82, [00363](#) | CM-05-363
 Bertheau D. [00281](#) | CM-02-281, [00359](#) | CM-10-359
 Berthelot R. [01133](#) | CM-17-1133
 Berthier Y. [00750](#) | CM-07-750
 Berthier S. [00508](#) | CM-04-508
 Berthod P. [01113](#) | CM-16-1113, [01118](#) | AF-16-1118, [01136](#) | CM-16-1136, [01114](#) | AF-18-1114, [01129](#) | CM-18-1129, [01137](#) | AF-18-1137
 Berthomieu D. [00684](#) | KN-11-684, [00986](#) | CM-12-986
 Berthout G. [00470](#) | AF-14-470
 Bertinetti L. [00842](#) | AF-12-842
 Bertolotti B. [01606](#) | KN-02-1606
 Bertrand R. [00266](#) | AF-16-266
 Bertrand E. [00035](#) | CM-13-35, [00207](#) | CM-13-207, [00906](#) | CM-13-906, [00417](#) | CM-18-417, [01225](#) | AF-18-1225
 Bertrand P. [01147](#) | CM-02-1147
 Bertrand G. [01147](#) | CM-02-1147, [00689](#) | AF-09-689, [00780](#) | CM-09-780, [01508](#) | AF-09-1508
 Bertru N. [01188](#) | CM-02-1188
 Berveiller S. [00375](#) | CM-18-375
 Berziou C. [01042](#) | CM-06-1042
 Besana G. [00616](#) | AF-04-616
 Besland M.P. [01719](#) | CI-10-1719
 Besnard A. [01573](#) | AF-05-1573
 Besnardière J. [01036](#) | CM-02-1036, [01014](#) | CM-12-1014
 Besnier J.B. [01550](#) | AF-01-1550
 Besnier M. [00734](#) | CM-16-734
 Bessaguet C. [01515](#) | CM-04-1515
 Besson R. [00624](#) | AF-02-624, [00308](#) | CM-18-308, [00311](#) | CM-18-311
 Bettinelli P. P. [01718](#) | AF-01-1718
 Bécucia B. [00554](#) | CM-18-554
 Beurrier J.M. [01322](#) | KN-19-1322
 Beurroies I. [00321](#) | CM-11-321
 Beyou E. [01059](#) | CM-04-1059
 Bezazi A. [00514](#) | AF-01-514, [00313](#) | AF-07-313, [00314](#) | AF-07-314
 Bezverkhy I. [00216](#) | KN-11-216, [00777](#) | CM-11-777
 Bezzazi B. [00108](#) | CM-01-108, [00025](#) | AF-07-25, [00520](#) | AF-09-520, [00521](#) | AF-12-521
 Bezzi T. [01145](#) | AF-01-1145
 Bianchi L. [00361](#) | CM-02-361, [00362](#) | KN-05-362, [01587](#) | CM-05-1587
 Bianchini M. [01271](#) | KN-02-1271, [01266](#) | CM-15-1266
 Bianco A. [01582](#) | CM-14-1582
 Bibes M. [01779](#) | PL-1779
 Bichet L. [00558](#) | CM-07-558
 Bidan G. [01082](#) | CM-02-1082
 Bidault L. [01607](#) | CM-09-1607
 Bidoret J.S. [00370](#) | CM-04-370
 Bienia M. [01465](#) | CM-17-1465
 Bienvenu P. [00610](#) | AF-16-610, [01373](#) | CM-16-1373
 Bigarre J. [01125](#) | CM-02-1125
 Biggs M. [01420](#) | AF-14-1420
 Bignon C. [00882](#) | AF-12-882
 Bigot R. [00087](#) | CM-13-87
 Bigot J.Y. [01025](#) | KN-12-1025
 Bildstein O. [00810](#) | AF-11-810
 Bilek A. [00537](#) | AF-07-537, [01757](#) | AF-07-1757
 Billard A. [01147](#) | CM-02-1147, [01487](#) | AF-02-1487, [01424](#) | AF-05-1424, [01542](#) | AF-05-1542, [01573](#) | AF-05-1573, [01436](#) | CM-12-1436
 Billard R. [00372](#) | AF-17-372
 Billon N. [01273](#) | CM-07-1273
 Billon L. [00302](#) | AF-10-302
 Billotey C. [01020](#) | CM-09-1020
 Billy E. [01442](#) | CM-03-1443
 Bion N. [00200](#) | KN-11-200
 Biotteau K. [01072](#) | CM-05-1072
 Biotteau-Deheuvets K. [00608](#) | CM-05-608
 Bir F. [00245](#) | AF-09-245, [00548](#) | AF-09-548
 Birat J.P. [01758](#) | CI-03-1758
 Birouk B. [00552](#) | AF-10-552
 Bisel I. [00282](#) | CM-07-282, [00285](#) | KN-11-285
 Bispo C. [00200](#) | KN-11-200
 Bister G. [00663](#) | CM-08-663
 Bizet L. [00371](#) | AF-01-371
 Bizouar A. [01448](#) | AF-03-1448
 Blach J.F. [00124](#) | AF-10-124
 Blachère L. [01534](#) | CM-01-1534
 Blaizot J. [01103](#) | CM-13-1103
 Blal N. [01209](#) | CM-07-1209
 Blanc C. [00102](#) | CM-04-102, [00941](#) | CM-05-941, [00116](#) | CM-06-116, [00140](#) | KN-06-140, [01012](#) | CM-10-1012, [01005](#) | CM-14-1005
 Blanc J.L. [01112](#) | CM-04-1112
 Blanchard N. [01690](#) | CM-14-1690
 Blanchart P. [00285](#) | KN-11-285
 Blanchemain N. [01498](#) | CM-09-1498
 Blanco-Gutierrez V. [00112](#) | CM-10-112
 Blandin C. [01484](#) | CM-15-1484
 Blanquet E. [01468](#) | AF-02-1468, [01481](#) | CM-05-1481, [00732](#) | CM-10-732
 Blantignies C. [01402](#) | CM-10-1402
 Blasco H. [01428](#) | AF-11-1428
 Blatman G. [00755](#) | CM-06-755, [00784](#) | CM-07-784
 Blavette D. [00264](#) | CM-12-264, [00400](#) | CM-18-400
 Blein J. [00299](#) | CM-16-299, [01642](#) | CM-16-1642
 Blériot P. [01029](#) | CM-06-1029
 Blin J.L. [00336](#) | CM-11-336, [00667](#) | AF-11-667
 Blond E. [00084](#) | CI-17-84
 Blondeau J.P. [00995](#) | CM-01-995
 Blondel C. [01326](#) | AF-06-1326
 Bluhm H. [00379](#) | CM-12-379
 Bobet J.L. [00380](#) | CM-18-380

Bocheux A. [01174](#) | CM-12-1174
 Bocokic V. [00675](#) | CM-03-675, [01740](#) | AF-03-1740
 Bocquet L. [01284](#) | CM-07-1284
 Bodian W. [01171](#) | CM-02-1171
 Bodin O. [00361](#) | CM-02-361
 Body M. [00969](#) | CM-02-969
 Boehm M. [01738](#) | AF-15-1738
 Boehm-Courjault E. [00719](#) | AF-09-719, [00743](#) | AF-18-743
 Bogdan E. [01271](#) | KN-02-1271
 Boichot R. [01468](#) | AF-02-1468, [01481](#) | CM-05-1481
 Boidin R. [01437](#) | AF-08-1437
 Boigelot R. [01100](#) | CI-16-1100
 Boilet L. [00761](#) | AF-09-761
 Boilot J.P. [00839](#) | CM-10-839, [01159](#) | CM-10-1159, [01160](#) | CM-12-1160
 Boittin G. [01212](#) | CM-19-1212
 Bolbach G. [01071](#) | CM-12-1071
 Bolis C. [00718](#) | CM-07-718
 Bolivar J. [00636](#) | CM-06-636
 Bolot R. [00666](#) | CM-05-666
 Bondaz A. [01560](#) | CM-11-1560
 Bonet R. [00608](#) | CM-05-608
 Bonet-Montserrat R. [01072](#) | CM-05-1072
 Bonhomme A. [00109](#) | CI-17-109
 Bonhomme C. [01165](#) | CM-09-1165
 Bonhomme L. [01721](#) | CM-19-1721
 Bonino J.P. [00220](#) | CM-05-220, [00526](#) | CM-05-526, [01156](#) | CM-05-1156
 Bonnamy S. [01386](#) | AF-09-1386, [00960](#) | CM-14-960, [01642](#) | CM-16-1642
 Bonne M. [00640](#) | CM-11-640, [00667](#) | AF-11-667, [00681](#) | AF-11-681
 Bonnefont G. [00227](#) | AF-07-227, [00098](#) | CM-17-98, [00735](#) | CM-17-735, [01117](#) | CM-17-1117, [01184](#) | AF-17-1184
 Bonnefoy H. [01522](#) | AF-07-1522
 Bonnefoy O. [01194](#) | CM-16-1194, [01528](#) | AF-17-1528
 Bonnet P. [01051](#) | CM-02-1051, [00683](#) | AF-12-683, [00687](#) | CM-12-687
 Bonnet C. [00617](#) | CM-02-617
 Bonnet F. [01457](#) | AF-18-1457
 Bonnet J.P. [00613](#) | CM-02-613
 Bonnet B. [01364](#) | AF-11-1364
 Bonnet L. [01389](#) | AF-09-1389, [00607](#) | CM-11-607, [00481](#) | CM-12-481
 Bonnet* J.P. [00975](#) | AF-02-975
 Bonningue C. [01001](#) | AF-10-1001, [01724](#) | CI-10-1724
 Bonvalet L. [01453](#) | CM-01-1453
 Bonvalet M. [00400](#) | CM-18-400
 Borbely A. [00853](#) | CM-18-853
 Bordas E. [00634](#) | CM-16-634
 Borderie V. [00574](#) | CM-09-574
 Bordes C. [01748](#) | KN-04-1748
 Bordet P. [00889](#) | CM-10-889
 Bordreuil C. [00930](#) | CM-13-930, [01251](#) | CM-13-1251
 Bordy T. [01564](#) | CM-02-1564
 Borit F. [00366](#) | CM-05-366
 Bormio-Nunes C. [00504](#) | CM-10-504
 Borrull M. [00140](#) | KN-06-140
 Bortolamiol T. [01590](#) | CM-04-1590
 Bosbach D. [00418](#) | CM-03-418
 Bosch C. [01518](#) | CM-06-1518, [01521](#) | KN-06-1521, [00452](#) | CM-18-452
 Bosso E. [01044](#) | CM-07-1044
 Bost N. [01197](#) | CM-16-1197
 Bouabdallah M. [00083](#) | AF-18-83
 Bouabibsa I. [00434](#) | CM-14-434
 Bouadjemi B. [01713](#) | AF-02-1713, [01715](#) | AF-10-1715, [01716](#) | AF-10-1716
 Boualleg S. [00489](#) | AF-06-489
 Bouamrani A. [00733](#) | AF-11-733
 Bouaouadja N. [00715](#) | AF-05-715, [01527](#) | AF-16-1527
 Bouarissa A. [00025](#) | AF-07-25
 Bouarour B. [00010](#) | CM-04-10
 Bouayed M.Z. [00016](#) | AF-18-16
 Bouazabia S. [01399](#) | AF-20-1399, [01403](#) | AF-20-1403
 Bouazabias S. [01504](#) | AF-20-1504
 Bouaziz O. [00039](#) | CM-07-39, [00104](#) | CM-18-104, [01047](#) | CM-18-1047, [01352](#) | AF-18-1352
 Bouazza D. [01135](#) | AF-20-1135
 Bouchafaa H. [01202](#) | AF-13-1202
 Bouchama A. [00556](#) | AF-10-556
 Bouchelaghem H. [00313](#) | AF-07-313, [00314](#) | AF-07-314
 Bouchenafa O. [01594](#) | AF-12-1594
 Bouchet G. [00957](#) | CM-09-957
 Bouchet R. [01736](#) | AF-02-1736, [01625](#) | CM-11-1625
 Bouchet-Fabre B. [01217](#) | CM-02-1217, [01232](#) | CM-14-1232
 Bouchetou M.L. [01197](#) | CM-16-1197
 Bouchier D. [01092](#) | AF-10-1092
 Bouchoucha M. [01056](#) | AF-12-1056
 Boudah S. [01661](#) | AF-10-1661, [01673](#) | AF-10-1673
 Boudali Errebai F. [01589](#) | AF-02-1589, [01589](#) | AF-02-1589, [01652](#) | CM-02-1652, [01652](#) | CM-02-1652
 Boudard D. [00850](#) | AF-09-850
 Boudart B. [00669](#) | CM-01-669
 Bouden S. [01602](#) | AF-04-1602, [01242](#) | CM-10-1242
 Boudene Z. [00350](#) | CM-11-350
 Boudet S. [00361](#) | CM-02-361
 Boudissa N. [01090](#) | AF-01-1090, [01091](#) | AF-01-1091
 Boudjadar I. [01555](#) | AF-18-1555
 Boudjenane N.E.E. [01452](#) | AF-07-1452
 Boudjenane N.E. [00665](#) | AF-01-665, [00159](#) | AF-15-159
 Boudjenane. N.E.E. [01441](#) | AF-07-1441
 Boudjerda M. [00234](#) | AF-06-234
 Boudon J. [01083](#) | CM-09-1083, [00944](#) | KN-12-944, [01080](#) | KN-12-1080
 Boudouvis A.G. [01543](#) | CM-10-1543
 Boué E. [00429](#) | CM-08-429
 Bouët G. [01454](#) | CM-09-1454
 Boufatit M. [01769](#)
 Bouffard E. [00395](#) | CM-09-395, [00583](#) | CM-09-583, [01258](#) | CM-09-1258
 Boughelout A. [01639](#) | AF-04-1639
 Bouhadid M. [01260](#) | CM-10-1260
 Bouhadjar B. [00163](#) | AF-11-163
 Bouhali H. [00168](#) | AF-11-168
 Bouhamou N.E. [01239](#) | AF-01-1239
 Bouhattate J. [01049](#) | KN-06-1049
 Bouhent M.M. [01246](#) | CM-11-1246
 Bouhouche S. [00165](#) | AF-04-165, [00166](#) | AF-04-166
 Bouhtiyia S. [00064](#) | AF-04-64, [00062](#) | CM-05-62
 Bouillon F. [00644](#) | CM-07-644, [00899](#) | CM-19-899
 Bouillonec J. [01085](#) | CM-10-1085
 Bouirden L. [00003](#) | AF-02-3
 Bouizi Y. [00861](#) | CM-05-861, [01007](#) | CM-06-1007
 Boujitta M. [01648](#) | KN-04-1648
 Boukabcha N. [01709](#) | AF-10-1709
 Boukari K. [00422](#) | AF-14-422
 Boukennous Y. [00693](#) | CM-12-693
 Boukerma K. [00586](#) | CM-04-586
 Boukhelkhal D. [01349](#) | AF-20-1349
 Boukhouiete A. [00355](#) | AF-05-355
 Boukhoulda A. [00999](#) | AF-01-999, [00594](#) | AF-07-594, [01081](#) | AF-07-1081
 Boukhris N.E. [00329](#) | AF-06-329, [00330](#) | AF-18-330
 Boukoussa B. [00335](#) | AF-11-335
 Boulanger P. [00577](#) | CM-02-577, [00496](#) | CM-14-496
 Boulanger C. [00785](#) | AF-02-785
 Boulay M. [01550](#) | AF-01-1550
 Boulc'h F. [01048](#) | AF-04-1048
 Boulter J.M. [01568](#) | AF-09-1568
 Boulesteix R. [00994](#) | CM-17-994
 Boulet P. [01600](#) | CM-18-1600
 Boulingui J.E. [01073](#) | AF-20-1073
 Boulmer-Leborgne C. [00965](#) | AF-04-965, [01043](#) | CM-16-1043
 Boulnat X. [01299](#) | CM-15-1299
 Bouloufa A. [00972](#) | CM-04-972
 Boumaaza M. [00313](#) | AF-07-313, [00314](#) | AF-07-314
 Bounatiro H. [01045](#) | AF-13-1045

Bounor-Legare V. [01125](#) | CM-02-1125
 Bourcier M. [01414](#) | CM-07-1414
 Bourdeau G. [00496](#) | CM-14-496
 Bouregghda K. [01090](#) | AF-01-1090
 Bourgault D. [00391](#) | AF-10-391, [00393](#) | AF-10-393, [00721](#) | CM-10-721, [01382](#) | CM-10-1382
 Bourgeois N. [00859](#) | KN-02-859
 Bourgeois S. [00815](#) | CM-04-815, [00807](#) | CM-05-807
 Bourgon J. [01181](#) | CM-02-1181, [00464](#) | CM-07-464, [01111](#) | CM-18-1111, [01331](#) | CM-18-1331, [01457](#) | AF-18-1457
 Bourin P. [01565](#) | CM-09-1565
 Bourrellier R. [01786](#) | CM-14-1786
 Bourrelly S. [00598](#) | AF-11-598
 Boury B. [01517](#) | CM-09-1517, [01699](#) | AF-11-1699
 Bouscaud D. [00375](#) | CM-18-375
 Bousige C. [00840](#) | CM-14-840, [00843](#) | CM-15-843
 Bousquet A. [00752](#) | AF-04-752, [00765](#) | CM-04-765, [00767](#) | AF-04-767, [00123](#) | CM-05-123
 Bousquet I. [00293](#) | CM-04-293
 Boussard-Plédel C. [01120](#) | CM-08-1120, [01300](#) | CM-08-1300
 Boussuge M. [00196](#) | CM-07-196
 Bousta F. [00938](#) | CM-04-938
 Boustie M. [00363](#) | CM-05-363
 Boustta M. [00835](#) | AF-09-835
 Boutabia N. [01624](#) | AF-12-1624
 Boutaghane A. [01404](#) | AF-13-1404, [01636](#) | AF-20-1636
 Boutaghou Z. [01767](#) | AF-12-1767, [01202](#) | AF-13-1202
 Boutefnouchet H. [00988](#) | AF-15-988
 Boutemur B. [00006](#) | AF-11-6
 Boutlikht M. [01692](#) | AF-07-1692
 Boutouil M. [00669](#) | CM-01-669
 Bouvard J.L. [01273](#) | CM-07-1273
 Bouvard D. [00468](#) | CM-17-468, [00472](#) | AF-17-472, [00611](#) | AF-17-611, [00992](#) | CI-17-992
 Bouvet G. [00820](#) | CM-06-820
 Bouvry B. [00413](#) | CM-16-413
 Bouvy N. [00927](#) | CM-09-927
 Bouyer J. [01599](#) | CM-05-1599
 Bouyer F. [00095](#) | CM-02-95, [00944](#) | KN-12-944
 Bouyer D. [00675](#) | CM-03-675, [01497](#) | CM-03-1497, [01740](#) | AF-03-1740
 Bouyrie Y. [00248](#) | CM-02-248
 Bouzabata B. [01624](#) | AF-12-1624
 Bouzat F. [01394](#) | CM-17-1394
 Bouzerafa F. [00276](#) | AF-03-276
 Bouzid K. [00304](#) | AF-05-304
 Bouzid M. [00520](#) | AF-09-520, [00521](#) | AF-12-521
 Bouzouane S. [01676](#) | AF-04-1676
 Boyer M. [00720](#) | CM-12-720, [00920](#) | CM-17-920
 Boyer A. [01454](#) | CM-09-1454
 Bozetine I. [00693](#) | CM-12-693
 Bozzolo N. [00179](#) | AF-18-179
 Brach N. [00098](#) | CM-17-98
 Brachelet F. [00430](#) | CM-01-430
 Brachet J.C. [00936](#) | CM-18-936
 Brackx E. [01078](#) | CM-11-1078
 Branger C. [00321](#) | CM-11-321
 Brasme C. [01074](#) | CM-04-1074, [01057](#) | CM-05-1057
 Braud A. [01120](#) | CM-08-1120, [01300](#) | CM-08-1300
 Braymand S. [00384](#) | CM-01-384, [00570](#) | KN-01-00570
 Bréard J. [01304](#) | CM-01-1304
 Brechet Y. [01784](#) | PL-1784
 Brehault A. [00190](#) | CM-08-190, [01437](#) | AF-08-1437
 Brémont C. [01480](#) | KN-13-1480
 Brendlé J. [00681](#) | AF-11-681
 Brenner R. [00396](#) | AF-07-396, [00647](#) | AF-07-647
 Brès E. [00338](#) | AF-09-338
 Bresson B. [00904](#) | CM-07-904
 Bressy C. [00939](#) | AF-20-939
 Bretonniere Y. [01517](#) | CM-09-1517
 Bréville T. [00286](#) | CM-18-286
 Briche S. [00043](#) | AF-10-43
 Brick Chaouche S. [01385](#) | CM-06-1385
 Brickchaouche S. [01413](#) | AF-12-1413
 Bridier F. [00522](#) | CM-13-522
 Brieu M. [00328](#) | CM-07-328
 Brighet A. [00060](#) | AF-04-60
 Brioso P. [01147](#) | CM-02-1147, [01487](#) | AF-02-1487, [01424](#) | AF-05-1424, [01436](#) | CM-12-1436
 Brisebourg M. [01152](#) | CM-16-1152
 Brisset F. [00862](#) | CM-15-862
 Brisset H. [00321](#) | CM-11-321, [00939](#) | AF-20-939
 Brisson E. [00109](#) | CI-17-109
 Brissoneau L. [01387](#) | CM-16-1387
 Brissonneau L. [00724](#) | CM-06-724, [00758](#) | AF-06-758, [01483](#) | AF-06-1483
 Brodu E. [00088](#) | CM-15-88
 Brohan L. [00191](#) | CM-10-191
 Brosillon S. [01699](#) | AF-11-1699
 Brossard J.M. [00134](#) | CM-06-134, [01321](#) | CM-06-1321
 Brothier M. [00101](#) | CM-05-101
 Brouillet F. [00689](#) | AF-09-689, [01127](#) | AF-09-1127, [01143](#) | CM-09-1143, [01552](#) | CM-09-1552
 Brousse T. [00738](#) | CM-02-738, [01082](#) | CM-02-1082, [01087](#) | CM-02-1087, [01210](#) | AF-02-1210
 Brozek C. [01140](#) | CI-18-1140
 Bruckert F. [01289](#) | AF-09-1289
 Brudieu B. [00849](#) | CM-12-849
 Brulez A.C. [00170](#) | AF-04-170
 Bruma A. [00952](#) | AF-12-952
 Brunet E. [01483](#) | AF-06-1483
 Brunetiere N. [01599](#) | CM-05-1599
 Brusseau S. [00616](#) | AF-04-616
 Brustolin P. [01574](#) | CM-06-1574
 Bruyer E. [00406](#) | CM-10-406
 Bruyère R. [01434](#) | CM-16-1434
 Buchelt B. [00751](#) | CM-01-751
 Buchtova N. [00244](#) | CM-02-244, [00238](#) | AF-10-238 Budinská Z. [00829](#) | CM-04-829
 Budtova T. [00445](#) | CM-01-445, [00607](#) | CM-11-607
 Buet S. [01522](#) | AF-07-1522
 Buffière S. [01133](#) | CM-17-1133
 Bui M.A. [01001](#) | AF-10-1001
 Bumbieler F. [00636](#) | CM-06-636
 Bunau O. [01407](#) | AF-12-1407
 Buniazet Z. [01297](#) | CM-11-1297
 Burchak O. [01531](#) | CM-02-1531
 Bureau B. [01120](#) | CM-08-1120, [01300](#) | CM-08-1300
 Burger-Kentischer A. [00240](#) | CM-09-240
 Burner P. [01486](#) | CM-10-1486
 Burr A. [00688](#) | KN-02-688, [01391](#) | CM-04-1391, [00611](#) | AF-17-611
 Burteau A. [00565](#) | CM-06-565
 Busardo D. [00272](#) | CM-09-272
 Buscail H. [00789](#) | AF-06-789
 Buskalova R. [01565](#) | CM-09-1565
 Bussière P.O. [01529](#) | CM-10-1529
 Buttol X. [00761](#) | AF-09-761
 Buvat P. [01125](#) | CM-02-1125
 Buy F. [00742](#) | CM-18-742
 Bychkov E. [01437](#) | AF-08-1437

C

Caballero Flores R. [00739](#) | CM-10-739
 Cabiach A. [01543](#) | CM-10-1543
 Cabié M. [00671](#) | AF-18-671
 Cabodi I. [00117](#) | CM-16-117
 Cabrol E. [00378](#) | CM-18-378
 Caccuri V. [00359](#) | CM-10-359
 Cachet H. [00916](#) | AF-10-916
 Cachet-Vivier C. [01192](#) | CM-02-1192
 Cadars S. [01328](#) | CM-11-1328
 Cadarsi S. [01582](#) | CM-14-1582
 Cadou J.M. [00737](#) | CM-07-737
 Caetano L. [00914](#) | AF-07-914
 Cagna C. [00610](#) | AF-16-610

Cagnac A. [00382](#) | CM-02-382
 Cagnon L. [00263](#) | CM-10-263
 Cagnon B. [00295](#) | CM-04-295, [01242](#) | CM-10-1242, [01603](#) | CM-14-1603
 Cahen S. [00673](#) | CM-14-673, [00760](#) | AF-14-760
 Cailletaud G. [01212](#) | CM-19-1212
 Caillon G. [00903](#) | CM-02-903
 Caiut J.M.A. [00080](#) | CM-12-80
 Cakir D. [00063](#) | AF-12-63
 Calais T. [00813](#) | CM-16-813
 Calas S. [01178](#) | CI-11-1178
 Calas-Etienne S. [00587](#) | AF-10-587
 Calonne O. [00636](#) | CM-06-636
 Calves P. [00109](#) | CI-17-109
 Calvez L. [00190](#) | CM-08-190, [01437](#) | AF-08-1437
 Calvie E. [01004](#) | CM-06-1004
 Cambe S. [01161](#) | CM-01-1161
 Cambedouzou J. [00884](#) | CM-11-884, [00881](#) | CM-14-881
 Cambier M. [00203](#) | CM-10-203, [00256](#) | CM-10-256
 Cambier F. [00446](#) | CM-05-446, [00749](#) | CM-05-749, [00414](#) | CM-07-414, [00663](#) | CM-08-663, [00736](#) | AF-09-736, [00761](#) | AF-09-761
 Camelia M.G. [00854](#) | KN-02-854, [01038](#) | CM-11-1038
 Cammarano C. [00609](#) | CM-11-609
 Cammilleri V.D. [01092](#) | AF-10-1092
 Camperos S. [01321](#) | CM-06-1321
 Campidelli S. [01339](#) | CM-04-1339
 Camus J. [00945](#) | CM-04-945
 Camus G. [00266](#) | AF-16-266
 Camy P. [01120](#) | CM-08-1120, [01300](#) | CM-08-1300
 Candau Y. [00883](#) | CM-02-883
 Candeau A. [00899](#) | CM-19-899
 Candolfi C. [00248](#) | CM-02-248, [00251](#) | CM-02-251, [01150](#) | CM-02-1150, [00235](#) | CM-08-235
 Candy L. [01250](#) | AF-11-1250
 Canilho N. [00336](#) | CM-11-336
 Canioni L. [00909](#) | CM-08-909
 Canizares A. [00856](#) | CM-04-856, [00049](#) | CM-16-49, [01043](#) | CM-16-1043
 Canizares A. [00965](#) | AF-04-965, [01197](#) | CM-16-1197
 Cantarel V. [00746](#) | AF-11-746
 Capdeville J.D. [00914](#) | AF-07-914
 Capelle E. [00876](#) | CM-01-876
 Capolungo L. [00162](#) | CM-18-162
 Capon G. [00203](#) | CM-10-203, [00256](#) | CM-10-256
 Capria E. [01524](#) | KN-15-1524
 Caqué N. [01290](#) | CM-02-1290
 Carbonnier B. [01269](#) | KN-11-1269
 Cardinal T. [00909](#) | CM-08-909, [01121](#) | CM-08-1121, [01577](#) | AF-08-1577
 Cardona M.A. [00862](#) | CM-15-862
 Cardoso L. [00486](#) | CM-11-486, [00442](#) | CM-12-442
 Caré S. [00563](#) | CM-01-563
 Carella A. [00237](#) | KN-02-237, [00246](#) | AF-02-246
 Carenco S. [00379](#) | CM-12-379
 Carin M. [00035](#) | CM-13-35, [00113](#) | CM-13-113
 Cario L. [01719](#) | CI-10-1719
 Carlier T. [00652](#) | CM-08-652, [00981](#) | CM-08-981
 Carlier D. [01271](#) | KN-02-1271
 Carlos L.D. [01461](#) | AF-02-1461, [00342](#) | CM-10-342
 Carlot G. [00634](#) | CM-16-634
 Caro J. [00608](#) | CM-05-608, [01072](#) | CM-05-1072
 Caro-Bretelle A.S. [00630](#) | CM-07-630
 Caron N. [00102](#) | CM-04-102,
 Caron T. [01260](#) | CM-10-1260
 Carrado A. [00650](#) | AF-17-650, [00792](#) | CM-17-792, [00809](#) | CM-17-809
 Carral C. [01290](#) | CM-02-1290
 Carré M. [01112](#) | CM-04-1112
 Carré Y. [00036](#) | AF-11-36, [00111](#) | AF-11-111
 Carraud J. [01150](#) | CM-02-1150, [00235](#) | CM-08-235
 Carrere N. [00800](#) | CM-09-800
 Carrier X. [01112](#) | CM-04-1112
 Carriere D. [00527](#) | CM-12-527
 Carrion C. [01288](#) | CM-09-1288
 Carron D. [00522](#) | CM-13-522
 Carry C.P. [00611](#) | AF-17-611
 Carry C. [00992](#) | CI-17-992
 Carteret C. [00667](#) | AF-11-667
 Cartier Dit Moulin C. [01407](#) | AF-12-1407
 Carvou E. [00872](#) | AF-07-872
 Casademont C. [00935](#) | CM-05-935
 Casale S. [01510](#) | AF-02-1510
 Cassagnau P. [01059](#) | CM-04-1059
 Cassaignon S. [01036](#) | CM-02-1036, [00260](#) | CM-12-260, [01014](#) | CM-12-1014
 Castagnet S. [01586](#) | CM-07-1586
 Castanie S. [00981](#) | CM-08-981
 Castanié S. [00262](#) | CM-16-262
 Castany P. [00232](#) | CM-15-232, [00189](#) | CM-18-189, [00201](#) | CM-18-201, [00417](#) | CM-18-417
 Castel M. [00800](#) | CM-09-800
 Castellà-Ventura M. [01598](#) | AF-11-1598
 Castelnau O. [00172](#) | CM-07-172, [01044](#) | CM-07-1044, [00943](#) | CM-15-943, [00103](#) | AF-17-103
 Castetbon A. [00998](#) | CM-05-998
 Castillo M.R. [00287](#) | CM-04-287
 Cathie V.G. [00854](#) | KN-02-854, [01038](#) | CM-11-1038
 Catteau E. [01480](#) | KN-13-1480
 Cattin-Guenadez L. [00191](#) | CM-10-191
 Cattoën X. [01461](#) | AF-02-1461, [01288](#) | CM-09-1288, [01517](#) | CM-09-1517, [00184](#) | CM-12-184
 Caty O. [00786](#) | CM-16-786
 Caubert F. [00526](#) | CM-05-526
 Caurant D. [00970](#) | CM-08-970
 Caussanel M. [01041](#) | AF-10-1041
 Caussat B. [01074](#) | CM-04-1074, [00101](#) | CM-05-101, [01057](#) | CM-05-1057, [00670](#) | CM-14-670
 Cavaliere S. [00689](#) | AF-09-689, [01127](#) | AF-09-1127
 Cavaliere S. [01536](#) | CM-02-1536, [01537](#) | CM-02-1537, [01612](#) | AF-02-1612
 Cavallari C. [00099](#) | CM-14-99
 Cavodeau F. [00174](#) | CM-16-174, [01067](#) | CM-16-1067
 Cayron C. [00902](#) | CM-18-902
 Cazalbou S. [00689](#) | AF-09-689, [01127](#) | AF-09-1127
 Cazottes S. [01359](#) | CM-07-1359
 Ceccaldi C. [01565](#) | CM-09-1565
 Cefracor P. [01257](#) | CM-06-1257
 Célarié F. [01084](#) | CM-08-1084
 Celle C. [01525](#) | CM-14-1525
 Cellier J. [00752](#) | AF-04-752, [00765](#) | CM-04-765, [00767](#) | AF-04-767, [00123](#) | CM-05-123
 Cerbelaud M. [00231](#) | AF-02-231
 Cerclier C. [00462](#) | AF-02-462
 Cerqueira T.F.T. [01690](#) | CM-14-1690
 Cesco N. [00576](#) | CI-16-576
 Chabanae Sari S.M. [00019](#) | AF-04-19
 Chabannes M. [00169](#) | CM-01-169
 Chabbi A. [00083](#) | AF-18-83
 Chabira S.F. [01656](#) | AF-07-1656
 Chable J. [00739](#) | CM-10-739
 Chaboussant G. [01627](#) | CM-15-1627
 Chadeyron G. [01529](#) | CM-10-1529, [01722](#) | CI-10-1722
 Chadli H. [00804](#) | AF-09-804, [00833](#) | AF-09-833, [00987](#) | AF-09-987
 Chaffron L. [00878](#) | CM-16-878, [01777](#) | AF-16-1777, [01381](#) | CM-18-1381
 Chaghi R. [01562](#) | CM-05-1562
 Chahal R. [01120](#) | CM-08-1120, [01300](#) | CM-08-1300
 Chai F. [01498](#) | CM-09-1498
 Chaia N. [00861](#) | CM-05-861
 Chaibi N. [01735](#) | AF-06-1735
 Chaida F.Z. [00595](#) | AF-11-595
 Chaise T. [01103](#) | CM-13-1103
 Chaix G. [01397](#) | CM-01-1397, [01426](#) | CM-01-1426
 Chaix A. [00395](#) | CM-09-395, [00583](#) | CM-09-583
 Chaix O. [01169](#) | AF-10-1169
 Chaix J.M. [01194](#) | CM-16-1194, [00611](#) | AF-17-611, [00992](#) |

CI-17-992, [01164](#) | AF-17-1164
 Chakri S. [01318](#) | CM-06-1318
 Chala A. [01138](#) | CM-04-1138, [01503](#) | AF-05-1503, [01505](#) | AF-05-1505
 Challet S. [00773](#) | CM-02-773
 Chalouh N. [01145](#) | AF-01-1145, [00150](#) | AF-11-150
 Chemam A. [01783](#) | AF-04-1783
 Chemelle P. [00106](#) | CM-18-106
 Chemmi H. [01623](#) | AF-02-1623, [01625](#) | CM-11-1625
 Chehouani H. [00791](#) | AF-02-791
 Chen H. [01181](#) | CM-02-1181
 Chen Y.M. [00220](#) | CM-05-220
 Chen S. [00794](#) | CM-13-794
 Chenal B. [01701](#) | CM-19-1701
 Chêne J. [01049](#) | KN-06-1049
 Chenevier P. [01531](#) | CM-02-1531, [01525](#) | CM-14-1525
 Chenine H. [01088](#) | AF-20-1088
 Chenot S. [00945](#) | CM-04-945
 Cheraitia K. [00052](#) | AF-06-52
 Chéraitia K. [00054](#) | CM-15-54
 Cherfa H. [00865](#) | AF-01-865
 Cherid S. [01713](#) | AF-02-1713, [01715](#) | AF-10-1715, [01716](#) | AF-10-1716
 Cherifi S. [00623](#) | CM-12-623
 Chérioux F. [01511](#) | CM-14-1511
 Chevalier J.P. [01710](#) | CI-18-1710
 Chevalier J. [00628](#) | CM-07-628, [00250](#) | CM-09-250, [01473](#) | AF-09-1473, [01474](#) | AF-09-1474, [01608](#) | CI-09-1608
 Chevalier B. [00739](#) | CM-10-739
 Chevallier G. [00984](#) | CM-10-984, [00467](#) | AF-17-467, [00798](#) | CM-17-798, [01069](#) | CM-17-1069, [01133](#) | CM-17-1133, [01264](#) | AF-17-1264, [01523](#) | CM-17-1523
 Cheviot M. [00312](#) | CM-05-312
 Chibotar L. [00342](#) | CM-10-342
 Chicanne C. [00111](#) | AF-11-111
 Chicanas I. [00541](#) | AF-10-541, [00591](#) | CM-10-591, [00593](#) | AF-10-593, [01011](#) | AF-10-1011, [01054](#) | AF-10-1054, [01101](#) | CM-10-1101
 Chikh S. [01589](#) | AF-02-1589, [01652](#) | CM-02-1652
 Chikh L. [01494](#) | CM-02-1494, [01606](#) | KN-02-1606
 Chikh N.E. [01651](#) | AF-07-1651, [01658](#) | AF-20-1658, [01671](#) | AF-20-1671
 Chikhi A. [00844](#) | CM-01-844
 Chiocca A. [00930](#) | CM-13-930
 Chitroub M. [01146](#) | CM-02-1146
 Chmielowska M. [00945](#) | CM-04-945
 Chobeaux A. [01480](#) | KN-13-1480
 Chocinski L. [01714](#) | KN-01-1714
 Chocinski-Arnault L. [00261](#) | CM-01-261
 Choimet M. [00323](#) | CM-09-323
 Chollon G. [01241](#) | CM-05-1241, [01380](#) | CM-08-1380, [01310](#) | CM-14-1310, [00813](#) | CM-16-813, [01224](#) | CI-16-1224
 Chomette C. [00699](#) | CM-12-699
 Chopart J.P. [00942](#) | AF-10-942, [00826](#) | AF-12-826, [00880](#) | AF-12-880, [00946](#) | AF-12-946
 Choron D. [00138](#) | CM-17-138
 Chotard T. [01028](#) | CM-07-1028, [01084](#) | CM-08-1084, [01439](#) | AF-08-1439, [00866](#) | CM-16-866, [01193](#) | CM-16-1193, [00950](#) | CM-17-950
 Chotard J.N. [00265](#) | KN-02-265
 Chouaih A. [01411](#) | AF-02-1411, [01476](#) | AF-02-1476, [00228](#) | AF-10-228
 Chouchane K. [01289](#) | AF-09-1289
 Choucroun T. [01295](#) | AF-15-1295
 Chouia F. [00276](#) | AF-03-276
 Chrétien L. [00994](#) | CM-17-994
 Christian B. [00374](#) | CM-12-374
 Christien F. [00113](#) | CM-13-113, [00680](#) | CM-18-680
 Christine D.L. [01440](#) | CM-10-1440
 Chung U.C. [00984](#) | CM-10-984
 Chupin F. [00426](#) | CM-06-426, [00433](#) | AF-16-433
 Chuta E. [01438](#) | AF-02-1438
 Cicala E. [00249](#) | CM-13-249
 Ciccione J. [00079](#) | KN-12-79
 Ciccotti M. [00904](#) | CM-07-904
 Cicionne J. [01604](#) | CM-09-1604

Cimpean A. [00272](#) | CM-09-272
 Cinca N. [00780](#) | CM-09-780
 Claeys J.M. [00797](#) | CM-05-797, [00803](#) | AF-05-803
 Claparede L. [01643](#) | CM-16-1643
 Claudet C. [01637](#) | CM-09-1637
 Clavaguera S. [01260](#) | CM-10-1260
 Clavier N. [00418](#) | CM-03-418, [00262](#) | CM-16-262, [00294](#) |
 AF-16-294, [01387](#) | CM-16-1387, [01643](#) | CM-16-1643, [00180](#)
 | CM-17-180
 Clayer-Montebault A. [01130](#) | CM-09-1130
 Clément Q. [00635](#) | CM-10-635
 Clément S. [00287](#) | CM-04-287
 Clément P. [00628](#) | CM-07-628
 Clérac R. [01407](#) | AF-12-1407
 Clerc L. [00169](#) | CM-01-169
 Clofent Sanchez G. [00997](#) | CM-09-997
 Clofent-Sanchez G. [00954](#) | CM-09-954
 Cloué J.M. [01142](#) | CM-15-1142
 Coasne B. [01061](#) | CM-08-1061, [01366](#) | CM-08-1366, [01428](#) |
 AF-11-1428, [01556](#) | CM-11-1556, [00840](#) | CM-14-840, [00843](#)
 | CM-15-843
 Cocheteau N. [00275](#) | CM-05-275
 Coelho C. [00374](#) | CM-12-374
 Cohendoz S. [00820](#) | CM-06-820, [01042](#) | CM-06-1042
 Coig M. [00091](#) | CM-04-91
 Coisson M. [00942](#) | AF-10-942
 Cojocariu A.M. [01461](#) | AF-02-1461
 Cojocaru C.S. [00917](#) | CM-02-917, [00928](#) | AF-02-928, [01354](#) |
 CM-02-1354, [01566](#) | AF-02-1566, [01296](#) | AF-14-1296
 Col A. [01198](#) | CM-06-1198
 Colas M. [01439](#) | AF-08-1439
 Colas D. [00601](#) | CM-07-601
 Colasse L. [00371](#) | AF-01-371
 Colignon Y. [01219](#) | CM-18-1219
 Colin C.V. [00889](#) | CM-10-889
 Colin X. [00013](#) | CM-06-13, [01104](#) | CM-16-1104
 Colin J. [01066](#) | CM-05-1066
 Colin C. [01484](#) | CM-15-1484, [00103](#) | AF-17-103
 Colis S. [00814](#) | CM-12-814
 Coll J.L. [00079](#) | KN-12-79
 Collet R. [01117](#) | CM-17-1117
 Collombet F. [00108](#) | CM-01-108
 Colmont M. [00874](#) | CM-03-874, [00122](#) | CM-10-122
 Colomban P. [01355](#) | AF-02-1355, [01330](#) | CM-04-1330,
[01356](#) | CM-07-1356, [00960](#) | CM-14-960
 Colombeau J. [01414](#) | CM-07-1414
 Colombel P. [01513](#) | KN-11-1513
 Colombo P.E. [00835](#) | AF-09-835
 Combe N. [01077](#) | CM-18-1077
 Combeau H. [01493](#) | CM-18-1493
 Combes C. [01128](#) | CM-09-1128, [01143](#) | CM-09-1143, [01165](#)
 | CM-09-1165, [01552](#) | CM-09-1552
 Combessis A. [01557](#) | CM-12-1557
 Combet J. [01738](#) | AF-15-1738
 Combette P. [00796](#) | AF-02-796, [01208](#) | AF-10-1208
 Combrade P. [00636](#) | CM-06-636
 Come J. [00898](#) | CM-02-898
 Commin L. [00632](#) | CM-15-632
 Compere C. [00586](#) | CM-04-586
 Conforto E. [01042](#) | CM-06-1042
 Conrath E. [01113](#) | CM-16-1113, [01118](#) | AF-16-1118, [01136](#) |
 CM-16-1136, [01114](#) | AF-18-1114, [01129](#) | CM-18-1129,
[01137](#) | AF-18-1137
 Consonni V. [01174](#) | CM-12-1174
 Contie Y. [00237](#) | KN-02-237, [00246](#) | AF-02-246
 Contraires E. [00170](#) | AF-04-170
 Contreras S. [01466](#) | CM-14-1466
 Convert P. [00512](#) | CM-02-512
 Copinet A. [00542](#) | CM-01-542
 Coradin T. [00070](#) | CM-09-70, [00061](#) | CM-11-61, [00614](#) | AF-
 12-614
 Coraux J. [01511](#) | CM-14-1511, [01633](#) | KN-14-1633, [01678](#) |
 CM-14-1678
 Corbin T. [00862](#) | CM-15-862
 Cordier Y. [00945](#) | CM-04-945
 Cormier J. [00363](#) | CM-05-363, [00357](#) | CM-18-357, [00423](#) |
 CM-19-423
 Cormier L. [00970](#) | CM-08-970
 Corn S. [01370](#) | CM-01-1370, [00630](#) | CM-07-630
 Cornen M. [00232](#) | CM-15-232
 Cornet C. [01188](#) | CM-02-1188
 Cornette J. [01084](#) | CM-08-1084
 Corona L. [01118](#) | AF-16-1118, [01137](#) | AF-18-1137
 Coronel E. [00892](#) | CM-18-892
 Corradini D. [00969](#) | CM-02-969
 Corraze B. [01719](#) | CI-10-1719
 Corré L. [00636](#) | CM-06-636
 Correc O. [00013](#) | CM-06-13
 Correia J.P.D.M. [00571](#) | AF-09-571
 Cortes R. [01159](#) | CM-10-1159
 Cortial F. [00606](#) | CM-18-606, [00742](#) | CM-18-742
 Costa-Torro F. [01071](#) | CM-12-1071
 Coste M. [00269](#) | CM-02-269
 Costecalde J. [00120](#) | AF-12-120
 Costenoble S. [00399](#) | CM-06-399
 Costil S. [00363](#) | CM-05-363
 Cotrebil Y. [01324](#) | AF-04-1324
 Cottereau E. [00862](#) | CM-15-862
 Cottier M. [00850](#) | AF-09-850, [01773](#) | CI-09-1773
 Cottineau T. [01390](#) | CM-02-1390, [01398](#) | CM-09-1398
 Cottrino S. [00039](#) | CM-07-39
 Cottura M. [01427](#) | CM-18-1427, [01597](#) | CM-18-1597
 Coudane J. [00385](#) | CM-09-385, [00961](#) | CM-09-961, [01604](#) |
 CM-09-1604
 Coudert V. [00990](#) | AF-05-990
 Coudouel D. [00796](#) | AF-02-796
 Coudreau C. [01562](#) | CM-05-1562
 Couégnat G. [00786](#) | CM-16-786
 Couégnat G. [00668](#) | CM-16-668, [00813](#) | CM-16-813
 Coughon C. [01087](#) | CM-02-1087
 Couillaud F. [00954](#) | CM-09-954
 Couka E. [00473](#) | AF-12-473
 Coulais C. [00081](#) | KN-07-81, [00306](#) | CM-10-306
 Coulibaly M. [00368](#) | AF-02-368
 Coulon J.F. [00233](#) | CM-05-233
 Coumes F. [00385](#) | CM-09-385
 Counilh D. [00718](#) | CM-07-718
 Coupeau C. [01066](#) | CM-05-1066, [00498](#) | AF-10-498
 Couque H. [01571](#) | KN-07-1571, [01572](#) | CM-07-1572, [01575](#) |
 AF-07-1575
 Courapied D. [00363](#) | CM-05-363
 Couret A. [01184](#) | AF-17-1184
 Cournil M. [00703](#) | CM-06-703
 Courouau J.L. [01204](#) | CM-06-1204, [01561](#) | CM-16-1561
 Courson R. [01389](#) | AF-09-1389, [00607](#) | CM-11-607, [01178](#) |
 CI-11-1178, [01364](#) | AF-11-1364
 Courthéoux L. [01030](#) | AF-12-1030
 Courtial M. [01031](#) | AF-01-1031, [00578](#) | AF-16-578
 Courtier J. [01424](#) | AF-05-1424
 Courtois C. [00203](#) | CM-10-203, [00256](#) | CM-10-256, [01365](#) |
 CM-17-1365
 Courtois P. [00393](#) | AF-10-393, [00721](#) | CM-10-721
 Courty M.A. [00960](#) | CM-14-960
 Coussot P. [00185](#) | CM-01-185
 Coustan L. [00210](#) | CM-02-210
 Coustel R. [00090](#) | AF-02-90, [00128](#) | CM-11-128
 Couty M. [00176](#) | CM-12-176
 Couzi M. [01577](#) | AF-08-1577
 Couzinié J.P. [01326](#) | AF-06-1326, [00933](#) | CM-07-933, [01572](#)
 | CM-07-1572, [01111](#) | CM-18-1111, [01252](#) | AF-18-1252,
[01331](#) | CM-18-1331
 Cozic S. [01437](#) | AF-08-1437
 Créhange G. [01083](#) | CM-09-1083, [01080](#) | KN-12-1080
 Cren C. [01748](#) | KN-04-1748
 Crépin J. [00129](#) | CM-06-129, [00936](#) | CM-18-936
 Créte J.P. [00737](#) | CM-07-737
 Creus J. [00497](#) | AF-05-497, [00774](#) | CM-05-774, [00188](#) | CM-
 06-188, [01004](#) | CM-06-1004, [01042](#) | CM-06-1042, [01049](#) |

KN-06-1049
Crevel J. [00912](#) | AF-07-912, [01233](#) | CM-07-1233
Crisenza T. [00616](#) | AF-04-616
Cristiglio V. [01738](#) | AF-15-1738
Crivello J.C. [00859](#) | KN-02-859
Croguennec L. [01271](#) | KN-02-1271, [01266](#) | CM-15-1266
Croizet H. [00862](#) | CM-15-862
Croquesel J. [00611](#) | AF-17-611, [00992](#) | CI-17-992
Cros V. [01779](#) | PL-1779
Crosnier O. [01082](#) | CM-02-1082, [01210](#) | AF-02-1210
Crouchet E. [01482](#) | CM-09-1482
Crouigneau G. [00721](#) | CM-10-721, [01382](#) | CM-10-1382
Crouigneau G. [00391](#) | AF-10-391, [00393](#) | AF-10-393
Cruz Fabiano A.L. [01323](#) | CM-18-1323
Cseri T. [01543](#) | CM-10-1543
Cuadrado H. [00669](#) | CM-01-669
Cuer F. [00239](#) | CM-11-239
Cuevas F. [00599](#) | KN-02-599, [00903](#) | CM-02-903
Cui S. [01120](#) | CM-08-1120
Cuminal Y. [01450](#) | CM-10-1450, [01196](#) | AF-12-1196
Cunin F. [00932](#) | CM-02-932, [00395](#) | CM-09-395, [00583](#) | CM-09-583
Curfs C. [00988](#) | AF-15-988, [01739](#) | AF-15-1739, [01140](#) | CI-18-1140
Cury R. [01530](#) | CM-17-1530
Cussac D. [01565](#) | CM-09-1565
Cutivet A. [00945](#) | CM-04-945
Cuvilly F. [01392](#) | CM-06-1392
Czapkiewicz M. [00942](#) | AF-10-942
Czerwicz T. [00838](#) | CM-04-838, [01599](#) | CM-05-1599, [01600](#) | CM-18-1600

D

D'agosto F. [00481](#) | CM-12-481
Da Costa P. [01428](#) | AF-11-1428
Da Costa J.P. [01310](#) | CM-14-1310, [01378](#) | KN-14-1378
Da Silva Botelho T. [00100](#) | CM-06-100
Dabo M. [01376](#) | CM-07-1376
Dacheux N. [00418](#) | CM-03-418, [01497](#) | CM-03-1497, [00262](#) | CM-16-262, [00294](#) | AF-16-294, [01190](#) | CM-16-1190, [01387](#) | CM-16-1387, [01643](#) | CM-16-1643, [00180](#) | CM-17-180
Da-Col S. [00263](#) | CM-10-263
Daffé N. [01677](#) | CM-12-1677
Dagault P. [01271](#) | KN-02-1271
Daher C. [01384](#) | CM-04-1384
Daher N. [01559](#) | AF-10-1559
Dahmouni S. [00025](#) | AF-07-25
Dakhli Z. [01662](#) | CM-06-1662
Dal M. [00102](#) | CM-04-102, [00082](#) | CM-05-82
Dalbert V. [00863](#) | CM-06-863
Dalod E. [00444](#) | AF-01-444
Daloz D. [00132](#) | KN-18-132, [01493](#) | CM-18-1493
Daltin A.L. [00826](#) | AF-12-826, [00880](#) | AF-12-880, [00946](#) | AF-12-946
Dambourmet D. [00969](#) | CM-02-969
Damia C. [00561](#) | CM-09-561, [00951](#) | CM-09-951
Damidot D. [00444](#) | AF-01-444
Damien S. [00332](#) | CM-01-332
Dammak M. [01417](#) | CM-07-1417, [01457](#) | AF-18-1457
Dancette S. [01220](#) | CM-07-1220, [01359](#) | CM-07-1359
Dang V.T. [01153](#) | CM-07-1153
Daniel L. [00506](#) | CM-10-506
Daniele S. [01543](#) | CM-10-1543
Dannoux-Papin A. [00426](#) | CM-06-426, [00433](#) | AF-16-433
Danoix F. [00838](#) | CM-04-838
Danoix R. [00838](#) | CM-04-838
Dantelle G. [00387](#) | CM-10-387, [00787](#) | CM-12-787, [00849](#) | CM-12-849
Daoudi C. [00386](#) | AF-09-386
Darcos V. [00385](#) | CM-09-385
Daridon L. [01209](#) | CM-07-1209
Darie C. [00889](#) | CM-10-889, [01434](#) | CM-16-1434
Darmanin T. [00754](#) | CM-04-754, [00603](#) | CM-12-603
Darque-Ceretti E. [01303](#) | KN-04-1303, [01391](#) | CM-04-1391
Darrieulat M. [00223](#) | CM-07-223, [00224](#) | CM-18-224
Darsy G. [01394](#) | CM-17-1394
Darwiche A. [00229](#) | CM-02-229, [00706](#) | AF-02-706, [00143](#) | CM-15-143
D'astorg S. [00809](#) | CM-17-809, [00846](#) | AF-17-846, [01365](#) | CM-17-1365
Datas L. [01590](#) | CM-04-1590
Dauchot O. [00081](#) | KN-07-81
Daul C. [00213](#) | AF-02-213
Dauscher A. [00248](#) | CM-02-248, [01150](#) | CM-02-1150, [01183](#) | AF-02-1183
Dausseins J. [00013](#) | CM-06-13
Davantès A. [00319](#) | CM-11-319
David L. [01130](#) | CM-09-1130, [01346](#) | AF-09-1346
David P. [00782](#) | AF-10-782, [01678](#) | CM-14-1678, [00299](#) | CM-16-299, [00813](#) | CM-16-813, [01642](#) | CM-16-1642
David H. [00891](#) | AF-10-891
David N. [00134](#) | CM-06-134
Davidson P. [00173](#) | CI-09-173
Davidson A. [01510](#) | AF-02-1510, [01475](#) | CM-11-1475
Davies P. [00389](#) | CM-01-389
Davoine C. [00327](#) | CM-07-327
De Bilbao E. [00419](#) | CM-16-419
De Carlan Y. [01299](#) | CM-15-1299, [00534](#) | CM-18-534, [00655](#) | CM-18-655, [00902](#) | CM-18-902
De Curières I. [00129](#) | CM-06-129
De Dieuleveult C. [00202](#) | CM-11-202
De Fornel F. [00318](#) | AF-04-318
De Geuser F. [00632](#) | CM-15-632
De Jaeger J.C. [00945](#) | CM-04-945
De Lame C. [00797](#) | CM-05-797, [00803](#) | AF-05-803
De Langlade R. [00092](#) | CM-13-92
De Los Cobos O. [01288](#) | CM-09-1288
De Noirfontaine M.N. [01031](#) | AF-01-1031, [00578](#) | AF-16-578
De Poucques L. [01367](#) | AF-04-1367, [01368](#) | CM-04-1368
De Poulpiquet A. [01282](#) | KN-02-1282, [01736](#) | AF-02-1736
De Rancourt V. [01570](#) | CM-18-1570
De Reus K. [00306](#) | CM-10-306
De Sousa C. [00574](#) | CM-09-574
De Sousa Meneses D. [00856](#) | CM-04-856, [00413](#) | CM-16-413, [01215](#) | CM-16-1215
De Souza Rios A. [00816](#) | AF-01-816
De Teresa J.M. [01779](#) | PL-1779
De Vaulx C. [00284](#) | AF-02-284
De Viguerie L. [00870](#) | CM-04-870
De Vito S. [00698](#) | CM-07-698
De Windt L. [00202](#) | CM-11-202
Debienne-Chouvy C. [00916](#) | AF-10-916, [00648](#) | CM-12-648
Debieu O. [00896](#) | CM-05-896
Debili M.Y. [00329](#) | AF-06-329, [00719](#) | AF-09-719, [00330](#) | AF-18-330, [00743](#) | AF-18-743
Debonfils-Lahovary M.L. [00941](#) | CM-05-941
Decher G. [01053](#) | CM-12-1053
Declercq G. [00120](#) | AF-12-120
Decréau R. [00944](#) | KN-12-944
Dedryvere R. [00706](#) | AF-02-706
Defer D. [00430](#) | CM-01-430
Defrance N. [00945](#) | CM-04-945
Defranoux C. [01562](#) | CM-05-1562, [01558](#) | CM-10-1558, [01560](#) | CM-11-1560
Degiovanni A. [00362](#) | KN-05-362
Degorce-Dumas J.R. [01161](#) | CM-01-1161
Degot S. [00951](#) | CM-09-951
Dehmas M. [00204](#) | CM-06-204, [00597](#) | CI-18-597, [00597](#) | CI-18-597
Deillon L. [01493](#) | CM-18-1493
Dejean G. [00382](#) | CM-02-382
Dekeyrel A. [00786](#) | CM-16-786
Dekhil L. [00987](#) | AF-09-987
Del Campo L. [00856](#) | CM-04-856, [00413](#) | CM-16-413
Del Rosal I. [01395](#) | CM-11-1395
Delabrousse E. [00447](#) | AF-09-447
Delacôte C. [01648](#) | KN-04-1648

Delafosse D. [01357](#) | CM-04-1357, [01518](#) | CM-06-1518, [01521](#) | KN-06-1521
 Delagnes D. [01142](#) | CM-15-1142, [00798](#) | CM-17-798
 Delahaye T. [00282](#) | CM-07-282, [00285](#) | KN-11-285
 Delain M. [01448](#) | AF-03-1448
 Delair T. [01130](#) | CM-09-1130
 Delaite C. [00174](#) | CM-16-174
 Delaizir G. [01150](#) | CM-02-1150, [00235](#) | CM-08-235
 Delamézière A. [00934](#) | CM-16-934
 Delaunay T. [00931](#) | CM-07-931
 Delaunay D. [01396](#) | CM-16-1396
 Delaunoy F. [00255](#) | CM-05-255, [00390](#) | CM-05-390, [00604](#) | AF-06-604, [00347](#) | AF-17-347, [00392](#) | CM-18-392
 Delaye J.M. [00662](#) | CM-08-662
 Delbé K. [01115](#) | AF-05-115, [01116](#) | CM-05-1116
 Delcamp A. [01241](#) | CM-05-1241
 Deldicque D. [01306](#) | CI-16-1306
 Delenne J.Y. [00513](#) | CM-07-513, [00713](#) | CM-07-713
 Deletombe E. [00327](#) | CM-07-327, [00328](#) | CM-07-328
 Delette G. [00812](#) | CM-17-812
 Delevoye L. [01395](#) | CM-11-1395
 Delmotte C. [00749](#) | CM-05-749
 Delobelle P. [00391](#) | AF-10-391, [00393](#) | AF-10-393, [00721](#) | CM-10-721
 Deloncle I. [00862](#) | CM-15-862
 Delpeux S. [01386](#) | AF-09-1386, [00589](#) | CM-11-589
 Delvaux M.H. [00420](#) | CM-06-420
 Demadrille R. [00237](#) | KN-02-237
 Demangel C. [00376](#) | CM-05-376
 Dembele K. [01477](#) | CM-12-1477
 Demchenko A. [00217](#) | CM-10-217, [00623](#) | CM-12-623
 Demianenko P. [00388](#) | CM-09-388
 Demilecamps A. [00607](#) | CM-11-607
 Demizieux M.C. [01345](#) | CM-06-1345
 Demoisson F. [00944](#) | KN-12-944
 Demont A. [00769](#) | CM-02-769
 Demoulin A. [01048](#) | AF-04-1048
 Demourgues A. [00908](#) | KN-02-908, [00112](#) | CM-10-112, [00621](#) | CM-10-621
 Denand B. [00597](#) | CI-18-597, [00597](#) | CI-18-597, [00919](#) | AF-18-919
 Denape J. [01115](#) | AF-05-115, [01116](#) | CM-05-1116
 Denat F. [00900](#) | CM-09-900
 Dendievel R. [01194](#) | CM-16-1194
 Deneufchatel M. [01607](#) | CM-09-1607
 Deniard P. [00147](#) | CM-10-147
 Denis S. [00597](#) | CI-18-597, [00597](#) | CI-18-597, [00919](#) | AF-18-919
 Denoirjean A. [01587](#) | CM-05-1587, [01588](#) | CM-05-1588
 Denoirjean P. [01588](#) | CM-05-1588
 Denoual C. [01629](#) | CI-18-1629
 Denoyel R. [01736](#) | AF-02-1736, [00321](#) | CM-11-321, [01246](#) | CM-11-1246, [01625](#) | CM-11-1625
 Denquin A. [01141](#) | CM-19-1141
 Depardieu M. [00077](#) | CM-09-77
 Dépinoy S. [00443](#) | CM-18-443
 Deranlot C. [01779](#) | PL-1779
 Deratani A. [00085](#) | CM-11-85, [00344](#) | CM-11-344, [01285](#) | KN-11-1285, [01334](#) | CM-12-1334
 Derbal W. [00535](#) | AF-01-535
 Deresmes D. [00120](#) | AF-12-120
 Dergal F. [00302](#) | AF-10-302
 Derradji L. [01589](#) | AF-02-1589, [01652](#) | CM-02-1652
 Derycke V. [01689](#) | KN-14-1689
 Désamais N. [00188](#) | CM-06-188
 De-Santis M. [01511](#) | CM-14-1511
 Desaunay T. [01634](#) | AF-02-1634
 Descamps M. [00736](#) | AF-09-736, [00761](#) | AF-09-761
 Descamps C. [01241](#) | CM-05-1241
 Descamps B. [01541](#) | AF-06-1541
 Descarpentries J. [00496](#) | CM-14-496
 Descartes S. [00897](#) | CM-05-897
 Deschamps A. [00097](#) | CM-18-97, [00482](#) | CM-18-482
 Deschamps M. [00420](#) | CM-06-420
 Deschanel X. [00368](#) | AF-02-368
 Deschanvres J.L. [01203](#) | CM-02-1203, [01169](#) | AF-10-1169
 Deschaux Beaume F. [01131](#) | CM-13-1131
 Deschaux-Beaume F.D.B.N. [00930](#) | CM-13-930
 Deschuyteneer D. [00446](#) | CM-05-446
 Désert A. [00699](#) | CM-12-699
 Desfeux R. [00118](#) | CM-10-118, [00124](#) | AF-10-124, [00406](#) | CM-10-406
 Desforges A. [00617](#) | CM-02-617, [00764](#) | AF-14-764
 Desgranges L. [01360](#) | CM-16-1360
 Desgranges C. [01345](#) | CM-06-1345
 Desimone M. [00070](#) | CM-09-70
 Desmaison O. [00794](#) | CM-13-794
 Desmedt A. [01744](#) | AF-11-1744, [01738](#) | AF-15-1738
 Desmoulin J.C. [00909](#) | CM-08-909
 Despau G. [01428](#) | AF-11-1428
 Despetis F. [01389](#) | AF-09-1389, [01364](#) | AF-11-1364
 D'espinoze De Lacaille J.B. [00426](#) | CM-06-426, [00433](#) | AF-16-433
 Desplat O. [00730](#) | AF-17-730
 Desrayaud C. [01102](#) | CM-16-1102, [00452](#) | CM-18-452
 Dessapt R. [00147](#) | CM-10-147
 Dessemond L. [00303](#) | CM-02-303
 Dessolin C. [00817](#) | CM-06-817, [00661](#) | CM-18-661
 Destarac M. [00709](#) | CM-09-709, [00536](#) | CM-12-536
 Destrebecq J.F. [01086](#) | AF-07-1086
 Destribats M. [00077](#) | CM-09-77
 De-Vaulx C. [00785](#) | AF-02-785
 Devautour-Vinot S. [00598](#) | AF-11-598
 Devaux A. [00357](#) | CM-18-357
 Devel M. [01559](#) | AF-10-1559
 Devers T. [01138](#) | CM-04-1138
 Devic T. [00350](#) | CM-11-350, [00598](#) | AF-11-598, [00795](#) | CM-11-795
 Deville S. [01737](#) | CI-09-1737, [00860](#) | CM-11-860
 Devoisselle J.M. [00642](#) | CM-09-642, [00686](#) | AF-09-686, [00869](#) | AF-09-869, [00885](#) | CM-09-885, [00977](#) | CM-09-977
 Devos O. [00793](#) | CM-06-793
 Devreux F. [00387](#) | CM-10-387
 Devys L. [00787](#) | CM-12-787
 Deydier E. [01216](#) | CM-04-1216
 Dez I. [00952](#) | AF-12-952
 Dezellus O. [00878](#) | CM-16-878, [01102](#) | CM-16-1102, [01777](#) | AF-16-1777
 Dhainaut J. [00860](#) | CM-11-860
 Dheilly R.M. [00775](#) | AF-01-775, [00844](#) | CM-01-844
 Dherbecourt J.B. [00635](#) | CM-10-635
 Dhiflaoui H. [00700](#) | AF-09-700
 Di Giacomo L. [00664](#) | CM-04-664
 Di Vona M.L. [00855](#) | CM-02-855
 Diallo B. [01308](#) | CM-08-1308
 Diani J. [00710](#) | CM-07-710
 Diascorn N. [01106](#) | CM-11-1106
 Diat O. [00884](#) | CM-11-884
 Dib E. [00466](#) | AF-11-466
 Dicaprio D. [00941](#) | CM-05-941
 Didi M.A. [01730](#) | AF-03-1730, [01726](#) | AF-11-1726, [01727](#) | AF-11-1727, [01731](#) | AF-11-1731
 Didi A. [01727](#) | AF-11-1727
 Dieudonné P. [01513](#) | KN-11-1513
 Difi S. [01780](#) | AF-02-1780
 Diguët L. [00572](#) | CM-06-572, [00723](#) | CM-06-723
 Diliberto S. [00785](#) | AF-02-785
 Dine S. [00247](#) | AF-18-247
 Dingreville R. [00178](#) | CM-07-178
 Dinia A. [00814](#) | CM-12-814
 Diop L.V.B. [00560](#) | AF-10-560, [00678](#) | AF-10-678
 Diot J.L. [00092](#) | CM-13-92
 Dirras G. [00933](#) | CM-07-933, [01571](#) | KN-07-1571, [01572](#) | CM-07-1572, [01575](#) | AF-07-1575, [01331](#) | CM-18-1331, [01540](#) | AF-18-1540
 Diss P. [00644](#) | CM-07-644
 Djadi A. [00520](#) | AF-09-520, [00521](#) | AF-12-521
 Djaka K.S. [00175](#) | CM-07-175

Djebbi M.A. [00258](#) | AF-20-258
 Djekoun A. [01350](#) | AF-12-1350, [01624](#) | AF-12-1624
 Djellab K. [00975](#) | AF-02-975
 Djemia P. [01512](#) | AF-07-1512
 Djermouni M. [01592](#) | AF-02-1592
 Djessas K. [00791](#) | AF-02-791, [00972](#) | CM-04-972, [00476](#) | KN-12-476
 Djidja D. [00566](#) | AF-18-566
 Djilali Beida M. [01338](#) | CM-07-1338
 Djouadi A. [01648](#) | KN-04-1648
 Djouadi M.A. [00945](#) | CM-04-945, [01505](#) | AF-05-1505
 Djurado E. [00303](#) | CM-02-303
 Dluback B. [01779](#) | PL-1779
 Dobbai A. [00038](#) | AF-06-38
 Dobkowska A. [00161](#) | AF-06-161, [01276](#) | AF-06-1276
 Dobránszky J. [01596](#) | AF-09-1596
 Dokari H. [01292](#) | AF-12-1292
 Dolhem F. [00975](#) | AF-02-975
 Dombrowski M. [00419](#) | CM-16-419
 Domenek S. [01018](#) | CM-01-1018, [01033](#) | AF-01-1033
 Domenichini B. [00815](#) | CM-04-815, [00807](#) | CM-05-807
 Dominique M. [01014](#) | CM-12-1014
 Domurado D. [00385](#) | CM-09-385
 Donatini F. [01174](#) | CM-12-1174
 Doncieux A. [00950](#) | CM-17-950
 Donnadiu B. [00229](#) | CM-02-229, [00342](#) | CM-10-342, [00143](#) | CM-15-143
 Donner C. [00069](#) | AF-04-69
 Donnet C. [00457](#) | CM-14-457
 Dony A. [00905](#) | AF-07-905
 Donzel N. [01535](#) | KN-02-1535
 Dorandeu C. [00869](#) | AF-09-869
 Doremus P. [00460](#) | CM-07-460
 Doriot S. [00204](#) | CM-06-204
 Dornish M. [00927](#) | CM-09-927
 Dossou-Yovo C. [01485](#) | CM-17-1485
 Dosta S. [00780](#) | CM-09-780
 Doualan J.L. [01120](#) | CM-08-1120, [01300](#) | CM-08-1300
 Douard N. [01454](#) | CM-09-1454, [01462](#) | CM-09-1462
 Douard C. [00738](#) | CM-02-738
 Doublet S. [00126](#) | CM-06-126
 Doubtsof L. [00683](#) | AF-12-683, [00687](#) | CM-12-687
 Doucet J. [01234](#) | CM-15-1234
 Doucet L. L. [01718](#) | AF-01-1718
 Doufene D. [01504](#) | AF-20-1504
 Douin J. [00357](#) | CM-18-357
 Doumalin P. [01028](#) | CM-07-1028
 Doyen O. [00151](#) | CM-13-151
 Dragon A. [00828](#) | KN-07-828
 Drahi E. [01562](#) | CM-05-1562
 Drawin S. [00989](#) | AF-17-989, [01141](#) | CM-19-1141
 Drevet R. [00700](#) | AF-09-700
 Drieux P. [00813](#) | CM-16-813
 Drilllet J. [01419](#) | CM-18-1419
 Driz M. [00213](#) | AF-02-213
 Drobek M. [00769](#) | CM-02-769, [00401](#) | CM-11-401, [00409](#) | AF-11-409, [00412](#) | AF-11-412, [00704](#) | CM-11-704, [01428](#) | AF-11-1428
 Drouelle E. [00423](#) | CM-19-423
 Drouet C. [00288](#) | CM-04-288, [00240](#) | CM-09-240, [00323](#) | CM-09-323
 Drouet M. [00838](#) | CM-04-838
 Drouiche N. [01278](#) | AF-02-1278
 Duarte A. [00586](#) | CM-04-586
 Duarte W. [00358](#) | CM-05-358
 Duband M. [00249](#) | CM-13-249
 Dubey M. [01392](#) | CM-06-1392
 Dublanche-Tixier C. [00654](#) | CM-05-654, [00990](#) | AF-05-990
 Dubois R. [00203](#) | CM-10-203, [00256](#) | CM-10-256
 Dubois S. [00857](#) | CM-17-857, [00423](#) | CM-19-423
 Dubois P. [00243](#) | KN-01-243
 Dubois M. [00448](#) | CM-04-448
 Dubois L. [01082](#) | CM-02-1082
 Dubois F. [00558](#) | CM-07-558, [01517](#) | CM-09-1517
 Dubois-Brugger I. [01375](#) | CM-11-1375
 Dubot P. [01326](#) | AF-06-1326
 Duchateau M. [00369](#) | CM-11-369, [00409](#) | AF-11-409, [00704](#) | CM-11-704
 Duchemin H. [00643](#)
 Duchet-Rumeau J. [00352](#) | CM-12-352, [00529](#) | KN-12-529, [00553](#) | AF-12-553, [00559](#) | CM-12-559
 Duclair F. [01082](#) | CM-02-1082
 Duclaux L. [00437](#) | AF-11-437, [00585](#) | AF-11-585, [00589](#) | CM-11-589, [00702](#) | AF-14-702
 Duclere J.R. [01084](#) | CM-08-1084, [01439](#) | AF-08-1439
 Ducouret G. [00870](#) | CM-04-870
 Ducroquet C. [00065](#) | CM-04-65, [00066](#) | CM-04-66, [00067](#) | CM-04-67
 Ducruet V. [01018](#) | CM-01-1018, [01033](#) | AF-01-1033
 Duée N. [00226](#) | CM-12-226
 Duffours L. [01513](#) | KN-11-1513
 Dufour E. [00344](#) | CM-11-344
 Dufour P. [01471](#) | CM-10-1471, [01532](#) | CM-11-1532, [00152](#) | CM-17-152
 Dufrenoy S. [00647](#) | AF-07-647
 Dugne O. [00282](#) | CM-07-282, [01078](#) | CM-11-1078
 Duguay C. [01301](#) | CM-16-1301
 Duguet T. [01515](#) | CM-04-1515, [01543](#) | CM-10-1543, [00222](#) | CM-16-222
 Duguet E. [00954](#) | CM-09-954, [00997](#) | CM-09-997, [00525](#) | KN-12-525, [00699](#) | CM-12-699
 Duhamel C. [00129](#) | CM-06-129
 Duigou O. [01678](#) | CM-14-1678
 Dujardin N. [00834](#) | CM-01-834
 Dujardin E. [01466](#) | CM-14-1466
 Duluard S. [01156](#) | CM-05-1156
 Dumas V. [00714](#) | CM-09-714
 Dumas J.C. [00714](#) | CM-09-714
 Dumont M. [00632](#) | CM-15-632, [00671](#) | AF-18-671, [01419](#) | CM-18-1419
 Dunand M. [01244](#) | CM-18-1244
 Dunstetter F. [01031](#) | AF-01-1031, [00578](#) | AF-16-578
 Dupain J.L. [00167](#) | CM-06-167
 Dupas C. [00047](#) | KN-15-47
 Dupé F. [00899](#) | CM-19-899
 Dupin J.C. [01332](#) | KN-02-1332
 Duployer B. [01565](#) | CM-09-1565
 Dupont M. [01612](#) | AF-02-1612
 Dupont C. [00790](#) | AF-04-790, [00815](#) | CM-04-815, [00807](#) | CM-05-807
 Dupont O. [00065](#) | CM-04-65, [00066](#) | CM-04-66, [00067](#) | CM-04-67
 Dupré N. [00706](#) | AF-02-706
 Dupré J.C. [01028](#) | CM-07-1028
 Dupuis O. [00420](#) | CM-06-420
 Dupuis S. [00152](#) | CM-17-152
 Dupuis V. [01677](#) | CM-12-1677
 Dupuy D. [01193](#) | CM-16-1193
 Duquesne L. [00734](#) | CM-16-734
 Durand E. [00621](#) | CM-10-621
 Durand A. [01618](#) | CM-09-1618, [01626](#) | AF-09-1626
 Durand V. [00409](#) | AF-11-409, [00704](#) | CM-11-704
 Durand O. [01188](#) | CM-02-1188
 Durand J.O. [00395](#) | CM-09-395, [00583](#) | CM-09-583, [01258](#) | CM-09-1258
 Durand J. [00128](#) | CM-11-128
 Durand M. [00561](#) | CM-09-561
 Durand L. [01069](#) | CM-17-1069
 Durand-Panteix O. [00982](#) | CM-05-982, [00990](#) | AF-05-990
 Duret-Thual C. [00636](#) | CM-06-636, [01518](#) | CM-06-1518
 Duretz K. [01118](#) | AF-16-1118, [01137](#) | AF-18-1137
 Duriatti D. [00371](#) | AF-01-371, [00876](#) | CM-01-876
 Durimel A. [00183](#) | AF-11-183
 Durinck J. [01066](#) | CM-05-1066
 Durut F. [00111](#) | AF-11-111
 Dussarat C. [01481](#) | CM-05-1481
 Dussaut F. [00723](#) | CM-06-723
 Dussauze M. [00909](#) | CM-08-909, [01121](#) | CM-08-1121

Dutreilh-Colas M. [01084](#) | CM-08-1084
Duval H. [00100](#) | CM-06-100
Duveau D. [00932](#) | CM-02-932
Duverger E. [00447](#) | AF-09-447

E

Ea K. [01165](#) | CM-09-1165
Eastoe J. [00754](#) | CM-04-754
Ecault R. [00261](#) | CM-01-261
Echalier C. [01604](#) | CM-09-1604
Echegut P. [00856](#) | CM-04-856, [00413](#) | CM-16-413, [01215](#) | CM-16-1215
Echegut R. [00413](#) | CM-16-413
Eck J. [00935](#) | CM-05-935, [00864](#) | CM-15-864
Edström K. [01221](#) | CM-02-1221, [01780](#) | AF-02-1780
Egunov A. [01079](#) | CM-11-1079
Eichhorn M. [00635](#) | CM-10-635
Einchenberger L. [01254](#) | CM-10-1254
El Abbas A.B. [01298](#) | AF-12-1298
El Adraa K. [01076](#) | AF-12-1076
El Ganaoui M. [01151](#) | AF-02-1151
El Gazzani S. [00915](#) | CM-19-915
El Hajji M. [00309](#) | AF-12-309, [00582](#) | AF-12-582
El Hanbali I. [00061](#) | CM-11-61
El Hassan N. [01510](#) | AF-02-1510
El Hennani A. [00594](#) | AF-07-594
El Ibrahim B. [01231](#) | CM-06-1231
El Issami S. [01231](#) | CM-06-1231
El Jaouhari A. [01247](#) | CM-06-1247
El Jazouli A. [01577](#) | AF-08-1577, [01579](#) | AF-09-1579
El Kousseifi M. [01050](#) | CM-05-1050
El Mai S. [00691](#) | CM-07-691
El Maiss J. [00754](#) | CM-04-754
El Maniani M. [01400](#)
El Maniania M. [01704](#) | AF-18-1704
El May M. [00793](#) | CM-06-793
El Moudane M. [01706](#) | AF-08-1706, [01400](#), [01704](#) | AF-18-1704
El Mountassir M. [01574](#) | CM-06-1574, [01569](#) | CM-13-1569
El Mourabit S. [00239](#) | CM-11-239
El Roz M. [01475](#) | CM-11-1475
El Sabahy J. [00612](#) | CM-11-612
El Younsi I. [00141](#) | CM-10-141
El Youssoufi M.S. [00127](#) | CM-07-127
Elhajji M. [01640](#) | AF-10-1640
Elhammoudi N. [00596](#) | AF-11-596, [01546](#) | AF-11-1546
Elissalde C. [00984](#) | CM-10-984, [01052](#) | CM-12-1052, [01133](#) | CM-17-1133, [01523](#) | CM-17-1523
Elkihel B. [00255](#) | CM-05-255
Elmay W. [00211](#) | CM-09-211
Elodie R. [01078](#) | CM-11-1078
El-Sabahy J. [00481](#) | CM-12-481
Emile P. [00625](#) | CM-07-625
Emilie M. [00209](#) | CM-11-209
Emin C. [00325](#) | CM-11-325
Emmanuel C. [00123](#) | CM-05-123
Emoke A. [01560](#) | CM-11-1560
Engerand P. [00786](#) | CM-16-786
Epherre J.F. [00734](#) | CM-16-734
Epherre R. [00525](#) | KN-12-525, [01133](#) | CM-17-1133, [01523](#) | CM-17-1523
Epicier T. [01050](#) | CM-05-1050
Ercolano G. [01537](#) | CM-02-1537
Eric T. [00123](#) | CM-05-123
Erre D. [00542](#) | CM-01-542
Ersen O. [01566](#) | AF-02-1566, [01435](#) | CM-11-1435, [01167](#) | CM-12-1167, [01477](#) | CM-12-1477, [01003](#) | CM-14-1003, [01422](#) | CM-14-1422
Escalier R. [00515](#) | CM-08-515
Escoffier W. [01538](#) | CM-14-1538
Escoubas L. [01558](#) | CM-10-1558
Eshraghi N. [01520](#) | CM-02-1520
Esin V. [00597](#) | CI-18-597, [00597](#) | CI-18-597

Espargilliere H. [00856](#) | CM-04-856
Essaqui A. [00194](#) | AF-06-194
Estevez R. [00316](#) | CM-05-316, [00097](#) | CM-18-97
Estournes C. [01069](#) | CM-17-1069
Estournès C. [00984](#) | CM-10-984, [00467](#) | AF-17-467, [00798](#) | CM-17-798, [01133](#) | CM-17-1133, [01264](#) | AF-17-1264, [01523](#) | CM-17-1523
Estrade E. [00698](#) | CM-07-698
Esvan J. [01515](#) | CM-04-1515, [00222](#) | CM-16-222
Etchart-Salas R. [00899](#) | CM-19-899
Etchegoyen G. [00982](#) | CM-05-982, [00990](#) | AF-05-990
Etchepare P.L. [01074](#) | CM-04-1074, [01057](#) | CM-05-1057
Eterradosi O. [00370](#) | CM-04-370, [01303](#) | KN-04-1303
Etiemble A. [00543](#) | AF-02-543
Etienne P. [00587](#) | AF-10-587
Etienne-Calas S. [00607](#) | CM-11-607
Eucat G. [01517](#) | CM-09-1517
Eustache E. [00738](#) | CM-02-738
Eva K. [00405](#) | CM-14-405
Even J. [01188](#) | CM-02-1188
Evstratov A. [00921](#) | AF-02-921, [01238](#) | CM-11-1238
Ewels C. [01099](#) | CM-14-1099
Exbrayat L. [01004](#) | CM-06-1004
Eypert C. [00037](#) | AF-10-37
Ezahri M. [01406](#) | AF-10-1406, [01649](#) | AF-10-1649, [01093](#) | AF-12-1093
Ezzeddine Z. [00215](#) | AF-12-215

F

Fabas A. [00126](#) | CM-06-126
Fabre A. [00773](#) | CM-02-773
Fabre Des Essarts A. [00905](#) | AF-07-905
Fabregue D. [00039](#) | CM-07-39, [00212](#) | CM-11-212
Fabrègue D. [01047](#) | CM-18-1047
Fabry P. [00350](#) | CM-11-350
Faci A. [01747](#) | AF-08-1747
Faguet J. [00481](#) | CM-12-481
Fahsi K. [00975](#) | AF-02-975
Faivre A. [01755](#) | CI-08-1755
Faivre F. [01508](#) | AF-09-1508
Fajfrowski M. [01267](#) | CM-07-1267
Fajula F. [00609](#) | CM-11-609, [01749](#) | CI-11-1749
Fakhry A. [00648](#) | CM-12-648
Fall M.D. [00505](#) | CM-10-505
Fallet A. [00399](#) | CM-06-399
Fan Z. [01489](#) | CM-07-1489
Fantozzi G. [00227](#) | AF-07-227, [00230](#) | CM-16-230, [00727](#) | CM-16-727, [01527](#) | AF-16-1527, [00098](#) | CM-17-98, [00735](#) | CM-17-735, [01117](#) | CM-17-1117
Faraoun I.H. [00546](#) | AF-02-546, [00544](#) | AF-10-544, [00550](#) | AF-10-550
Farbos B. [01310](#) | CM-14-1310, [01378](#) | KN-14-1378
Farcy A. [01481](#) | CM-05-1481
Fares H. [00962](#) | CM-01-962
Fargin E. [01121](#) | CM-08-1121
Farhaoui A. [00123](#) | CM-05-123
Farhat S. [01132](#) | CM-17-1132
Farizon F. [01473](#) | AF-09-1473, [01474](#) | AF-09-1474
Farrusseng D. [00592](#) | CM-11-592
Fasla A. [01311](#) | AF-11-1311, [01312](#) | AF-20-1312, [01313](#) | AF-20-1313
Fassier M. [00065](#) | CM-04-65, [00066](#) | CM-04-66, [00067](#) | CM-04-67
Fatima S. [01407](#) | AF-12-1407
Fatmi M. [01762](#)
Fatnassi M. [01552](#) | CM-09-1552
Fattahi M. [01491](#) | AF-13-1491
Fauchard M. [00673](#) | CM-14-673
Faucheu J. [01357](#) | CM-04-1357
Faur C. [00675](#) | CM-03-675, [01497](#) | CM-03-1497, [01740](#) | AF-03-1740
Faure J. [00700](#) | AF-09-700

Faure T. [00690](#) | CM-06-690
 Faure P. [00185](#) | CM-01-185
 Faurie D. [01506](#) | CM-07-1506, [01512](#) | AF-07-1512, [01509](#) | CM-10-1509
 Fautrat S. [00274](#) | CM-13-274
 Fautrelle Y. [00171](#) | CM-15-171
 Favennec C. [01548](#) | KN-06-1548
 Favergeon J. [01345](#) | CM-06-1345
 Favergeon L. [00624](#) | AF-02-624
 Favier V. [00102](#) | CM-04-102, [01044](#) | CM-07-1044
 Favier D. [00403](#) | KN-07-403, [00407](#) | AF-07-407
 Favier F. [00210](#) | CM-02-210, [01210](#) | AF-02-1210
 Favre J. [00354](#) | CM-07-354
 Fayard B. [01234](#) | CM-15-1234
 Faydi Y. [00074](#) | AF-02-74
 Faye D. [01425](#) | CM-16-1425
 Fayon F. [01308](#) | CM-08-1308, [00920](#) | CM-17-920
 Feaugas X. [00774](#) | CM-05-774, [00188](#) | CM-06-188, [00820](#) | CM-06-820, [01042](#) | CM-06-1042, [01049](#) | KN-06-1049
 Feder M. [01444](#) | CM-04-1444
 Fédérighi M. [00753](#) | AF-01-753, [00757](#) | CM-01-757
 Fediuk W. [00927](#) | CM-09-927
 Fehse M. [00143](#) | CM-15-143
 Fekih Z. [01646](#) | AF-11-1646
 Felder D. [01020](#) | CM-09-1020
 Fellah A. [00532](#) | AF-06-532
 Fellah M. [00569](#) | AF-05-569, [01172](#) | AF-09-1172, [01447](#) | AF-09-1447
 Fenart M. [00140](#) | KN-06-140
 Ferguen N. [00203](#) | CM-10-203, [00256](#) | CM-10-256
 Ferji K. [01502](#) | AF-09-1502
 Fernand D. [00177](#) | CM-02-177, [00300](#) | CM-11-300
 Fernandes Nassar S. [01033](#) | AF-01-1033
 Fernandez-Pacheco R. [01420](#) | AF-14-1420
 Ferrahi M.I. [00556](#) | AF-10-556
 Ferrand J. [00732](#) | CM-10-732
 Ferrari A. [00365](#) | CM-13-365
 Ferrato M. [01115](#) | AF-05-115, [01116](#) | CM-05-1116
 Ferraz Guimaraes V. [01486](#) | CM-10-1486
 Ferreira R. [00342](#) | CM-10-342
 Ferreira M. [00332](#) | CM-01-332
 Ferreira R.A.S. [01461](#) | AF-02-1461
 Ferreira P. [00200](#) | KN-11-200
 Ferri A. [00118](#) | CM-10-118, [00120](#) | AF-12-120
 Ferrier C. [00333](#) | CM-04-333
 Ferry O. [01519](#) | AF-10-1519
 Fert A. [01779](#) | PL-1779, [01779](#) | PL-1779
 Feugeas F. [00384](#) | CM-01-384, [00570](#) | KN-01-00570, [00638](#) | AF-01-638, [00867](#) | CM-01-867, [00273](#) | CM-06-273, [00571](#) | AF-09-571
 Feuillet E. [00092](#) | CM-13-92
 Feulvarch E. [00109](#) | CI-17-109
 Fichet O. [01494](#) | CM-02-1494, [01606](#) | KN-02-1606, [01607](#) | CM-09-1607
 Figarol A. [00850](#) | AF-09-850
 Fils M. [01226](#) | CM-05-1226
 Finel A. [01427](#) | CM-18-1427, [01597](#) | CM-18-1597
 Finiels A. [00609](#) | CM-11-609
 Finot E. [00601](#) | CM-07-601
 Florido T. [01227](#) | AF-10-1227
 Fiorio B. [01651](#) | AF-07-1651, [01658](#) | AF-20-1658, [01671](#) | AF-20-1671
 Fioux P. [00659](#) | CM-14-659
 Fischer H.E. [01380](#) | CM-08-1380, [01310](#) | CM-14-1310, [01378](#) | KN-14-1378
 Fisher H.E. [01224](#) | CI-16-1224
 Fitoussi J. [00697](#) | CM-16-697
 Fizi Y. [01584](#) | AF-05-1584
 Flahaut E. [01590](#) | CM-04-1590, [00683](#) | AF-12-683, [01582](#) | CM-14-1582
 Flanagan D. [00063](#) | AF-12-63
 Flandin L. [01409](#) | AF-10-1409, [01440](#) | CM-10-1440, [01495](#) | CM-10-1495, [01557](#) | CM-12-1557
 Flaud V. [00222](#) | CM-16-222
 Fleurentin A. [01302](#) | CM-18-1302
 Fleury B. [00527](#) | CM-12-527, [00787](#) | CM-12-787
 Floquet P. [01321](#) | CM-06-1321
 Florea I. [01354](#) | CM-02-1354, [01566](#) | AF-02-1566, [01296](#) | AF-14-1296, [01422](#) | CM-14-1422
 Florijn B. [00306](#) | CM-10-306
 Flouriot S. [00601](#) | CM-07-601
 Fois M. [00834](#) | CM-01-834, [00883](#) | CM-02-883
 Folea M. [00397](#) | AF-18-397
 Fond C. [00384](#) | CM-01-384, [00273](#) | CM-06-273
 Fondard J. [01147](#) | CM-02-1147
 Fontaine O. [00728](#) | AF-02-728
 Fontana S. [00617](#) | CM-02-617, [00760](#) | AF-14-760, [00764](#) | AF-14-764
 Forano C. [01246](#) | CM-11-1246
 Foray G. [00458](#) | CM-10-458
 Forero L. [01618](#) | CM-09-1618, [01626](#) | AF-09-1626
 Forest S. [00172](#) | CM-07-172, [00601](#) | CM-07-601, [01570](#) | CM-18-1570
 Forest V. [00850](#) | AF-09-850, [01773](#) | CI-09-1773
 Forestier C. [00985](#) | AF-02-985
 Foret M. [01061](#) | CM-08-1061
 Foret C. [01029](#) | CM-06-1029
 Fori B. [00526](#) | CM-05-526, [00941](#) | CM-05-941, [01156](#) | CM-05-1156
 Forot C. [00188](#) | CM-06-188
 Fortuna F. [00339](#) | AF-15-339
 Fossard F. [01688](#) | CM-14-1688
 Fouassier J.P. [00540](#) | AF-12-540
 Foucaud S. [01317](#) | AF-16-1317, [01394](#) | CM-17-1394
 Foucault M. [00102](#) | CM-04-102
 Foucher F. [01197](#) | CM-16-1197
 Foulc M.P. [00927](#) | CM-09-927
 Foulletier J. [01387](#) | CM-16-1387, [01561](#) | CM-16-1561
 Fouquet P. [01738](#) | AF-15-1738
 Fourcade S. [01147](#) | CM-02-1147
 Fourment L. [00639](#) | CM-13-639
 Fourmentin A. [00254](#) | CM-04-254
 Fourmentin M. [00185](#) | CM-01-185
 Fourmentin S. [01124](#) | CM-11-1124
 Fournier M. [00453](#) | CM-08-453
 Fournier B. [00343](#) | CI-18-343
 Fournier T. [00456](#) | AF-12-456
 Fournier L. [01541](#) | AF-06-1541
 Foy E. [01217](#) | CM-02-1217, [00140](#) | KN-06-140
 Fraczkiewicz A. [00452](#) | CM-18-452, [00853](#) | CM-18-853, [00959](#) | CM-18-959, [01470](#) | AF-18-1470
 Fragneto G. [01593](#) | KN-15-1593
 Fraisse B. [00229](#) | CM-02-229, [00143](#) | CM-15-143
 Franciosi P. [01417](#) | CM-07-1417, [00280](#) | CM-18-280, [00554](#) | CM-18-554
 Franco T. [01147](#) | CM-02-1147
 Francois M. [00629](#) | CM-18-629
 François M. [01201](#) | CI-16-1201
 François C. [00768](#) | AF-14-768
 François O. [01448](#) | AF-03-1448
 Franczak A. [00942](#) | AF-10-942
 Frateur I. [01318](#) | CM-06-1318
 Fratzi P. [00842](#) | AF-12-842
 Frayret J. [00998](#) | CM-05-998
 Frayssinet E. [00945](#) | CM-04-945
 Frédéric B. [01117](#) | CM-17-1117
 Fregonese M. [00572](#) | CM-06-572, [00636](#) | CM-06-636
 Freitas V.T. [01461](#) | AF-02-1461
 Fremy M.A. [01237](#) | CM-12-1237
 Fressengeas C. [00175](#) | CM-07-175, [00162](#) | CM-18-162, [00449](#) | CI-18-449
 Frety N. [00063](#) | AF-12-63
 Fréty N. [00069](#) | AF-04-69
 Freund J.N. [00173](#) | CI-09-173
 Frick B. [00895](#) | CM-11-895
 Fricoteaux F. [00542](#) | CM-01-542
 Frich B. [00463](#) | CM-04-463
 Frizon F. [00471](#) | CM-08-471, [00475](#) | AF-11-475, [00746](#) | AF-

11-746, [01333](#) | CM-11-1333
Froment K. [01180](#) | CI-16-1180
Fruchart D. [00721](#) | CM-10-721
Fruchart O. [00263](#) | CM-10-263
Frugier P. [00424](#) | AF-08-424, [00453](#) | CM-08-453
Fu L. [00407](#) | AF-07-407
Fu L.S. [01461](#) | AF-02-1461
Fukunishi M. [00969](#) | CM-02-969
Fullenwarth J. [00229](#) | CM-02-229, [00143](#) | CM-15-143
Furtado J. [00959](#) | CM-18-959
Fusco C. [00146](#) | CM-07-146
Fuzet P. [00576](#) | CI-16-576

G

Gabard T. [00496](#) | CM-14-496
Gabard M. [01387](#) | CM-16-1387
Gabet C. [01653](#) | CM-19-1653
Gaboardi M. [00099](#) | CM-14-99
Gabrielle B. [00055](#) | AF-12-55
Gacoin T. [00387](#) | CM-10-387, [00839](#) | CM-10-839, [01159](#) | CM-10-1159, [00527](#) | CM-12-527, [00787](#) | CM-12-787, [00849](#) | CM-12-849, [01160](#) | CM-12-1160
Gadaud P. [00359](#) | CM-10-359, [00498](#) | AF-10-498
Gadiou R. [01282](#) | KN-02-1282, [00183](#) | AF-11-183
Gadri K. [01019](#) | AF-01-1019
Gaffet E. [00925](#) | AF-17-925
Gafour M.H. [01335](#) | AF-11-1335
Gaillard P. [00456](#) | AF-12-456
Gaillard M. [00965](#) | AF-04-965, [00405](#) | CM-14-405, [01043](#) | CM-16-1043
Galarneau A. [00907](#) | CM-11-907, [01556](#) | CM-11-1556
Galet L. [01516](#) | AF-17-1516
Galibert A.M. [01590](#) | CM-04-1590
Galle P. [01501](#) | AF-16-1501
Gallé C. [01723](#) | CM-15-1723
Gallerneau F. [01212](#) | CM-19-1212
Gallud A. [00395](#) | CM-09-395, [00583](#) | CM-09-583, [01258](#) | CM-09-1258
Galopin N. [00955](#) | CM-10-955
Galpin B. [00914](#) | AF-07-914
Galtayries A. [01318](#) | CM-06-1318
Galy J. [00254](#) | CM-04-254, [01635](#) | CM-12-1635, [01595](#) | CM-13-1595
Gamboa A. [01310](#) | CM-14-1310
Gandin C.A. [00639](#) | CM-13-639, [00794](#) | CM-13-794
Ganiyu S. [00200](#) | KN-11-200
Garaga M.N. [01328](#) | CM-11-1328
Garay H. [00651](#) | CM-04-651
Garban R. [01238](#) | CM-11-1238
Garbuio L. [00955](#) | CM-10-955
Garcia M. [00395](#) | CM-09-395, [00583](#) | CM-09-583, [01258](#) | CM-09-1258
Garcia J. [00220](#) | CM-05-220, [01154](#) | CM-05-1154
Garcia A. [00839](#) | CM-10-839
Garcia V. [01779](#) | PL-1779
Garcia P. [01373](#) | CM-16-1373
Garcia-Diaz E. [00068](#) | CM-01-68, [00169](#) | CM-01-169
Garden J.L. [01434](#) | CM-16-1434
Gardiola B. [00878](#) | CM-16-878, [01102](#) | CM-16-1102
Garnier V. [00098](#) | CM-17-98, [00735](#) | CM-17-735
Garnier J. [01576](#) | AF-18-1576
Garnier S. [00722](#) | CM-03-722, [00274](#) | CM-13-274
Garrabos Y. [01300](#) | CM-08-1300
Garraud A. [01208](#) | AF-10-1208
Garrelie F. [00270](#) | CM-04-270, [00457](#) | CM-14-457
Garric X. [01604](#) | CM-09-1604
Gary-Bobo M. [00395](#) | CM-09-395, [00583](#) | CM-09-583, [01258](#) | CM-09-1258
Gasnier J.B. [00411](#) | CM-07-411
Gaspard S. [00183](#) | AF-11-183
Gasperini M. [01457](#) | AF-18-1457
Gaspérini M. [00827](#) | CM-07-827, [01417](#) | CM-07-1417
Gassara S. [00085](#) | CM-11-85, [00344](#) | CM-11-344

Gastaud S. [00968](#) | CM-06-958
Gastebois S. [00639](#) | CM-13-639
Gaston J.P. [00037](#) | AF-10-37
Gaubicher J. [01082](#) | CM-02-1082, [01087](#) | CM-02-1087
Gaubil M. [00413](#) | CM-16-413
Gaudefroy V. [00905](#) | AF-07-905
Gaudin E. [00739](#) | CM-10-739
Gaudon M. [00112](#) | CM-10-112
Gaumont A.C. [01030](#) | AF-12-1030
Gausse C. [00418](#) | CM-03-418
Gauthier L. [01582](#) | CM-14-1582
Gauthier C. [00403](#) | KN-07-403, [00407](#) | AF-07-407, [01376](#) | CM-07-1376
Gauthier-Brunet V. [00857](#) | CM-17-857, [00423](#) | CM-19-423
Gautier D. [01333](#) | CM-11-1333
Gautier T. [01083](#) | CM-09-1083, [01080](#) | KN-12-1080
Gautier-Luneau I. [01486](#) | CM-10-1486, [01434](#) | CM-16-1434
Gautrot S. [00633](#) | AF-15-633
Gauvin R. [01395](#) | CM-11-1395
Gavarrí J.R. [01227](#) | AF-10-1227, [01406](#) | AF-10-1406, [01640](#) | AF-10-1640, [01649](#) | AF-10-1649, [01093](#) | AF-12-1093
Gaveau P. [00466](#) | AF-11-466
Gaye M. [00485](#) | AF-04-485
Gazal Y. [00654](#) | CM-05-654
Gazeau C. [01156](#) | CM-05-1156
Gazeau F. [01003](#) | CM-14-1003
Geandier G. [01506](#) | CM-07-1506, [00597](#) | CI-18-597, [00597](#) | CI-18-597
Gédéon A. [00679](#) | AF-11-679
Geffroy P.M. [00084](#) | CI-17-84
Gehring F. [01273](#) | CM-07-1273
Geissler A. [00463](#) | CM-04-463
Gelet J.L. [00428](#) | CM-11-428, [01194](#) | CM-16-1194
Gelsomino M. [00370](#) | CM-04-370
Geneste A. [00795](#) | CM-11-795
Genève D. [01367](#) | AF-04-1367, [01368](#) | CM-04-1368
Genix A.C. [01010](#) | CM-04-1010, [00904](#) | CM-07-904, [00176](#) | CM-12-176, [00047](#) | KN-15-47
George M. [00904](#) | CM-07-904
Georgelin T. [01469](#) | CM-04-1469, [01076](#) | AF-12-1076
Georges M. [01149](#) | CM-17-1149
Gerard J.F. [00529](#) | KN-12-529, [00553](#) | AF-12-553, [00559](#) | CM-12-559, [01635](#) | CM-12-1635
Gerard J. [00535](#) | AF-01-535, [00696](#) | CM-01-696
Gérard J.F. [01125](#) | CM-02-1125, [00254](#) | CM-04-254, [00351](#) | CM-10-351
Gérard L. V. [00768](#) | AF-14-768
Gerardin C. [00486](#) | CM-11-486
Gerardin C. [00709](#) | CM-09-709, [00977](#) | CM-09-977, [00712](#) | CM-11-712, [00536](#) | CM-12-536, [00771](#) | KN-12-771
Gerber O. [00322](#) | CM-02-322, [00898](#) | CM-02-898, [00913](#) | AF-17-913
Gérente C. [01075](#) | AF-11-1075
Gergianakis I. [01226](#) | CM-05-1226, [01229](#) | CM-05-1229
Géringer J. [01473](#) | AF-09-1473, [01474](#) | AF-09-1474
Germain C. [01310](#) | CM-14-1310, [01378](#) | KN-14-1378
Germaneau A. [01028](#) | CM-07-1028
Gervais C. [01380](#) | CM-08-1380, [00547](#) | CM-09-547, [00374](#) | CM-12-374, [00986](#) | CM-12-986, [01224](#) | CI-16-1224
Gervais M. [00568](#) | CM-01-568
Gete E. [00397](#) | AF-18-397
Ghamouss F. [00577](#) | CM-02-577
Ghanbaja J. [00567](#) | CM-12-567
Gharbi T. [00432](#) | CM-09-432, [00447](#) | AF-09-447, [00470](#) | AF-14-470
Gheris A. [00305](#) | CM-06-305
Ghetta V. [01561](#) | CM-16-1561
Ghezini R. [00519](#) | AF-11-519
Ghibaud O. [00955](#) | CM-10-955
Ghidossi T. [01123](#) | KN-07-1123
Ghilardi S. [01240](#) | AF-12-1240
Ghimbeu C. [01079](#) | CM-11-1079
Ghoubay D. [00574](#) | CM-09-574
Ghribi N. [01084](#) | CM-08-1084, [01439](#) | AF-08-1439

Giacometti G. [01420](#) | AF-14-1420, [01139](#) | CI-16-1139, [00671](#) | AF-18-671
 Giacomini Schardosim M. [01128](#) | CM-09-1128
 Giancola S. [01612](#) | AF-02-1612
 Giani A. [00796](#) | AF-02-796, [01208](#) | AF-10-1208
 Giboire I. [00424](#) | AF-08-424, [01308](#) | CM-08-1308
 Gibot P. [00692](#) | CM-10-692, [00659](#) | CM-14-659
 Gielesen W. [01120](#) | CM-08-1120
 Giffard K. [00941](#) | CM-05-941
 Gilbert R. [00547](#) | CM-09-547
 Gillard A. [00768](#) | AF-14-768, [00786](#) | CM-16-786
 Gillibert J. [00879](#) | AF-07-879
 Gilormini P. [00710](#) | CM-07-710
 Gin S. [00453](#) | CM-08-453
 Giorgi M.L. [01204](#) | CM-06-1204
 Girard H. [01582](#) | CM-14-1582
 Giraudet M. [00815](#) | CM-04-815
 Giraudet A. [00680](#) | CM-18-680
 Girleanu M. [01435](#) | CM-11-1435
 Girod Fullana S. [01552](#) | CM-09-1552, [01565](#) | CM-09-1565
 Girod-Fullana S. [01143](#) | CM-09-1143
 Girtan M. [00191](#) | CM-10-191
 Gitzhofer F. [01508](#) | AF-09-1508
 Giudicelli E. [01450](#) | CM-10-1450
 Giudici M.T. [01282](#) | KN-02-1282
 Giulieri F. [01391](#) | CM-04-1391
 Giusti G. [01468](#) | AF-02-1468
 Gjersoe Brouzes H. [01621](#) | CM-06-1621
 Glandut N. [00465](#) | CM-11-465
 Glenat H. [00960](#) | CM-14-960
 Gloaguen V. [01687](#) | CM-01-1687
 Glomot A. [01687](#) | CM-01-1687
 Gloriant T. [00211](#) | CM-09-211, [00272](#) | CM-09-272, [00232](#) | CM-15-232, [00189](#) | CM-18-189, [00201](#) | CM-18-201, [00417](#) | CM-18-417, [01140](#) | CI-18-1140
 Glorieux B. [01577](#) | AF-08-1577
 Gning P.B. [01108](#) | CM-01-1108
 Godard A. [00635](#) | CM-10-635
 Godart C. [01150](#) | CM-02-1150
 Godin N. [00572](#) | CM-06-572, [00230](#) | CM-16-230, [00727](#) | CM-16-727
 Godon N. [00516](#) | CM-08-516
 Goettman F. [00239](#) | CM-11-239
 Goetz V. [00512](#) | CM-02-512, [01433](#) | KN-02-1433, [00476](#) | KN-12-476
 Goeriot D. [01491](#) | AF-13-1491, [00605](#) | CM-17-605, [00672](#) | AF-17-672, [00756](#) | AF-17-756, [00992](#) | CI-17-992
 Goglio G. [00954](#) | CM-09-954, [00621](#) | CM-10-621, [00525](#) | KN-12-525, [01133](#) | CM-17-1133
 Gohier A. [00917](#) | CM-02-917, [00928](#) | AF-02-928, [01354](#) | CM-02-1354, [01566](#) | AF-02-1566
 Goiran M. [01538](#) | CM-14-1538
 Gomes Rodrigues D. [01497](#) | CM-03-1497
 Gomez E. [00055](#) | AF-12-55
 Gomina M. [01304](#) | CM-01-1304
 Gommez F. [00075](#) | CM-13-75
 Gonçalves A.P. [01150](#) | CM-02-1150
 Gonnier C. [01484](#) | CM-15-1484
 Gonon M. [00446](#) | CM-05-446, [00414](#) | CM-07-414
 Gonzalez N. [00685](#) | CM-09-685
 Gonzalez P. [01279](#) | KN-11-1279
 Gonze E. [00585](#) | AF-11-585
 Gordin D. [00272](#) | CM-09-272
 Gorny C. [00103](#) | AF-17-103
 Gorondy Novak S. [00298](#) | AF-16-298, [00301](#) | CM-16-301
 Gorse-Pomonti D. [00578](#) | AF-16-578
 Gorsse S. [00739](#) | CM-10-739, [01316](#) | CM-18-1316
 Goubard N. [01210](#) | AF-02-1210
 Goubault L. [01181](#) | CM-02-1181
 Goudeau P. [01506](#) | CM-07-1506, [01512](#) | AF-07-1512
 Gougeon M. [00991](#) | AF-10-991
 Gouget G. [01014](#) | CM-12-1014
 Goujon C. [01520](#) | CM-02-1520, [00889](#) | CM-10-889, [01434](#) | CM-16-1434
 Goullet A. [00191](#) | CM-10-191
 Goullieux A. [00775](#) | AF-01-775
 Goumache S. [00936](#) | CM-18-936
 Goune M. [00312](#) | CM-05-312
 Gouné M. [01158](#) | CM-18-1158, [01352](#) | AF-18-1352
 Gourari D. [01696](#) | CM-14-1696
 Gouraud F. [00866](#) | CM-16-866
 Gourdet S. [00878](#) | CM-16-878, [01102](#) | CM-16-1102, [01777](#) | AF-16-1777
 Gourdo L. [00003](#) | AF-02-3
 Gouré-Doubi H. [01687](#) | CM-01-1687
 Gourgues-Lorenzon A.F. [00443](#) | CM-18-443
 Goutev N. [00862](#) | CM-15-862
 Goutier S. [00576](#) | CI-16-576
 Gouton L. [00102](#) | CM-04-102
 Gouze B. [00884](#) | CM-11-884
 Govin A. [00444](#) | AF-01-444, [00451](#) | AF-01-451
 Gracia J. [01104](#) | CM-16-1104
 Graffion J. [01288](#) | CM-09-1288
 Graïria A. [00569](#) | AF-05-569
 Grande D. [01293](#) | CM-09-1293, [00441](#) | CM-11-441, [01269](#) | KN-11-1269, [01277](#) | CM-12-1277
 Grandidier J.C. [01586](#) | CM-07-1586
 Grandjean A. [00239](#) | CM-11-239, [00369](#) | CM-11-369, [00907](#) | CM-11-907, [00881](#) | CM-14-881
 Graneix J. [00779](#) | CM-13-779
 Grannerat F. [00943](#) | CM-15-943
 Gras P. [01165](#) | CM-09-1165
 Gratias D. [01781](#) | PL-1781, [01467](#) | CM-18-1467
 Greenwood P. [00803](#) | AF-05-803
 Gremillard L. [00182](#) | CM-07-182, [00250](#) | CM-09-250, [01130](#) | CM-09-1130
 Gressier M. [00586](#) | CM-04-586, [01154](#) | CM-05-1154, [01156](#) | CM-05-1156, [00080](#) | CM-12-80
 Gressier S. [01679](#) | CM-05-1679
 Grevey D. [00249](#) | CM-13-249
 Gridi-Bennadji F. [01240](#) | AF-12-1240
 Gril J. [00503](#) | CM-01-503
 Grilhé J. [01066](#) | CM-05-1066
 Grim G. [01744](#) | AF-11-1744
 Grimau M. [00834](#) | CM-01-834
 Grishin A. [00921](#) | AF-02-921
 Grisolia C. [00247](#) | AF-18-247
 Grison C. [01743](#) | CI-03-1743
 Grohens Y. [00640](#) | CM-11-640
 Grolleau V. [00914](#) | AF-07-914
 Grollier J. [01779](#) | PL-1779
 Grosdidier T. [00153](#) | CM-19-153
 Grosjean F. [00703](#) | CM-06-703
 Gros-Jean M. [00732](#) | CM-10-732
 Gross P.A. [01390](#) | CM-02-1390
 Grosseau P. [00444](#) | AF-01-444, [00451](#) | AF-01-451, [00850](#) | AF-09-850, [00730](#) | AF-17-730, [01516](#) | AF-17-1516
 Grosset L. [00452](#) | CM-18-452
 Grossin D. [00780](#) | CM-09-780, [01508](#) | AF-09-1508
 Groult H. [00969](#) | CM-02-969
 Gruet N. [00399](#) | CM-06-399
 Grugeon S. [00985](#) | AF-02-985
 Grunenwald A. [00288](#) | CM-04-288
 Gu T. [00172](#) | CM-07-172
 Gu Y. [00325](#) | CM-11-325
 Guari Y. [00342](#) | CM-10-342, [00469](#) | CM-12-469
 Gubicza J. [01575](#) | AF-07-1575
 Guedidi H. [00589](#) | CM-11-589
 Guédioura B. [00052](#) | AF-06-52, [00054](#) | CM-15-54
 Guedou J.Y. [01697](#) | CI-17-1697
 Gueguen M. [00389](#) | CM-01-389
 Guelorget B. [00340](#) | CM-07-340
 Guenbour A. [01706](#) | AF-08-1706
 Guenneau F. [00679](#) | AF-11-679
 Guenther Soares B. [00559](#) | CM-12-559
 Guerin K. [01051](#) | CM-02-1051
 Guérin K. [00683](#) | AF-12-683, [00687](#) | CM-12-687

Guerre C. [00129](#) | CM-06-129
 Guerrero G. [01010](#) | CM-04-1010
 Guessasma S. [01455](#) | CM-01-1455
 Guettala A.E.H. [00053](#) | CM-11-53
 Guettala A. [00523](#) | AF-01-523, [01019](#) | AF-01-1019, [01213](#) | AF-01-1213
 Gueye M. [01509](#) | CM-10-1509
 Guezzen B. [01727](#) | AF-11-1727
 Gui Y. [01573](#) | AF-05-1573
 Guibal D. [01397](#) | CM-01-1397, [01426](#) | CM-01-1426
 Guibal E. [00953](#) | AF-03-953
 Guiblin N. [00957](#) | CM-09-957
 Guichard J. [00095](#) | CM-02-95
 Guicheteau R. [00380](#) | CM-18-380
 Guiderdoni C. [00467](#) | AF-17-467
 Guignandon A. [00714](#) | CM-09-714
 Guignard A. [00950](#) | CM-17-950
 Guigner J.M. [00527](#) | CM-12-527
 Guigue P. [01425](#) | CM-16-1425
 Guiheux R. [00375](#) | CM-18-375
 Guilbert T. [00606](#) | CM-18-606, [00742](#) | CM-18-742
 Guilemany J.M. [00780](#) | CM-09-780
 Guillaumat L. [01108](#) | CM-01-1108, [01107](#) | CM-07-1107
 Guillaume G. [00405](#) | CM-14-405
 Guillaume C. [00768](#) | AF-14-768
 Guillaume W. [01440](#) | CM-10-1440
 Guillemet T. [00454](#) | AF-10-454
 Guillemet-Fritsch S. [01471](#) | CM-10-1471, [01532](#) | CM-11-1532, [00152](#) | CM-17-152
 Guillemin S. [01174](#) | CM-12-1174
 Guillemoles J.F. [01188](#) | CM-02-1188
 Guillemot F. [00849](#) | CM-12-849
 Guillemot G. [00639](#) | CM-13-639, [00794](#) | CM-13-794
 Guillet F. [00138](#) | CM-17-138
 Guillo P. [01193](#) | CM-16-1193
 Guillon O. [00468](#) | CM-17-468, [00472](#) | AF-17-472
 Guillot M. [00477](#) | CM-10-477
 Guillot I. [01324](#) | AF-04-1324, [01326](#) | AF-06-1326, [00933](#) | CM-07-933, [01572](#) | CM-07-1572, [01111](#) | CM-18-1111, [01252](#) | AF-18-1252, [01331](#) | CM-18-1331
 Guimbretiere G. [01043](#) | CM-16-1043
 Guimbretière G. [00965](#) | AF-04-965
 Guimet A. [01494](#) | CM-02-1494
 Guimont A. [01059](#) | CM-04-1059
 Guin J.P. [00483](#) | CM-08-483
 Guinault A. [00568](#) | CM-01-568, [01018](#) | CM-01-1018, [01033](#) | AF-01-1033
 Guinebretière R. [00725](#) | CM-15-725, [00866](#) | CM-16-866
 Guines D. [00627](#) | AF-07-627
 Guinneton F. [01227](#) | AF-10-1227, [01406](#) | AF-10-1406, [01649](#) | AF-10-1649, [01093](#) | AF-12-1093
 Guipont V. [00366](#) | CM-05-366
 Guiraud O. [00912](#) | AF-07-912, [01233](#) | CM-07-1233, [01234](#) | CM-15-1234
 Guittard F. [00754](#) | CM-04-754, [00603](#) | CM-12-603, [00882](#) | AF-12-882
 Guiz R. [01470](#) | AF-18-1470
 Guizard C. [00704](#) | CM-11-704, [00860](#) | CM-11-860
 Gupta J. [00094](#) | CM-06-94
 Gurt-Santanach J. [00666](#) | CM-05-666
 Guyomar D. [00901](#) | AF-10-901
 Guyomard D. [00231](#) | AF-02-231, [00241](#) | AF-02-241, [01082](#) | CM-02-1082
 Guyomard-Lack A. [00241](#) | AF-02-241, [00244](#) | CM-02-244, [00238](#) | AF-10-238
 Gwinner B. [00334](#) | CM-06-334

H

Haacké M. [00090](#) | AF-02-90, [00128](#) | CM-11-128
 Habak M. [00114](#) | AF-07-114
 Habas J.P. [00915](#) | CM-19-915
 Habert A. [00694](#) | AF-17-694
 Hachemane B. [00025](#) | AF-07-25
 Hachemi M. [00026](#) | AF-01-26
 Haddad A. [01385](#) | CM-06-1385, [01413](#) | AF-12-1413, [01767](#) | AF-12-1767, [01202](#) | AF-13-1202
 Haddadi H. [01509](#) | CM-10-1509
 Hadjel M. [00002](#) | AF-11-2
 Hadjersi T. [00562](#) | AF-10-562, [01554](#) | CM-12-1554
 Hadji L. [01089](#) | AF-07-1089, [01325](#) | AF-12-1325
 Hadji A. [00566](#) | AF-18-566
 Haffner B. [00367](#) | CM-11-367
 Hai X. [01682](#) | AF-10-1682
 Haikel Y. [00571](#) | AF-09-571
 Haillot D. [01433](#) | KN-02-1433
 Haine N. [01408](#) | AF-02-1408, [01759](#) | AF-10-1759
 Haines J. [01061](#) | CM-08-1061, [00342](#) | CM-10-342
 Hakem M. [01657](#) | AF-18-1657
 Hakkou R. [01221](#) | CM-02-1221, [01780](#) | AF-02-1780
 Hakoume D. [01396](#) | CM-16-1396
 Halary J.L. [00904](#) | CM-07-904
 Hallaoui A. [01406](#) | AF-10-1406, [01640](#) | AF-10-1640, [00309](#) | AF-12-309, [00582](#) | AF-12-582
 Haller X. [00115](#) | CM-07-CM-07-115
 Halleux J. [00761](#) | AF-09-761
 Halleux Y. [01226](#) | CM-05-1226, [01229](#) | CM-05-1229
 Hallil M. [00178](#) | CM-07-178
 Halm D. [00281](#) | CM-02-281
 Halttunen N. [00260](#) | CM-12-260
 Hamacha R. [00518](#) | AF-10-518, [00335](#) | AF-11-335, [00595](#) | AF-11-595, [01097](#) | AF-11-1097, [00163](#) | AF-11-163
 Hamad H. [00215](#) | AF-12-215
 Hamade S. [01066](#) | CM-05-1066
 Hamaizi H. [00168](#) | AF-11-168
 Hamana D. [01013](#) | AF-18-1013, [01119](#) | AF-18-1119
 Hamidouche M. [00227](#) | AF-07-227, [01527](#) | AF-16-1527
 Hamieh T. [01475](#) | CM-11-1475
 Hamieh S. [00619](#) | CM-11-619
 Hammadi L. [01452](#) | AF-07-1452, [00159](#) | AF-15-159
 Hammadi M. [01292](#) | AF-12-1292
 Hammadi. , L. [01441](#) | AF-07-1441
 Hammoudi H. [00004](#) | AF-11-4
 Hamouda K. [01096](#) | AF-07-1096
 Hamouda N. [01404](#) | AF-13-1404
 Hamrit S. [00972](#) | CM-04-972
 Hamzaoui R. [01455](#) | CM-01-1455, [01594](#) | AF-12-1594
 Hamzaoui A. [01542](#) | AF-05-1542
 Hamzaoui F. [01411](#) | AF-02-1411, [01476](#) | AF-02-1476, [00228](#) | AF-10-228
 Hannache H. [00596](#) | AF-11-596, [01124](#) | CM-11-1124
 Hannachi N.E. [01631](#) | AF-06-1631
 Hannyer B. [00100](#) | CM-06-100, [01392](#) | CM-06-1392
 Hantcherli M. [00357](#) | CM-18-357
 Haouas J. [00365](#) | CM-13-365
 Hardouin Duparc O. [01489](#) | CM-07-1489
 Hards G. [01536](#) | CM-02-1536
 Hardy G. [01672](#) | KN-13-1672
 Harek Y. [00532](#) | AF-06-532
 Hariri S. [01017](#) | AF-07-1017
 Harkness I. [01536](#) | CM-02-1536
 Harlé V. [00621](#) | CM-10-621
 Harrache Z. [01091](#) | AF-01-1091
 Harthong B. [00460](#) | CM-07-460
 Hassaine Daouadji T. [01089](#) | AF-07-1089, [00012](#)
 Hassen C. [01369](#) | AF-02-1369
 Hassini N. [00038](#) | AF-06-38
 Hatahet T. [00869](#) | AF-09-869
 Hater W. [01029](#) | CM-06-1029
 Hattab Y. [00131](#) | AF-02-131, [00130](#) | AF-12-130
 Hatting B. [00063](#) | AF-12-63
 Haudin J.M. [01370](#) | CM-01-1370
 Hauet A. [00125](#) | CM-18-125
 Hautcoeur D. [00414](#) | CM-07-414, [00736](#) | AF-09-736
 Hayakawa T. [01084](#) | CM-08-1084
 Haye B. [00574](#) | CM-09-574
 Hazotte A. [01352](#) | AF-18-1352
 He H. [00867](#) | CM-01-867

Hébert V. [01419](#) | CM-18-1419
Heijboer P. [00918](#) | CM-10-918
Heintz O. [00817](#) | CM-06-817
Heintz J.M. [01105](#) | CM-18-1105
Heitzmann J.P. [00916](#) | AF-10-916
Hélyary C. [00070](#) | CM-09-70
Helfen L. [00199](#) | CM-18-199
Helfer T. [00326](#) | CM-07-326, [00778](#) | CM-07-778
Hemmerlé J. [00463](#) | CM-04-463, [00338](#) | AF-09-338, [00571](#) | AF-09-571
Henn F. [00422](#) | AF-14-422
Hennion R. [01448](#) | AF-03-1448
Henon J. [00990](#) | AF-05-990, [00886](#) | CM-11-886
Hénon J. [00982](#) | CM-05-982
Henrard L. [01167](#) | CM-12-1167
Henry A. [00435](#) | CM-04-435
Heraiz M. [01763](#)
Héraud L. [00189](#) | CM-18-189
Herbelin J.M. [00963](#) | CM-18-963, [00966](#) | CM-18-966
Herbst F. [00817](#) | CM-06-817, [01117](#) | CM-17-1117
Hereil P.L. [00822](#) | CM-07-822, [00911](#) | CM-07-911, [00924](#) | CM-16-924, [00825](#) | CM-19-825
Herihiri O. [00523](#) | AF-01-523
Hériprié E. [00129](#) | CM-06-129
Herlem G. [00432](#) | CM-09-432
Herlin N. [00759](#) | CM-12-759, [00694](#) | AF-17-694, [00735](#) | CM-17-735
Hermet P. [00186](#) | CM-02-186, [01533](#) | CM-14-1533
Hernandez E. [00293](#) | CM-04-293, [00664](#) | CM-04-664
Hernandez J. [00621](#) | CM-10-621
Héroid C. [00617](#) | CM-02-617, [00673](#) | CM-14-673, [00760](#) | AF-14-760, [00764](#) | AF-14-764
Herry J.M. [00427](#) | AF-09-427
Hertz A. [00369](#) | CM-11-369, [00409](#) | AF-11-409, [00704](#) | CM-11-704
Hervas I. [00677](#) | CM-17-677, [00149](#) | CM-18-149
Herve N. [00902](#) | CM-18-902
Hervé-Luanco E. [00172](#) | CM-07-172
Hesemann P. [01371](#) | CM-11-1371
Heuguet R. [00605](#) | CM-17-605, [00611](#) | AF-17-611, [00992](#) | CI-17-992, [01545](#) | AF-17-1545
Heux L. [00059](#) | CM-12-59
Hézéque T. [00903](#) | CM-02-903
Hild F. [00816](#) | AF-01-816
Hildenbrand A. [00635](#) | CM-10-635
Hill J. [01562](#) | CM-05-1562
Hindié M. [01607](#) | CM-09-1607
Hinostrroza-Ramos J. [01249](#) | CM-11-1249
Hirsinger L. [00391](#) | AF-10-391, [00393](#) | AF-10-393, [00721](#) | CM-10-721, [01559](#) | AF-10-1559
Hivet G. [00879](#) | AF-07-879
Hjezi Z. [00951](#) | CM-09-951
Hladky A.C. [01402](#) | CM-10-1402
Hlil E.K. [00007](#) | AF-10-7
Hoang L.C. [01240](#) | AF-12-1240
Hoche F.X. [00292](#) | AF-07-292
Höche D. [00272](#) | CM-09-272
Hocquet S. [00203](#) | CM-10-203, [00256](#) | CM-10-256
Hodaj F. [01373](#) | CM-16-1373
Hoffmann J.F. [00512](#) | CM-02-512
Hojman D. [00862](#) | CM-15-862
Holland-Lassiaz S. [00111](#) | AF-11-111
Horcajada P. [00795](#) | CM-11-795
Horgnies M. [01391](#) | CM-04-1391, [01375](#) | CM-11-1375
Horlait D. [01643](#) | CM-16-1643
Hornebecq V. [00177](#) | CM-02-177, [00297](#) | CM-04-297, [00300](#) | CM-11-300
Hornez J.C. [00736](#) | AF-09-736, [00761](#) | AF-09-761
Horowitz E. [01177](#) | CM-06-1177
Horvolgyi Z. [01560](#) | CM-11-1560
Houas O. [01769](#) | AF-11-1769
Houel A. [01635](#) | CM-12-1635
Hoummada K. [01050](#) | CM-05-1050, [01039](#) | CM-18-1039, [01219](#) | CM-18-1219
Housaer F. [01162](#) | CM-07-1162, [00871](#) | AF-17-871
Houta N. [00875](#) | CM-17-875
Hu H. [01053](#) | CM-12-1053
Huan H. [00638](#) | AF-01-638
Huang L. [00613](#) | CM-02-613
Huang T. [00538](#) | AF-09-538
Hubert B. [01550](#) | AF-01-1550
Hubert O. [00498](#) | AF-10-498, [00504](#) | CM-10-504, [00505](#) | CM-10-505, [00506](#) | CM-10-506
Hubert C. [01548](#) | KN-06-1548, [00699](#) | CM-12-699
Hubler R. [01128](#) | CM-09-1128
Huc V. [00705](#) | CM-03-705
Huchet G. [00316](#) | CM-05-316, [00698](#) | CM-07-698
Hue J. [01297](#) | CM-11-1297
Huez J. [00798](#) | CM-17-798
Hug E. [00677](#) | CM-17-677, [00149](#) | CM-18-149
Huger M. [01028](#) | CM-07-1028, [00866](#) | CM-16-866, [01193](#) | CM-16-1193, [00950](#) | CM-17-950
Hugon M.C. [01217](#) | CM-02-1217
Hugon R. [01367](#) | AF-04-1367, [01368](#) | CM-04-1368
Hugonnet B. [01610](#) | CM-10-1610
Hugot N. [01525](#) | CM-14-1525
Huguet F.R. [00274](#) | CM-13-274
Hulea V. [00486](#) | CM-11-486, [00609](#) | CM-11-609
Humbert B. [01082](#) | CM-02-1082, [00238](#) | AF-10-238
Humblot V. [00938](#) | CM-04-938
Hun N. [00724](#) | CM-06-724
Huntzinger J.R. [01466](#) | CM-14-1466
Hure J. [00094](#) | CM-06-94
Hutchinson C. [00661](#) | CM-18-661
Huvé M. [00118](#) | CM-10-118, [00122](#) | CM-10-122
Huvelin Z. [01141](#) | CM-19-1141
Huynh N. [01329](#) | CM-02-1329
Hytiris N. [01594](#) | AF-12-1594

I

Iacono J. [00307](#) | CM-16-307
Ibanez A. [01517](#) | CM-09-1517, [01486](#) | CM-10-1486
Ibos L. [00883](#) | CM-02-883
Ichchou I. [00532](#) | AF-06-532
Iddou A. [01311](#) | AF-11-1311
Idrissi H. [00543](#) | AF-02-543
Ienny P. [01370](#) | CM-01-1370, [00630](#) | CM-07-630
Iffres M. [01636](#) | AF-20-1636
Iggui K. [01161](#) | CM-01-1161
Ikkour K. [00707](#) | AF-11-707
Ilin E. [01052](#) | CM-12-1052
Illoul C. [00574](#) | CM-09-574
Imbault D. [00460](#) | CM-07-460
Impéror-Clerc M. [00336](#) | CM-11-336
In M. [01637](#) | CM-09-1637
Inglebert G. [00100](#) | CM-06-100
Iost A. [00569](#) | AF-05-569, [01172](#) | AF-09-1172, [01447](#) | AF-09-1447
Irhzo A. [00194](#) | AF-06-194, [00225](#) | AF-06-225
Irlé M. [00542](#) | CM-01-542
Isnard O. [00477](#) | CM-10-477, [00541](#) | AF-10-541, [00560](#) | AF-10-560, [00591](#) | CM-10-591, [00593](#) | AF-10-593, [00678](#) | AF-10-678, [01011](#) | AF-10-1011, [01054](#) | AF-10-1054, [01101](#) | CM-10-1101, [01725](#) | KN-15-1725
Itaalit B. [00891](#) | AF-10-891
Itawi A. [00416](#) | AF-07-416
Itie J.P. [00678](#) | AF-10-678
Izemouren O. [01019](#) | AF-01-1019, [01213](#) | AF-01-1213

J

Jaafar N. [00137](#) | AF-02-137
Jabbari-Hichri A. [00747](#) | CM-02-747
Jabbour J. [00587](#) | AF-10-587
Jabbour K. [01510](#) | AF-02-1510
Jaber M. [01469](#) | CM-04-1469, [01056](#) | AF-12-1056, [01071](#) | CM-12-1071, [01076](#) | AF-12-1076

Jacobin Valat M.J. [00997](#) | CM-09-997
 Jacquart S. [01143](#) | CM-09-1143, [01552](#) | CM-09-1552
 Jacquemin L. [00722](#) | CM-03-722
 Jacques N. [00831](#) | CM-07-831
 Jacques S. [00360](#) | CM-05-360, [00813](#) | CM-16-813, [00291](#) | CM-17-291
 Jacques P. [00049](#) | CM-16-49, [01140](#) | CI-18-1140
 Jacquet G. [00858](#) | CM-18-858, [00894](#) | KN-18-894
 Jacquet A. [01240](#) | AF-12-1240
 Jacquier G. [01295](#) | AF-15-1295
 Jaffres H. [01779](#) | PL-1779
 Jaime Vina O. [01338](#) | CM-07-1338
 Jamet S. [00263](#) | CM-10-263
 Jamin F. [00127](#) | CM-07-127
 Jamoneau A. [00615](#) | CM-18-615
 Janod E. [01719](#) | CI-10-1719
 Janot J.M. [00422](#) | AF-14-422
 Janot R. [00265](#) | KN-02-265
 Janowska I. [01422](#) | CM-14-1422, [01582](#) | CM-14-1582
 Jardret V. [01267](#) | CM-07-1267
 Jardy A. [01383](#) | CM-03-1383
 Jarrier R. [00623](#) | CM-12-623
 Jaudouin O. [00237](#) | KN-02-237, [00246](#) | AF-02-246
 Jauffrès D. [00058](#) | CM-11-58
 Javorsky P. [00678](#) | AF-10-678
 Jay A. [00142](#) | KN-01-142
 Jbara O. [00309](#) | AF-12-309, [00582](#) | AF-12-582
 Jdid El A. [01073](#) | AF-20-1073
 Jean F. [00561](#) | CM-09-561
 Jean Marc L.M. [01038](#) | CM-11-1038
 Jeanguyot E. [01302](#) | CM-18-1302
 Jean-Louis S. [01585](#) | CM-14-1585
 Jean-Marc C. [01117](#) | CM-17-1117
 Jebli M. [00127](#) | CM-07-127
 Jebors S. [01604](#) | CM-09-1604, [00356](#) | CM-11-356, [00079](#) | KN-12-79
 Jégou S. [00632](#) | CM-15-632
 Jemal N. [00087](#) | CM-13-87
 Jendli Z. [00697](#) | CM-16-697
 Jeong J. [01615](#) | CM-11-1615
 Jérôme M. [00294](#) | AF-16-294
 Jestin J. [01738](#) | AF-15-1738
 Jetsu P. [00028](#) | KN-01-28
 Jeulin D. [00411](#) | CM-07-411, [00461](#) | CM-07-461, [00473](#) | AF-12-473, [00926](#) | AF-12-926
 Jeux V. [01495](#) | CM-10-1495
 Ji V. [00655](#) | CM-18-655
 Jia T. [00079](#) | KN-12-79
 Jimenez C. [01203](#) | CM-02-1203
 Jiménez C. [01169](#) | AF-10-1169
 Jiménez-Ruiz M. [00099](#) | CM-14-99
 Jmiai A. [01231](#) | CM-06-1231
 Joannet E. [00789](#) | AF-06-789
 Job N. [01199](#) | CM-04-1199
 Joiret S. [01181](#) | CM-02-1181
 Jolivet I. [00055](#) | AF-12-55
 Jollivet P. [00424](#) | AF-08-424, [00436](#) | CM-08-436
 Jolly W. [00606](#) | CM-18-606
 Jomard F. [01204](#) | CM-06-1204, [00298](#) | AF-16-298, [00301](#) | CM-16-301
 Jones D. [01535](#) | KN-02-1535, [01536](#) | CM-02-1536, [01537](#) | CM-02-1537, [01612](#) | AF-02-1612
 Jorand Y. [00602](#) | CM-01-602, [00735](#) | CM-17-735
 Jordy C. [00903](#) | CM-02-903
 Jorgensen C. [00686](#) | AF-09-686, [00977](#) | CM-09-977
 Josse M. [00147](#) | CM-10-147, [00918](#) | CM-10-918
 Josse D. [00882](#) | AF-12-882
 Jouanneau S. [00231](#) | AF-02-231
 Jouannigot S. [01310](#) | CM-14-1310, [00813](#) | CM-16-813
 Jouannin C. [00885](#) | CM-09-885
 Jouanny E. [00204](#) | CM-06-204
 Joubert J.M. [00859](#) | KN-02-859, [01171](#) | CM-02-1171, [00343](#) | CI-18-343
 Joudrier A.L. [01203](#) | CM-02-1203
 Jouen S. [01392](#) | CM-06-1392
 Jouini N. [01132](#) | CM-17-1132
 Joulié S. [01310](#) | CM-14-1310, [01696](#) | CM-14-1696
 Jouni M. [01525](#) | CM-14-1525
 Jourdain V. [01688](#) | CM-14-1688
 Jourdan J. [01383](#) | CM-03-1383
 Jourdan T. [01541](#) | AF-06-1541
 Jousseau V. [00612](#) | CM-11-612, [00733](#) | AF-11-733, [00481](#) | CM-12-481
 Joussein E. [00271](#) | CM-11-271, [00428](#) | CM-11-428
 Jovári P. [00515](#) | CM-08-515
 Jubeli E. [00427](#) | AF-09-427
 Júbéra V. [01052](#) | CM-12-1052
 Jubin L. [00139](#) | KN-13-139, [00365](#) | CM-13-365
 Juhin A. [01407](#) | AF-12-1407
 Julbe A. [00090](#) | AF-02-90, [00769](#) | CM-02-769, [00128](#) | CM-11-128, [00369](#) | CM-11-369, [00401](#) | CM-11-401, [00409](#) | AF-11-409, [00412](#) | AF-11-412, [00704](#) | CM-11-704, [01428](#) | AF-11-1428
 Julian-Jankowiak A. [00644](#) | CM-07-644, [00431](#) | AF-16-431
 Julien C. [00644](#) | CM-07-644
 Jullien M. [01287](#) | AF-04-1287
 Jumas J.C. [00410](#) | CM-02-410, [00660](#) | AF-02-660
 Jund P. [00148](#) | CM-02-148, [00186](#) | CM-02-186, [00289](#) | CM-18-289, [01316](#) | CM-18-1316
 Juraszek J. [00841](#) | CM-03-841
 Just X. [01194](#) | CM-16-1194
 Justin J.F. [00431](#) | AF-16-431

K

Kabadou A. [01084](#) | CM-08-1084, [01439](#) | AF-08-1439
 Kacem N. [01559](#) | AF-10-1559
 Kacem M. [00741](#) | AF-09-741
 Kahalerras M.K. [00776](#) | CM-10-776
 Kahina M. [01369](#) | AF-02-1369
 Kahloul L. [00833](#) | AF-09-833, [00987](#) | AF-09-987
 Kahloun C. [00280](#) | CM-18-280
 Kahziz M. [00199](#) | CM-18-199
 Kamal D. [01369](#) | AF-02-1369
 Kaman O. [00525](#) | KN-12-525
 Kamarad J. [00560](#) | AF-10-560, [00678](#) | AF-10-678
 Kanaev A. [00315](#) | CM-10-315
 Kandji A. [01250](#) | AF-11-1250
 Kane Diallo O. [01586](#) | CM-07-1586
 Kanouté P. [01212](#) | CM-19-1212
 Kaper H. [00881](#) | CM-14-881
 Karakurt G. [00483](#) | CM-08-483
 Karnatak N. [00878](#) | CM-16-878, [01102](#) | CM-16-1102
 Kartheuser B. [00663](#) | CM-08-663
 Kasper J.C. [00088](#) | CM-15-88
 Kassab E. [01598](#) | AF-11-1598
 Kastil J. [00560](#) | AF-10-560, [00678](#) | AF-10-678
 Katin K. [01538](#) | CM-14-1538
 Kato H. [01479](#) | CM-11-1479
 Katz A. [00809](#) | CM-17-809, [00846](#) | AF-17-846
 Kazimirov V.Y. [00218](#) | KN-02-218
 Kebir Medjhoua Z.A. [00741](#) | AF-09-741
 Kechouane M. [01639](#) | AF-04-1639, [01554](#) | CM-12-1554
 Keddam M. [00010](#) | CM-04-10, [00078](#) | AF-06-78
 Keen D.A. [01061](#) | CM-08-1061
 Kefai A. [01278](#) | AF-02-1278
 Kegel F. [01352](#) | AF-18-1352
 Kekicheff P. [01376](#) | CM-07-1376
 Keller V. [01390](#) | CM-02-1390, [01398](#) | CM-09-1398, [01374](#) | KN-11-1374
 Keller C. [00317](#) | CM-07-317, [00677](#) | CM-17-677
 Keller N. [01390](#) | CM-02-1390, [01398](#) | CM-09-1398, [01374](#) | KN-11-1374
 Kellou F. [00027](#) | AF-06-27
 Kenai S. [01349](#) | AF-20-1349
 Kenane M. [00114](#) | AF-07-114
 Kerboua B. [01771](#) | AF-16-1771
 Kerchiche Y. [00026](#) | AF-01-26

Kerdjoudj H. [01343](#) | AF-02-1343, [01344](#) | AF-04-1344
 Kereun M. [00815](#) | CM-04-815
 Kergourlay E. [00780](#) | CM-09-780
 Kermouche G. [00897](#) | CM-05-897, [00858](#) | CM-18-858
 Kessouri A. [00518](#) | AF-10-518
 Keyser C. [00288](#) | CM-04-288
 Khadraoui A. [00499](#) | AF-02-499
 Khaldi M. [01410](#) | CM-01-1410
 Kharchouche F. [01365](#) | CM-17-1365
 Khedim A. [01674](#) | AF-11-1674
 Khelfa H. [00484](#) | CM-01-484
 Khelfoune F. [01631](#) | AF-06-1631
 Khelidj A. [01031](#) | AF-01-1031
 Khelifa A. [00004](#) | AF-11-4
 Khelifi S. [01631](#) | AF-06-1631
 Khelifi Z. [01095](#) | AF-01-1095
 Khellaf A. [00045](#) | AF-02-45
 Khelloul N. [01476](#) | AF-02-1476
 Kheloufi A. [01278](#) | AF-02-1278
 Khemaissia S. [00157](#) | AF-10-157
 Khenoussi N. [00681](#) | AF-11-681
 Kherbache S. [01000](#) | AF-01-1000
 Kheribet R. [01200](#) | AF-06-1200
 Kherrouba N. [00555](#) | AF-02-555, [00557](#) | AF-18-557
 Khidas Y. [00367](#) | CM-11-367
 Khireddine H. [00245](#) | AF-09-245, [00533](#) | AF-09-533, [00548](#) | AF-09-548
 Khoudali S. [00194](#) | AF-06-194
 Houry A. [00587](#) | AF-10-587
 Khvalkovskiy A. [01779](#) | PL-1779
 Kiat J.M. [00957](#) | CM-09-957
 Kieleck C. [00635](#) | CM-10-635
 Kiener J. [01435](#) | CM-11-1435
 Kinadjian N. [00105](#) | AF-12-105
 Kint M. [01061](#) | CM-08-1061
 Kintz H. [00759](#) | CM-12-759
 Kioseoglou J. [01174](#) | CM-12-1174
 Kittel J. [00188](#) | CM-06-188, [00703](#) | CM-06-703
 Kléber X. [00661](#) | CM-18-661
 Klein L.H. [01195](#) | KN-06-1195
 Klosek V. [00633](#) | AF-15-633, [01299](#) | CM-15-1299, [01738](#) | AF-15-1738, [00534](#) | CM-18-534, [00655](#) | CM-18-655
 Klotz M. [00860](#) | CM-11-860
 Kluender R. [01524](#) | KN-15-1524
 Knauth P. [00855](#) | CM-02-855
 Knittel S. [01201](#) | CI-16-1201
 Kobor D. [01171](#) | CM-02-1171
 Kociak M. [01099](#) | CM-14-1099
 Kocon L. [00036](#) | AF-11-36, [00111](#) | AF-11-111
 Kokou K. [01397](#) | CM-01-1397, [01426](#) | CM-01-1426
 Kokutse A.D. [01397](#) | CM-01-1397, [01426](#) | CM-01-1426
 Kolb U. [00338](#) | AF-09-338
 Kolli M. [00715](#) | AF-05-715
 Komaba S. [00969](#) | CM-02-969
 Kondo D. [01615](#) | CM-11-1615
 Konik S. [00333](#) | CM-04-333
 Kools J.C.S. [01562](#) | CM-05-1562
 Kosior F. [00809](#) | CM-17-809
 Koster A. [00292](#) | AF-07-292
 Köster A. [00366](#) | CM-05-366
 Kostov K. [00486](#) | CM-11-486, [00442](#) | CM-12-442
 Kouamé N.A. [01374](#) | KN-11-1374
 Kovacevic E. [00965](#) | AF-04-965, [01043](#) | CM-16-1043
 Kovalev A. [00064](#) | AF-04-64, [00062](#) | CM-05-62
 Kowalik R. [00942](#) | AF-10-942
 Kozeschnik E. [00443](#) | CM-18-443
 Kpogbémabou D. [01240](#) | AF-12-1240
 Krapf M.E. [00720](#) | CM-12-720
 Kreis A. [01535](#) | KN-02-1535
 Krimi S. [01577](#) | AF-08-1577
 Krimi I. [01662](#) | CM-06-1662
 Kroll (Prof. Dr.-Ing.) L. [00751](#) | CM-01-751
 Kromer R. [00363](#) | CM-05-363
 Kronstein M. [00374](#) | CM-12-374
 Krüger P. [00790](#) | AF-04-790
 Ksoury D. [00245](#) | AF-09-245
 Kubler R. [00948](#) | CM-07-948, [00375](#) | CM-18-375
 Kuchta B. [00177](#) | CM-02-177
 Kulaga E. [00440](#) | CM-09-440
 Kumar Vajpai S. [01571](#) | KN-07-1571
 Kundys B. [00217](#) | CM-10-217
 Kurita H. [01777](#) | AF-16-1777
 Kurtz-Chalot A. [01773](#) | CI-09-1773
 Kus U. [00798](#) | CM-17-798
 Kuwufine D. [00384](#) | CM-01-384
 Kwon J. [00308](#) | CM-18-308, [00311](#) | CM-18-311

L

L. Lecomte-Nana G. [01465](#) | CM-17-1465
 Laabd M. [01247](#) | CM-06-1247
 Labaïz M. [01172](#) | AF-09-1172
 Labaïz M. [00569](#) | AF-05-569, [01447](#) | AF-09-1447
 Labat M. M. [01718](#) | AF-01-1718
 Labbaye T. [00965](#) | AF-04-965, [00405](#) | CM-14-405, [01043](#) | CM-16-1043
 Labbé J. [00872](#) | AF-07-872
 Labidi S. [00315](#) | CM-10-315
 Labihi A. [01151](#) | AF-02-1151
 Laborde E. [00951](#) | CM-09-951
 Labour M.N. [00642](#) | CM-09-642
 Lacaille G. [01357](#) | CM-04-1357
 Lacaze J. [00818](#) | CM-18-818
 Lacaze-Dufaure C. [01515](#) | CM-04-1515
 Lachat R. [00074](#) | AF-02-74
 Lachebi I. [01554](#) | CM-12-1554
 Lacombe S. [00105](#) | AF-12-105
 Lacoste A. [00269](#) | CM-02-269, [00284](#) | AF-02-284
 Lacroix-Desmazes P. [00712](#) | CM-11-712, [00771](#) | KN-12-771
 Ladam A. [00660](#) | AF-02-660
 Ladjouzi M. [01286](#) | AF-10-1286
 Laduye G. [01241](#) | CM-05-1241
 Laetitia B. [00142](#) | KN-01-142
 Lafait J. [00508](#) | CM-04-508
 Lafarie M. [01353](#) | CM-19-1353
 Laffont L. [00094](#) | CM-06-94, [01165](#) | CM-09-1165, [00818](#) | CM-18-818
 Lafhaj Z. [01662](#) | CM-06-1662
 Lafon-Pham D. [00333](#) | CM-04-333, [00651](#) | CM-04-651
 Lafon-Placette S. [01115](#) | AF-05-115, [01116](#) | CM-05-1116
 Lafont M.C. [00094](#) | CM-06-94
 Lagarde T. [00090](#) | AF-02-90
 Lagarde P. [00887](#) | CM-15-887
 Laghoutaris P. [01049](#) | KN-06-1049
 Laghzizil A. [00061](#) | CM-11-61
 Lagnemo H. [00803](#) | AF-05-803
 Lagrange P. [00673](#) | CM-14-673
 Lahann J. [00974](#) | CM-05-974
 Lahaye M. [00909](#) | CM-08-909
 Lahem D. [00749](#) | CM-05-749
 Laheurte P. [00211](#) | CM-09-211
 Lahitte J.F. [00325](#) | CM-11-325
 Laifeng L. [00061](#) | CM-11-61
 Laik B. [01051](#) | CM-02-1051, [01354](#) | CM-02-1354
 Laïk B. [00917](#) | CM-02-917, [00928](#) | AF-02-928
 Lainé E. [00995](#) | CM-01-995
 Lainé G. [00688](#) | KN-02-688
 Lakbita O. [00373](#) | CM-11-373
 Lakios E. [01562](#) | CM-05-1562
 Lakraychi A.E. [00975](#) | AF-02-975
 Lalanne S. [00631](#) | AF-17-631
 Lalanne M. [01310](#) | CM-14-1310
 Lalau Y. [00478](#) | CM-02-478
 Lalevée J. [00540](#) | AF-12-540
 Lallemand L. [00631](#) | AF-17-631
 Lalloué F. [01288](#) | CM-09-1288
 Lamare S. [01511](#) | CM-14-1511
 Lambert P. [00605](#) | CM-17-605, [00992](#) | CI-17-992

Lambert J.F. [01469](#) | CM-04-1469, [01056](#) | AF-12-1056, [01071](#) | CM-12-1071, [01076](#) | AF-12-1076
Lambert O. [00699](#) | CM-12-699
Lambert D. [00746](#) | AF-11-746, [01333](#) | CM-11-1333
Lameche S. [00027](#) | AF-06-27
Lamesle P. [00126](#) | CM-06-126
Lamire M. [00007](#) | AF-10-7
Lamiri I. [01185](#) | AF-18-1185
Lamon J. [01353](#) | CM-19-1353
Lamonier C. [01435](#) | CM-11-1435
Lamrani M. [00388](#) | CM-09-388
Lamri S. [00434](#) | CM-14-434, [00629](#) | CM-18-629
Lamrous D. [00719](#) | AF-09-719, [00743](#) | AF-18-743
Lancelot C. [01435](#) | CM-11-1435
Landais E. [00036](#) | AF-11-36
Landais S. [00631](#) | AF-17-631
Landers J. [01511](#) | CM-14-1511
Landois P. [01466](#) | CM-14-1466
Lanfant B. [00735](#) | CM-17-735
Lang A. [01721](#) | CM-19-1721
Lang D. [01645](#) | CM-19-1645
Langbour P. [01397](#) | CM-01-1397, [01426](#) | CM-01-1426
Langlage C. [00397](#) | AF-18-397
Langlois V. [00507](#) | CM-09-507, [01293](#) | CM-09-1293
Langlois L. [00087](#) | CM-13-87
Langrand B. [00327](#) | CM-07-327, [00331](#) | CM-07-331
Lantéri P. [01748](#) | KN-04-1748
Lapertot G. [01531](#) | CM-02-1531
Lapicque F. [00617](#) | CM-02-617
Lapostolle F. [01573](#) | AF-05-1573
Larabi L. [00532](#) | AF-06-532
Lardé R. [00841](#) | CM-03-841, [00264](#) | CM-12-264
Lardot V. [00749](#) | CM-05-749, [00414](#) | CM-07-414, [00663](#) | CM-08-663, [00736](#) | AF-09-736, [00203](#) | CM-10-203, [00256](#) | CM-10-256
Largiller G. [01610](#) | CM-10-1610
Laribi M. [00008](#) | CM-06-8
Larionova J. [00342](#) | CM-10-342, [00469](#) | CM-12-469
Laroche-Traineau J. [00997](#) | CM-09-997
Larochette M. [00170](#) | AF-04-170
Laroussi Y. [00420](#) | CM-06-420
Larreta-Garde V. [01607](#) | CM-09-1607
Lartigue S. [01077](#) | CM-18-1077
Lartigue-Korinek S. [01457](#) | AF-18-1457
Laruelle S. [00985](#) | AF-02-985
Lasbleiz C. [00509](#) | AF-09-509
Lasne A.C. [01548](#) | KN-06-1548
Lassalle B. [00887](#) | CM-15-887
Lassegue P. [00670](#) | CM-14-670
Lassouane F. [00045](#) | AF-02-45
Lassri H. [00007](#) | AF-10-7
Latil P. [01233](#) | CM-07-1233, [01234](#) | CM-15-1234
Latroche M. [00599](#) | KN-02-599, [00613](#) | CM-02-613, [00903](#) | CM-02-903, [01181](#) | CM-02-1181, [01192](#) | CM-02-1192
Lau C. [00862](#) | CM-15-862
Laucournet R. [01442](#) | CM-03-1443
Laumonier J. [00271](#) | CM-11-271
Launois P. [00720](#) | CM-12-720, [01265](#) | KN-12-1265, [01305](#) | CM-14-1305
Laure M. [00854](#) | KN-02-854
Laureline P. [01382](#) | CM-10-1382
Laurence S. [00901](#) | AF-10-901
Laurencin D. [00287](#) | CM-04-287, [00547](#) | CM-09-547, [01165](#) | CM-09-1165, [00986](#) | CM-12-986
Laurent H. [00055](#) | AF-12-55
Laurent G. [00947](#) | AF-09-947
Laurent C. [00467](#) | AF-17-467
Laurent-Brocq M. [01199](#) | CM-04-1199, [01155](#) | CM-07-1155, [01173](#) | CM-07-1173, [01530](#) | CM-17-1530, [01252](#) | AF-18-1252
Lauro F. [00243](#) | KN-01-243, [00206](#) | CM-07-206
Laux D. [00931](#) | CM-07-931
Laux C. [00620](#) | CM-04-620
Lavalle P. [00588](#) | CM-09-588
Lavelaine H. [01620](#) | AF-18-1620
Laverdun A. [01451](#) | AF-15-1451
Lavernhe-Taillard K. [00505](#) | CM-10-505
Laversenne L. [00269](#) | CM-02-269, [00284](#) | AF-02-284, [00599](#) | KN-02-599, [01520](#) | CM-02-1520
Lavie P. [00633](#) | AF-15-633
Lavielle D. [00935](#) | CM-05-935, [00864](#) | CM-15-864
Lavollee C. [01154](#) | CM-05-1154
Lay S. [01468](#) | AF-02-1468, [00992](#) | CI-17-992, [00892](#) | CM-18-892
Layadi A. [01601](#) | AF-10-1601
Layrac G. [00709](#) | CM-09-709, [00536](#) | CM-12-536
Lazar A.M. [00896](#) | CM-05-896
Lazreg H. [00012](#)
Lazzari J.L. [01562](#) | CM-05-1562
Lazzaroni C. [01775](#) | AF-11-1775
Le T. [00068](#) | CM-01-68
Le L.T. [00280](#) | CM-18-280
Le Behec M. [00105](#) | AF-12-105
Le Beulze A. [00699](#) | CM-12-699
Le Bideau J. [00241](#) | AF-02-241, [00244](#) | CM-02-244, [00462](#) | AF-02-462, [01623](#) | AF-02-1623, [00238](#) | AF-10-238
Le Bihan T. [00698](#) | CM-07-698
Le Bihan Q. [00597](#) | CI-18-597, [00597](#) | CI-18-597
Le Blanc G. [00198](#) | CM-07-198, [01085](#) | CM-10-1085
Le Bouar Y. [01427](#) | CM-18-1427, [01597](#) | CM-18-1597
Le Bourhis E. [01459](#) | CM-04-1459, [00416](#) | AF-07-416, [01506](#) | CM-07-1506, [01512](#) | AF-07-1512
Le Bourlot C. [01220](#) | CM-07-1220
Le Bras D. [00365](#) | CM-13-365
Le Breton J.M. [00841](#) | CM-03-841, [01448](#) | AF-03-1448
Le Bris A. [00849](#) | CM-12-849
Le Cadre E. [00500](#) | CM-11-500
Le Clezio E. [00931](#) | CM-07-931
Le Clézio E. [01428](#) | AF-11-1428
Le Comte A. [01087](#) | CM-02-1087
Le Coq L. [01075](#) | AF-11-1075
Le Corre A. [01188](#) | CM-02-1188
Le Corre V. [00628](#) | CM-07-628
Le Droumaguet B. [01269](#) | KN-11-1269, [01277](#) | CM-12-1277
Le Floch S. [00437](#) | AF-11-437, [01690](#) | CM-14-1690
Le Gac A. [00436](#) | CM-08-436
Le Gallet S. [00098](#) | CM-17-98, [00735](#) | CM-17-735, [01117](#) | CM-17-1117
Le Gloannec B. [00151](#) | CM-13-151
Le Lay G. [01669](#) | CM-04-1669, [01668](#) | AF-12-1668
Le Mercier T. [01036](#) | CM-02-1036
Le Moigne N. [01161](#) | CM-01-1161
Le Nader V. [01396](#) | CM-16-1396
Le Naour C. [00339](#) | AF-15-339
Le Nué C. [01142](#) | CM-15-1142
Le Parc R. [01461](#) | AF-02-1461, [01339](#) | CM-04-1339, [01551](#) | CM-14-1551
Le Port P. [01492](#) | CM-13-1492
Le Quoc H. [00269](#) | CM-02-269
Le Roux N. [01220](#) | CM-07-1220, [01132](#) | CM-17-1132
Le Roy R. [00563](#) | CM-01-563
Le Saout G. [00068](#) | CM-01-68, [01067](#) | CM-16-1067
Le Saux M. [00936](#) | CM-18-936
Le Strat F. [00872](#) | AF-07-872
Le Thuaut M. [00204](#) | CM-06-204
Le Troëdec M. [01244](#) | CM-18-1244
Le Trong H. [00991](#) | AF-10-991, [01001](#) | AF-10-1001
Lebaal N. [00397](#) | AF-18-397
Lebaili S. [00510](#) | AF-13-510, [00511](#) | AF-16-511, [01657](#) | AF-18-1657, [01630](#) | AF-05-1630
Lebaudy P. [01347](#) | AF-09-1347
Lebeau B. [00640](#) | CM-11-640, [00667](#) | AF-11-667, [00681](#) | AF-11-681
Lebègue E. [01087](#) | CM-02-1087
Leblanc N. [01372](#) | CM-01-1372, [01453](#) | CM-01-1453, [01549](#) | CM-01-1549
Lebon F. [00275](#) | CM-05-275
Lebouin C. [00177](#) | CM-02-177, [01736](#) | AF-02-1736, [01048](#) |

AF-04-1048
 Lebrun L. [00371](#) | AF-01-371
 Lecamp L. [01347](#) | AF-09-1347
 Lecas T. [00965](#) | AF-04-965
 Leccia E. [01234](#) | CM-15-1234
 Lechartier A. [00097](#) | CM-18-97
 Lechelle J. [00294](#) | AF-16-294, [00180](#) | CM-17-180
 Lechelon M. [00509](#) | AF-09-509
 Lechevalier D. [00413](#) | CM-16-413
 Leclech C. [00733](#) | AF-11-733
 Leclerc W. [00203](#) | CM-10-203, [00256](#) | CM-10-256
 Leclerc E. [00896](#) | CM-05-896
 Lecocq A. [00985](#) | AF-02-985
 Lecoq P. [01092](#) | AF-10-1092
 Lecompte J.P. [00850](#) | AF-09-850
 Lecomte A. [00638](#) | AF-01-638, [00962](#) | CM-01-962
 Lecomte-Nana G. [00875](#) | CM-17-875
 Lecomte-Nana G.L. [01687](#) | CM-01-1687
 Leconte Y. [00759](#) | CM-12-759, [00694](#) | AF-17-694, [00735](#) | CM-17-735, [01394](#) | CM-17-1394
 Lecoq H. [00095](#) | CM-02-95
 Lecoq D. [01437](#) | AF-08-1437
 Lecourt M. [00028](#) | KN-01-28
 Lecoutre G. [01559](#) | AF-10-1559
 Lecouturier F. [00467](#) | AF-17-467
 Lectez S. [00777](#) | CM-11-777
 Ledain O. [00291](#) | CM-17-291
 Ledoux X. [00742](#) | CM-18-742
 Lee E. [00481](#) | CM-12-481
 Lefaix-Jeuland H. [00298](#) | AF-16-298, [00301](#) | CM-16-301
 Lefevre C. [00420](#) | CM-06-420, [00217](#) | CM-10-217, [00623](#) | CM-12-623
 Lefèvre G. [00319](#) | CM-11-319
 Lefez B. [00100](#) | CM-06-100, [00100](#) | CM-06-100
 Lefort H. [00339](#) | AF-15-339
 Lefort R. [00462](#) | AF-02-462, [00895](#) | CM-11-895
 Lefrançois A. [00198](#) | CM-07-198
 Legein C. [00969](#) | CM-02-969
 Legendre S. [00539](#) | CM-05-539
 Legendre M. [00889](#) | CM-10-889, [01434](#) | CM-16-1434
 Legendre F. [00632](#) | CM-15-632
 Leger R. [00630](#) | CM-07-630
 Léger R. [01370](#) | CM-01-1370
 Léger-Delcourt E. [01588](#) | CM-05-1588
 Legoff X. [00839](#) | CM-10-839
 Legrand V. [00639](#) | CM-13-639
 Legris A. [01162](#) | CM-07-1162, [00871](#) | AF-17-871, [00308](#) | CM-18-308, [00311](#) | CM-18-311
 Legros M. [01065](#) | CM-07-1065, [00634](#) | CM-16-634, [01077](#) | CM-18-1077
 Lejars M. [00939](#) | AF-20-939
 Lejeune M. [01288](#) | CM-09-1288, [01485](#) | CM-17-1485
 Lemaire T. [01269](#) | KN-11-1269
 Lemboub F. [00259](#) | AF-18-259
 Lemechko P. [01293](#) | CM-09-1293
 Lemmonier S. [00925](#) | AF-17-925
 Lemoine P. [01545](#) | AF-17-1545
 Lemoine X. [01070](#) | CM-07-1070
 Lemonnier S. [00322](#) | CM-02-322, [00650](#) | AF-17-650, [00792](#) | CM-17-792, [00809](#) | CM-17-809, [00846](#) | AF-17-846, [00913](#) | AF-17-913, [00153](#) | CM-19-153
 Lemordant D. [00706](#) | AF-02-706
 Lenain J.C. [00690](#) | CM-06-690
 Lenertz M. [00814](#) | CM-12-814
 Lenglet S. [00835](#) | AF-09-835
 Lenoir B. [00248](#) | CM-02-248, [00251](#) | CM-02-251, [01150](#) | CM-02-1150, [01183](#) | AF-02-1183, [00235](#) | CM-08-235
 Lenormand P. [00676](#) | CM-02-676, [00051](#) | CM-04-51
 Lenormand H. [01372](#) | CM-01-1372
 Léonard M. [01618](#) | CM-09-1618
 Léonard D. [01748](#) | KN-04-1748
 Léonel E. [01192](#) | CM-02-1192
 Léotoing L. [00627](#) | AF-07-627
 Lepetitcorps Y. [00372](#) | AF-17-372
 Leprince S. [00961](#) | CM-09-961
 Lerari D. [01605](#) | AF-04-1605
 Leray P. [01225](#) | AF-18-1225
 Lerche D. [01679](#) | CM-05-1679
 Lère-Porte J.P. [01260](#) | CM-10-1260
 Leriche A. [00414](#) | CM-07-414, [00736](#) | AF-09-736, [00761](#) | AF-09-761, [00809](#) | CM-17-809, [00846](#) | AF-17-846, [01365](#) | CM-17-1365
 Leridon B. [01132](#) | CM-17-1132
 Lerouge T. [00970](#) | CM-08-970
 Leroux F. [01332](#) | KN-02-1332, [00746](#) | AF-11-746, [01246](#) | CM-11-1246, [01333](#) | CM-11-1333
 Leroy J. [01217](#) | CM-02-1217
 Leroy A. [01136](#) | CM-16-1136
 Leroy E. [01173](#) | CM-07-1173
 Lesage P. [00074](#) | AF-02-74
 Lesecq M. [00945](#) | CM-04-945
 Lesseur J. [00984](#) | CM-10-984, [01523](#) | CM-17-1523
 Lestriez B. [00231](#) | AF-02-231, [00241](#) | AF-02-241, [00706](#) | AF-02-706, [01082](#) | CM-02-1082
 Lesturgez S. [00621](#) | CM-10-621
 Lesueur D. [00185](#) | CM-01-185
 Lethien C. [00738](#) | CM-02-738
 Létoublon A. [01188](#) | CM-02-1188
 Leuvrey C. [00623](#) | CM-12-623
 Levacher D. [01453](#) | CM-01-1453
 Levallois C. [01188](#) | CM-02-1188
 Levassort F. [01402](#) | CM-10-1402
 Leveau L. [00917](#) | CM-02-917, [00928](#) | AF-02-928, [01354](#) | CM-02-1354, [01566](#) | AF-02-1566
 Lévêque J.M. [00589](#) | CM-11-589, [00702](#) | AF-14-702
 Levesque A. [00376](#) | CM-05-376, [00942](#) | AF-10-942
 Levet C. [00734](#) | CM-16-734
 Levillain J. [01030](#) | AF-12-1030
 Levitz P. [01623](#) | AF-02-1623, [01625](#) | CM-11-1625
 Levshov D. [01585](#) | CM-14-1585
 Leyssale J.M. [01380](#) | CM-08-1380, [01310](#) | CM-14-1310, [01378](#) | KN-14-1378, [01224](#) | CI-16-1224
 Lhuillier P.E. [00755](#) | CM-06-755
 Li H. [01215](#) | CM-16-1215
 Li W. [00969](#) | CM-02-969
 Li Z. [00599](#) | KN-02-599, [00807](#) | CM-05-807
 Li M.H. [01502](#) | AF-09-1502
 Li F. [00383](#) | CM-11-383
 Li S. [00385](#) | CM-09-385
 Li D. [00942](#) | AF-10-942
 Liandrat S. [01500](#) | CM-01-1500, [01534](#) | CM-01-1534
 Liang S. [01108](#) | CM-01-1108, [01107](#) | CM-07-1107
 Liao H. [00993](#) | CM-06-993
 Licsandru E. [00209](#) | CM-11-209
 Lilensten L. [01326](#) | AF-06-1326, [00933](#) | CM-07-933, [01111](#) | CM-18-1111, [01252](#) | AF-18-1252, [01331](#) | CM-18-1331
 Limam A. [01729](#) | AF-01-1729
 Lincot D. [01750](#) | CI-02-1750
 Lioté F. [01165](#) | CM-09-1165
 Lippens P.E. [00410](#) | CM-02-410, [00660](#) | AF-02-660, [01221](#) | CM-02-1221, [01780](#) | AF-02-1780
 Liu W. [01568](#) | AF-09-1568
 Liu J. [01122](#) | CM-07-1122, [01123](#) | KN-07-1123
 Liu Y. [01025](#) | KN-12-1025
 Liu X.J. [00898](#) | CM-02-898, [01003](#) | CM-14-1003
 Livi S. [00352](#) | CM-12-352, [00529](#) | KN-12-529, [00553](#) | AF-12-553, [00559](#) | CM-12-559
 Llewellyn P. [00177](#) | CM-02-177, [00598](#) | AF-11-598
 Lochegnies D. [00020](#) | CM-08-20
 Lochet N. [00534](#) | CM-18-534
 Locq D. [01212](#) | CM-19-1212
 Logé R. [01323](#) | CM-18-1323
 Loic V. [01038](#) | CM-11-1038
 Loic P. [01572](#) | CM-07-1572
 Loir A.S. [00457](#) | CM-14-457
 Loiseau E. [01637](#) | CM-09-1637
 Loiseau A. [01083](#) | CM-09-1083, [01080](#) | KN-12-1080, [01099](#) | CM-14-1099, [01688](#) | CM-14-1688

Loisnard D. [01044](#) | CM-07-1044
 Ljou E. [01282](#) | KN-02-1282, [01736](#) | AF-02-1736
 Lombez L. [01188](#) | CM-02-1188
 Lonchambon P. [01590](#) | CM-04-1590
 Long J. [00342](#) | CM-10-342, [00469](#) | CM-12-469
 Longère P. [00737](#) | CM-07-737, [00828](#) | KN-07-828
 Longo R. [00931](#) | CM-07-931
 Longuet J.L. [00316](#) | CM-05-316
 Lopes E.B. [00251](#) | CM-02-251, [01150](#) | CM-02-1150, [00235](#) | CM-08-235
 Lopes Selvati A.C. [01551](#) | CM-14-1551
 Lopez Galindo A. [00549](#) | CM-11-549
 Lopez-Cuesta J.M. [00630](#) | CM-07-630, [00174](#) | CM-16-174, [01067](#) | CM-16-1067
 Lorant S. [00231](#) | AF-02-231
 Loreal O. [01120](#) | CM-08-1120
 Lorentz V. [01561](#) | CM-16-1561
 Lorgouilloux Y. [00203](#) | CM-10-203, [00256](#) | CM-10-256
 Lorrette C. [00266](#) | AF-16-266
 Lors C. [00444](#) | AF-01-444
 Los S. [00702](#) | AF-14-702
 Louafi Y. [01286](#) | AF-10-1286
 Loubat C. [00401](#) | CM-11-401, [00409](#) | AF-11-409
 Louis-Joseph A. [01623](#) | AF-02-1623
 Lounis Z. [00518](#) | AF-10-518
 Lounis A. [00052](#) | AF-06-52, [00054](#) | CM-15-54
 Loupiac C. [01738](#) | AF-15-1738
 Louradour E. [00090](#) | AF-02-90, [00401](#) | CM-11-401
 Lourdin P. [01248](#) | CM-04-1248, [01464](#) | AF-10-1464
 Lozach A. [00031](#) | CM-13-31
 Lozsach M. [01508](#) | AF-09-1508
 Lu Y. [00454](#) | AF-10-454, [00092](#) | CM-13-92
 Lû M. [00122](#) | CM-10-122
 Luc D. [01038](#) | CM-11-1038
 Lucas J. [01120](#) | CM-08-1120
 Lucas B. [00990](#) | AF-05-990
 Lucas R. [01317](#) | AF-16-1317, [01394](#) | CM-17-1394
 Luchnikov V. [00173](#) | CI-09-173, [01079](#) | CM-11-1079
 Ludosky D. [00542](#) | CM-01-542
 Luengo L. [00055](#) | AF-12-55
 Lukanov P. [01590](#) | CM-04-1590
 Ly H.B. [00441](#) | CM-11-441, [01269](#) | KN-11-1269
 Lynch B. [00574](#) | CM-09-574
 Lyoussi A. [01227](#) | AF-10-1227

M

M'chaar R. [01400](#)
 Ma Q. [00350](#) | CM-11-350
 Maache M. [01138](#) | CM-04-1138
 Maad F. [00134](#) | CM-06-134
 Maas M. [00785](#) | AF-02-785
 Maât N. [00841](#) | CM-03-841
 Maaza L. [01062](#) | AF-09-1062
 Macaigne R. [01545](#) | AF-17-1545
 Macaud M. [00777](#) | CM-11-777
 Macia F. [01561](#) | CM-16-1561
 Madani T. [00584](#) | CM-07-584
 Madeddu J.M. [00825](#) | CM-19-825
 Magaud L. [01511](#) | CM-14-1511
 Maggi G. [01705](#) | CM-06-1705
 Maglione M. [00147](#) | CM-10-147, [00918](#) | CM-10-918, [00984](#) | CM-10-984, [01720](#) | CI-10-1720, [01133](#) | CM-17-1133, [01523](#) | CM-17-1523
 Magnier E. [00598](#) | AF-11-598
 Magniont C. C. [01718](#) | AF-01-1718
 Mahaud M. [00146](#) | CM-07-146
 Mahi S. [01441](#) | AF-07-1441
 Mahieu A. [01372](#) | CM-01-1372, [01549](#) | CM-01-1549
 Mahiou R. [01529](#) | CM-10-1529
 Mahjoub T. [00958](#) | AF-13-958
 Mahon T. [00739](#) | CM-10-739
 Mahroug A. [01555](#) | AF-18-1555
 Maigre H. [00219](#) | CM-07-219, [00745](#) | CM-07-745
 Maillard H. [00233](#) | CM-05-233
 Maillard P. [00395](#) | CM-09-395, [00583](#) | CM-09-583, [01258](#) | CM-09-1258
 Maillé L. [00291](#) | CM-17-291
 Maire E. [00039](#) | CM-07-39, [00182](#) | CM-07-182, [01478](#) | KN-07-1478, [00458](#) | CM-10-458, [00212](#) | CM-11-212, [01479](#) | CM-11-1479, [00199](#) | CM-18-199
 Maire É. [00543](#) | AF-02-543
 Maître A. [01317](#) | AF-16-1317, [00994](#) | CM-17-994, [01149](#) | CM-17-1149, [01394](#) | CM-17-1394
 Majérus O. [00970](#) | CM-08-970
 Majimel J. [01133](#) | CM-17-1133
 Malaplate J. [00204](#) | CM-06-204, [01541](#) | AF-06-1541, [01381](#) | CM-18-1381
 Malard B. [00167](#) | CM-06-167, [00625](#) | CM-07-625, [00195](#) | CM-15-195, [01739](#) | AF-15-1739
 Malard V. [00247](#) | AF-18-247
 Malick J. [00841](#) | CM-03-841
 Malié A. [00362](#) | KN-05-362
 Mallarino S. [00820](#) | CM-06-820
 Mallet-Ladeira P. [01310](#) | CM-14-1310, [01547](#) | CM-14-1547
 Malo S. [00952](#) | AF-12-952
 Mamatimin A. [01440](#) | CM-10-1440
 Maminska K. [00959](#) | CM-18-959
 Mammeri F. [01459](#) | CM-04-1459
 Manach P.Y. [00158](#) | CM-07-158
 Manaud J.P. [00312](#) | CM-05-312
 Mancaux J.M. [00856](#) | CM-04-856
 Mané Z. [00230](#) | CM-16-230
 Manga E.D. [01428](#) | AF-11-1428
 Mangelinck N. [00171](#) | CM-15-171
 Mangelinck D. [01050](#) | CM-05-1050, [01039](#) | CM-18-1039, [01219](#) | CM-18-1219
 Manghi M. [01703](#) | CM-11-1703
 Mangin S. [01287](#) | AF-04-1287
 Maniere C. [01069](#) | CM-17-1069
 Manieros S. [01092](#) | AF-10-1092
 Mano N. [01282](#) | KN-02-1282
 Manoury E. [01216](#) | CM-04-1216
 Mansouri S. [01255](#) | CM-11-1255, [01546](#) | AF-11-1546
 Mansri A. [00302](#) | AF-10-302
 Mantel M. [00097](#) | CM-18-97, [00106](#) | CM-18-106, [00482](#) | CM-18-482, [00482](#) | CM-18-482
 Mantoux A. [01468](#) | AF-02-1468, [01481](#) | CM-05-1481
 Maouch H. [00566](#) | AF-18-566
 Maoudj Y. [01589](#) | AF-02-1589
 Marais S. [00371](#) | AF-01-371
 Maranzana G. [00617](#) | CM-02-617
 Marcadon V. [00327](#) | CM-07-327
 Marceau E. [01112](#) | CM-04-1112
 Marcelin S. [00320](#) | CM-06-320
 March K. [01099](#) | CM-14-1099
 Marchat D. [01454](#) | CM-09-1454, [01462](#) | CM-09-1462
 Marchet P. [00982](#) | CM-05-982, [00990](#) | AF-05-990, [01402](#) | CM-10-1402
 Marcilhac A. [00642](#) | CM-09-642
 Marcos G. [01599](#) | CM-05-1599, [01600](#) | CM-18-1600
 Marcotte N. [00486](#) | CM-11-486, [00771](#) | KN-12-771
 Marcoux P. [01297](#) | CM-11-1297
 Marcus P. [00829](#) | CM-04-829, [01195](#) | KN-06-1195, [01318](#) | CM-06-1318
 Mareau C. [01009](#) | CM-07-1009
 Marêché J.F. [00673](#) | CM-14-673, [00764](#) | AF-14-764
 Margailan A. [00321](#) | CM-11-321
 Mariage E. [00576](#) | CI-16-576
 Marichal C. [00667](#) | AF-11-667
 Marijon J.B. [01044](#) | CM-07-1044, [00943](#) | CM-15-943
 Marinca T.F. [00541](#) | AF-10-541, [00591](#) | CM-10-591, [00593](#) | AF-10-593, [01011](#) | AF-10-1011
 Marinel S. [00138](#) | CM-17-138, [00605](#) | CM-17-605, [00611](#) | AF-17-611, [00992](#) | CI-17-992, [01365](#) | CM-17-1365, [01545](#) | AF-17-1545
 Marinha D. [00303](#) | CM-02-303
 Marini B. [00443](#) | CM-18-443, [00606](#) | CM-18-606

Marino C. [00706](#) | AF-02-706, [00143](#) | CM-15-143
 Mariño M. [00270](#) | CM-04-270
 Marlair G. [00985](#) | AF-02-985
 Marlière C. [00427](#) | AF-09-427
 Marnier G. [00317](#) | CM-07-317, [00677](#) | CM-17-677
 Maron S. [00387](#) | CM-10-387
 Maron L. [01395](#) | CM-11-1395
 Marques M.A.L. [01690](#) | CM-14-1690
 Marquestaut N. [00909](#) | CM-08-909
 Marre S. [01300](#) | CM-08-1300, [01052](#) | CM-12-1052
 Marry N. [00993](#) | CM-06-993
 Marry V. [00716](#) | CM-11-716
 Marsal A. [00220](#) | CM-05-220
 Martaj N. [01151](#) | AF-02-1151, [01450](#) | CM-10-1450
 Martel B. [01498](#) | CM-09-1498
 Marteleur M. [01140](#) | CI-18-1140
 Martello L. [00961](#) | CM-09-961
 Martens J. [01383](#) | CM-03-1383
 Martiane C. [01078](#) | CM-11-1078
 Martias C. [01687](#) | CM-01-1687
 Martin G. [01059](#) | CM-04-1059, [01464](#) | AF-10-1464, [01707](#) | CM-19-1707
 Martin E. [00360](#) | CM-05-360, [01363](#) | KN-07-1363
 Martin M.B. [01779](#) | PL-1779
 Martin C. [00282](#) | CM-07-282, [00058](#) | CM-11-58, [01420](#) | AF-14-1420, [01619](#) | CM-15-1619, [01139](#) | CI-16-1139, [00671](#) | AF-18-671
 Martin A. [01498](#) | CM-09-1498
 Martin C.L. [00468](#) | CM-17-468, [00472](#) | AF-17-472
 Martin F. [00140](#) | KN-06-140, [01049](#) | KN-06-1049
 Martin O. [00878](#) | CM-16-878, [01102](#) | CM-16-1102, [01777](#) | AF-16-1777
 Martin T. [00776](#) | CM-10-776
 Martinavicius A. [00838](#) | CM-04-838
 Martinelli L. [01345](#) | CM-06-1345
 Martinez J. [01604](#) | CM-09-1604, [00356](#) | CM-11-356, [00079](#) | KN-12-79
 Martinez H. [00706](#) | AF-02-706, [01332](#) | KN-02-1332
 Martinez F. [01196](#) | AF-12-1196
 Martinez J.M. [00960](#) | CM-14-960
 Martin-Garin A. [00758](#) | AF-06-758
 Martin-Gondre L. [01744](#) | AF-11-1744
 Martini M. [01773](#) | CI-09-1773
 Martins J.I. [01247](#) | CM-06-1247
 Marty G. [01220](#) | CM-07-1220
 Maruyama B. [01688](#) | CM-14-1688, [01753](#) | KN-14-1753
 Marx H.W. [00310](#) | AF-15-310
 Mary N. [00863](#) | CM-06-863
 Maslov M. [01538](#) | CM-14-1538
 Masquelier N. [00286](#) | CM-18-286
 Masquelier C. [01271](#) | KN-02-1271, [01266](#) | CM-15-1266
 Masri T. [00779](#) | CM-13-779
 Massacret N. [01595](#) | CM-13-1595
 Masschelein P. [00248](#) | CM-02-248
 Masse S. [00061](#) | CM-11-61
 Masseboeuf A. [01094](#) | AF-14-1094
 Masselin P. [01437](#) | AF-08-1437
 Massiani P. [01510](#) | AF-02-1510
 Massiera G. [01637](#) | CM-09-1637
 Massines F. [00620](#) | CM-04-620
 Massinon D. [01588](#) | CM-05-1588
 Massobrio C. [01366](#) | CM-08-1366
 Masson S. [00589](#) | CM-11-589
 Masson R. [01374](#) | KN-11-1374
 Masson O. [00990](#) | AF-05-990
 Massonnet N. [00237](#) | KN-02-237, [00246](#) | AF-02-246
 Massoud T. [01195](#) | KN-06-1195
 Matar S. [01592](#) | AF-02-1592
 Mateo A.M. [00646](#) | AF-18-646
 Matera P. [00721](#) | CM-10-721
 Matheron M. [01564](#) | CM-02-1564
 Mathiaud J. [00734](#) | CM-16-734
 Mathiaud R. [01030](#) | AF-12-1030
 Mathieu E. [01242](#) | CM-10-1242
 Mathieu J.P. [00784](#) | CM-07-784
 Mathieu M. [00686](#) | AF-09-686
 Mathieu S. [00861](#) | CM-05-861, [01007](#) | CM-06-1007, [01007](#) | CM-06-1007, [01201](#) | CI-16-1201
 Mathieu K. [01786](#) | CM-14-1786
 Mathieu A. [00107](#) | CM-13-107
 Mathon M.H. [00633](#) | AF-15-633, [01142](#) | CM-15-1142, [01299](#) | CM-15-1299, [00534](#) | CM-18-534, [00655](#) | CM-18-655
 Mathonnière C. [01407](#) | AF-12-1407
 Matringe C. [00725](#) | CM-15-725
 Matsumoto T. [00206](#) | CM-07-206
 Mattiuzzi D. [00618](#) | CM-06-618
 Mattrand C. [00649](#) | CM-07-649
 Matzen G. [00920](#) | CM-17-920
 Maclair C. [00714](#) | CM-09-714
 Maugard B. [01187](#) | CI-16-1187
 Maugis P. [00632](#) | CM-15-632, [01158](#) | CM-18-1158, [01219](#) | CM-18-1219, [01419](#) | CM-18-1419
 Mauguen G. [01488](#) | CM-17-1488
 Mauline L. [00586](#) | CM-04-586
 Maurel M.C. [01469](#) | CM-04-1469
 Maurel V. [00366](#) | CM-05-366, [00759](#) | CM-12-759
 Maurel-Pantel A. [00275](#) | CM-05-275
 Maurice C. [01044](#) | CM-07-1044
 Maurice V. [00829](#) | CM-04-829, [01195](#) | KN-06-1195
 Mauriello Jimenez C. [01258](#) | CM-09-1258
 Maurin I. [01159](#) | CM-10-1159, [01160](#) | CM-12-1160
 Maurin G. [00350](#) | CM-11-350, [00598](#) | AF-11-598
 Maurin-Pasturel G. [00469](#) | CM-12-469
 Maurizi L. [00944](#) | KN-12-944
 Mauroy V. [01227](#) | AF-10-1227
 Maury F. [00373](#) | CM-11-373
 Mauvy F. [01147](#) | CM-02-1147
 Maximilien S. [00602](#) | CM-01-602
 Mayer C. [01682](#) | AF-10-1682
 May-Masnou A. [00336](#) | CM-11-336
 Maynadier A. [00505](#) | CM-10-505
 Maynadier M. [00395](#) | CM-09-395, [00583](#) | CM-09-583, [01258](#) | CM-09-1258
 Mayne-Lhermite M. [00735](#) | CM-17-735
 Mayne-L'hermite M. [00577](#) | CM-02-577, [01085](#) | CM-10-1085, [00496](#) | CM-14-496, [01232](#) | CM-14-1232, [01678](#) | CM-14-1678
 Mazeas F. [00586](#) | CM-04-586
 Mazen F. [00091](#) | CM-04-91
 Mazerolle F. [00275](#) | CM-05-275
 Mazerolles L. [01457](#) | AF-18-1457
 Mazet T. [00477](#) | CM-10-477, [01254](#) | CM-10-1254
 Mazière M. [00601](#) | CM-07-601, [00199](#) | CM-18-199
 M'chaar R. [01704](#) | AF-18-1704
 Méar F. [00981](#) | CM-08-981, [00262](#) | CM-16-262
 Mebark N. [00977](#) | CM-09-977
 Mebarki M. [01601](#) | AF-10-1601
 Mebdoua Y. [01584](#) | AF-05-1584
 Mebrouki A. [01239](#) | AF-01-1239
 Mecuson G. [00899](#) | CM-19-899
 Meddah S. [00804](#) | AF-09-804, [00833](#) | AF-09-833
 Medhi A. [00079](#) | KN-12-79
 Medjnoun K. [00972](#) | CM-04-972
 Medlej H. [01440](#) | CM-10-1440
 Meffre A. [00478](#) | CM-02-478
 Mège-Revil A. [00608](#) | CM-05-608, [01072](#) | CM-05-1072
 Meghabar R. [00278](#) | AF-01-278, [00923](#) | AF-01-923
 Meghoufel F.Z. [01713](#) | AF-02-1713, [01715](#) | AF-10-1715
 Megrous Y. [00228](#) | AF-10-228
 Mehdaoui S. [01628](#) | AF-02-1628
 Mehdi A. [00728](#) | AF-02-728, [01604](#) | CM-09-1604, [00587](#) | AF-10-587, [00356](#) | CM-11-356
 Mehdi B. [00555](#) | AF-02-555, [00557](#) | AF-18-557
 Meille S. [00182](#) | CM-07-182, [00628](#) | CM-07-628, [00250](#) | CM-09-250
 Meillot E. [01587](#) | CM-05-1587
 Meireles M. [01226](#) | CM-05-1226, [01229](#) | CM-05-1229
 Mejrri A. [00447](#) | AF-09-447

Mekkaoui A. [01503](#) | AF-05-1503
Mekkaoui M. [00159](#) | AF-15-159
Mélé P. [01290](#) | CM-02-1290
Melinte G. [01003](#) | CM-14-1003, [01422](#) | CM-14-1422
Melkonian J.M. [00635](#) | CM-10-635
Mellas M. [01207](#) | AF-07-1207
Mellet N. [01139](#) | CI-16-1139
Mellier D. [00261](#) | CM-01-261
Menad N.E. [01448](#) | AF-03-1448, [01501](#) | AF-16-1501
Menad K. [01685](#) | AF-11-1685
Menard Y. [01501](#) | AF-16-1501
Menard-Moyon C. [01582](#) | CM-14-1582
Menguy N. [00527](#) | CM-12-527
Menia S. [00045](#) | AF-02-45, [00046](#) | AF-11-46
Menou E. [01225](#) | AF-18-1225
Menta M. [01186](#) | CM-09-1186
Mentré O. [00874](#) | CM-03-874, [00122](#) | CM-10-122, [00814](#) | CM-12-814
Menu M.J. [00586](#) | CM-04-586, [01154](#) | CM-05-1154, [00080](#) | CM-12-80
Menu M. [01156](#) | CM-05-1156
Merabet F. [01452](#) | AF-07-1452
Merabet S. [00552](#) | AF-10-552
Mercader C. [00456](#) | AF-12-456
Mercier S. [00691](#) | CM-07-691, [00831](#) | CM-07-831
Meroni S. [01509](#) | CM-10-1509, [01132](#) | CM-17-1132
Merdas A. [01651](#) | AF-07-1651, [01658](#) | AF-20-1658, [01671](#) | AF-20-1671
Mericq J.P. [00675](#) | CM-03-675, [01740](#) | AF-03-1740
Merle N. [01395](#) | CM-11-1395
Merlen A. [00300](#) | CM-11-300
Mesbah A.H. [01239](#) | AF-01-1239
Mesbah A. [00368](#) | AF-02-368, [00418](#) | CM-03-418, [00429](#) | CM-08-429, [01190](#) | CM-16-1190, [01643](#) | CM-16-1643
Mesguich D. [00467](#) | AF-17-467
Meski S. [00533](#) | AF-09-533
Mespoulet J. [00822](#) | CM-07-822, [00911](#) | CM-07-911, [00924](#) | CM-16-924, [00825](#) | CM-19-825
Messai A. [01651](#) | AF-07-1651, [01671](#) | AF-20-1671
Messan A. [00696](#) | CM-01-696, [01148](#) | CM-01-1148
Messaoudi H. [01606](#) | KN-02-1606
Messaoudi N. [00024](#) | AF-05-24
Mestrallet B. [00721](#) | CM-10-721
Metge P. [00899](#) | CM-19-899
Méthivier C. [01112](#) | CM-04-1112
Meunier C. [01491](#) | AF-13-1491, [00470](#) | AF-14-470, [00672](#) | AF-17-672, [00992](#) | CI-17-992
Meuret S. [01786](#) | CM-14-1786
Mevellec J.Y. [00147](#) | CM-10-147
Meyer F. [01482](#) | CM-09-1482
Meyer N. [00097](#) | CM-18-97, [00106](#) | CM-18-106, [00482](#) | CM-18-482
Meyer M. [00728](#) | AF-02-728
Meyer Y. [00074](#) | AF-02-74
Meylheuc T. [00638](#) | AF-01-638, [00867](#) | CM-01-867
Méziand S. [00546](#) | AF-02-546, [00544](#) | AF-10-544, [00550](#) | AF-10-550
Meziani D. [00279](#) | AF-04-279
Meziani M. [00150](#) | AF-11-150
Meziani S. [00029](#) | AF-12-29
Mezrag B. [01131](#) | CM-13-1131
Mhamed M.C. [00862](#) | CM-15-862
Mhanna R. [00895](#) | CM-11-895
Mican S. [01101](#) | CM-10-1101
Micha J.S. [00943](#) | CM-15-943
Michalon J.Y. [00457](#) | CM-14-457
Michaud W. [00274](#) | CM-13-274
Michaut B. [01541](#) | AF-06-1541
Micheau O. [00432](#) | CM-09-432
Michel T. [01551](#) | CM-14-1551, [01585](#) | CM-14-1585
Michel M. [01026](#) | CM-06-1026, [01027](#) | CM-16-1027
Michel R. [00049](#) | CM-16-49
Michel K. [01120](#) | CM-08-1120, [01300](#) | CM-08-1300
Michel L. [01078](#) | CM-11-1078
Michel C. [00202](#) | CM-11-202
Michel D. [00995](#) | CM-01-995
Michel B. [00326](#) | CM-07-326, [00778](#) | CM-07-778, [00610](#) | AF-16-610
Michelin L. [00667](#) | AF-11-667
Michelot A. [01216](#) | CM-04-1216
Micoulaut M. [00515](#) | CM-08-515
Mielniczuk B. [00127](#) | CM-07-127
Miguel Sabio R. [00080](#) | CM-12-80
Mihail B. [00209](#) | CM-11-209
Mikhailov S. [00470](#) | AF-14-470
Mikolasek M. [01466](#) | CM-14-1466
Milesi F. [00091](#) | CM-04-91
Milhet X. [00363](#) | CM-05-363, [00359](#) | CM-10-359, [00498](#) | AF-10-498
Millera T. [00864](#) | CM-15-864
Millet P. [01772](#) | CM-02-1772, [00826](#) | AF-12-826
Millet Y. [01228](#) | CM-19-1228
Millot Y. [01469](#) | CM-04-1469
Millot T. [00204](#) | CM-06-204, [00828](#) | KN-07-828
Millot N. [00900](#) | CM-09-900, [01083](#) | CM-09-1083, [00944](#) | KN-12-944, [01080](#) | KN-12-1080
Miloudi H. [01134](#) | CM-04-1134, [01008](#) | AF-11-1008
Minea T. [01092](#) | AF-10-1092
Minéa T. [01217](#) | CM-02-1217, [01232](#) | CM-14-1232
Mineva T. [00466](#) | AF-11-466
Ming Z. [00383](#) | CM-11-383
Minier L. [00098](#) | CM-17-98, [00740](#) | CM-17-740
Minisini B. [00388](#) | CM-09-388
Miquelard-Garnier G. [00568](#) | CM-01-568
Mir A. [00108](#) | CM-01-108
Miraglia S. [01520](#) | CM-02-1520, [01682](#) | AF-10-1682
Mirela Simona V. [01126](#) | KN-04-1126
Mirenda M. [00616](#) | AF-04-616
Mirjole C. [01083](#) | CM-09-1083, [01080](#) | KN-12-1080
Miro S. [00634](#) | CM-16-634
Miroud D. [01413](#) | AF-12-1413, [01767](#) | AF-12-1767, [01202](#) | AF-13-1202, [01657](#) | AF-18-1657
Miserque F. [00102](#) | CM-04-102
Mishra S. [01543](#) | CM-10-1543
Miska P. [01367](#) | AF-04-1367
Missaoui A. [01075](#) | AF-11-1075
Missiaen J.M. [01610](#) | CM-10-1610, [01164](#) | AF-17-1164, [00892](#) | CM-18-892
Missour A. [00194](#) | AF-06-194, [00225](#) | AF-06-225
Mitchell E. [01524](#) | KN-15-1524
Mitcov D. [01407](#) | AF-12-1407
Mithieux J.D. [00894](#) | KN-18-894, [00963](#) | CM-18-963, [00966](#) | CM-18-966
Mitoseriu L. [01523](#) | CM-17-1523
Miyazaki T. [01777](#) | AF-16-1777
Mizera J. [00161](#) | AF-06-161, [01276](#) | AF-06-1276
Moevus M. [00602](#) | CM-01-602
Mohamed Z. [01298](#) | AF-12-1298
Mohamed-Ramzi A. [00405](#) | CM-14-405
Mohammed B. [00040](#) | AF-10-40
Mohammed-Azizi F. [01769](#)
Mohammed-Brahim T. [01554](#) | CM-12-1554
Moinard D. [01464](#) | AF-10-1464
Moisy P. [00399](#) | CM-06-399
Moitrier F. [00322](#) | CM-02-322
Mokhtar F. [00257](#) | AF-08-257
Mokhtari M. [00165](#) | AF-04-165, [00166](#) | AF-04-166, [00181](#) | AF-04-181
Moldovan S. [01566](#) | AF-02-1566, [01477](#) | CM-12-1477, [01422](#) | CM-14-1422
Molina E. [00771](#) | KN-12-771
Molinari A. [00691](#) | CM-07-691, [00831](#) | CM-07-831
Mollicone J. [00051](#) | CM-04-51
Mombrun A. [00733](#) | AF-11-733
Mompean G. [00439](#) | AF-01-439
Mompou F. [01065](#) | CM-07-1065, [01291](#) | KN-07-1291, [01575](#) | AF-07-1575, [01077](#) | CM-18-1077
Monasse B. [01303](#) | KN-04-1303, [01391](#) | CM-04-1391

Monceau D. [00126](#) | CM-06-126, [01321](#) | CM-06-1321, [00467](#) | AF-17-467
Monchiet V. [00441](#) | CM-11-441, [01269](#) | KN-11-1269
Monchoux J.P. [01184](#) | AF-17-1184
Monconduit L. [00229](#) | CM-02-229, [00706](#) | AF-02-706, [00932](#) | CM-02-932, [00143](#) | CM-15-143
Mondet M. [00153](#) | CM-19-153
Monerie Y. [00115](#) | CM-07-CM-07-115, [00127](#) | CM-07-127, [00558](#) | CM-07-558, [00584](#) | CM-07-584, [00713](#) | CM-07-713, [01209](#) | CM-07-1209
Monet G. [00280](#) | CM-18-280
Monge S. [01497](#) | CM-03-1497
Monier R. [01251](#) | CM-13-1251
Monino V. [00289](#) | CM-18-289
Monnard A. [00651](#) | CM-04-651
Monnier J. [01150](#) | CM-02-1150, [01181](#) | CM-02-1181
Monsifrot E. [01424](#) | AF-05-1424, [01436](#) | CM-12-1436
Montagnat M. [00449](#) | CI-18-449
Montagne L. [00981](#) | CM-08-981, [00262](#) | CM-16-262
Montagné P. [00296](#) | CM-02-296
Montarsolo J. [01359](#) | CM-07-1359
Montavon G. [00666](#) | CM-05-666
Montebault A. [01346](#) | AF-09-1346
Montero C. [00503](#) | CM-01-503
Monteuuis O. [01426](#) | CM-01-1426
Montheillet F. [00354](#) | CM-07-354, [00488](#) | CM-07-488, [00894](#) | KN-18-894
Monthieux M. [00670](#) | CM-14-670, [01094](#) | AF-14-1094, [01310](#) | CM-14-1310, [01538](#) | CM-14-1538, [01547](#) | CM-14-1547, [01696](#) | CM-14-1696
Montméat P. [01260](#) | CM-10-1260
Montouillout V. [00424](#) | AF-08-424, [01308](#) | CM-08-1308
Moreau F. [00926](#) | AF-12-926
Moreau M. [00900](#) | CM-09-900, [00944](#) | KN-12-944
Moreau A. [01558](#) | CM-10-1558
Moreau P. [01354](#) | CM-02-1354, [00020](#) | CM-08-20
Moreaud M. [00926](#) | AF-12-926
Moreau-Luchaire C. [01779](#) | PL-1779
Morere A. [00583](#) | CM-09-583
Morère A. [01258](#) | CM-09-1258
Morère A. [00395](#) | CM-09-395
Morfin I. [00632](#) | CM-15-632
Morgeneyer T.F. [00199](#) | CM-18-199
Morille M. [00686](#) | AF-09-686, [00869](#) | AF-09-869
Morin C. [01150](#) | CM-02-1150
Morin A. [01494](#) | CM-02-1494
Morineau D. [00462](#) | AF-02-462, [00895](#) | CM-11-895
Morizet N. [00572](#) | CM-06-572
Mornet S. [00954](#) | CM-09-954, [00997](#) | CM-09-997, [00525](#) | KN-12-525, [00699](#) | CM-12-699, [01133](#) | CM-17-1133
Morthomas J. [00146](#) | CM-07-146
Morvan C. [00371](#) | AF-01-371
Mory J. [00692](#) | CM-10-692
Mosbah A. [00181](#) | AF-04-181
Mosbah S. [00349](#) | AF-04-349
Moskura M. [00773](#) | CM-02-773
Mossang E. [00782](#) | AF-10-782, [01678](#) | CM-14-1678
Mosser G. [00574](#) | CM-09-574, [00947](#) | AF-09-947
Mostefa F. [01239](#) | AF-01-1239
Mostefai N. [01455](#) | CM-01-1455
Motte C. [00663](#) | CM-08-663
Mottier J. [00339](#) | AF-15-339
Mottola E. [00206](#) | CM-07-206
Motuzas J. [00401](#) | CM-11-401, [00409](#) | AF-11-409, [00412](#) | AF-11-412
Mouchet M. [01582](#) | CM-14-1582
Moudir N. [00693](#) | CM-12-693
Mougel C. [00125](#) | CM-18-125
Mougin J. [01700](#) | CI-02-1700
Mouhib Y. [00040](#) | AF-10-40, [00043](#) | AF-10-43
Moulay S. [00519](#) | AF-11-519
Moulaï-Mostefa N. [00693](#) | CM-12-693
Moulin J. [01509](#) | CM-10-1509
Moulin A. [01717](#) | KN-19-1717

Moumene M. [01337](#) | AF-10-1337
Mounier D. [00484](#) | CM-01-484
Mourad E. [00728](#) | AF-02-728
Moussaceb K. [01000](#) | AF-01-1000
Moussaoui I. [01337](#) | AF-10-1337
Moussaoui Y. [00026](#) | AF-01-26
Moustabchir H. [01017](#) | AF-07-1017
Mousty C. [01332](#) | KN-02-1332
Mouton J. [00545](#) | AF-03-545
Mouton I. [00264](#) | CM-12-264
Moutou Pitti R. [01086](#) | AF-07-1086
Mouyane M. [00891](#) | AF-10-891
Mouzali M. [01347](#) | AF-09-1347
Moysan J. [01595](#) | CM-13-1595
Mrah L. [00923](#) | AF-01-923
Mroz M. [00853](#) | CM-18-853
Muccioli A. [01561](#) | CM-16-1561
Mueller M. [00240](#) | CM-09-240
Mugnaïoli E. [00338](#) | AF-09-338
Muller C. [01004](#) | CM-06-1004
Muller D. [00345](#) | CM-15-345
Muller O. [00635](#) | CM-10-635
Muller-Bouvet D. [01329](#) | CM-02-1329
Muñoz M. [01394](#) | CM-17-1394
Munzer C. [00638](#) | AF-01-638, [00867](#) | CM-01-867
Mutin H. [01010](#) | CM-04-1010, [00059](#) | CM-12-59
Mutin P.H. [00493](#) | CM-14-493

N

Na Y. [00767](#) | AF-04-767
Nabil-Moreau Y. [01536](#) | CM-02-1536
Nachbaur V. [00841](#) | CM-03-841
Nadjib S. [00405](#) | CM-14-405
Naili S. [01269](#) | KN-11-1269
Naimi F. [00740](#) | CM-17-740, [01117](#) | CM-17-1117, [00629](#) | CM-18-629
Nair R.G. [00059](#) | CM-12-59
Nait-Ali B. [00465](#) | CM-11-465
Nait-Ali A. [01236](#) | CM-07-1236, [01586](#) | CM-07-1586
Nardin T. [00884](#) | CM-11-884
Nardin M. [00650](#) | AF-17-650, [00792](#) | CM-17-792, [00809](#) | CM-17-809
Narducci R. [00855](#) | CM-02-855
Naser H. [00482](#) | CM-18-482
Nasrallah N. [01344](#) | AF-04-1344
Nassiet V. [00915](#) | CM-19-915
Nastar M. [01219](#) | CM-18-1219
Navarro Yerga R.M. [00707](#) | AF-11-707
Navas H. [01688](#) | CM-14-1688
Navet A. [01136](#) | CM-16-1136
Nazabal V. [01120](#) | CM-08-1120, [01300](#) | CM-08-1300
Nazé L. [00292](#) | AF-07-292
Nazon J. [00807](#) | CM-05-807
Ndayishimiye A. [01084](#) | CM-08-1084
Ndong R. [01004](#) | CM-06-1004
Neamtu B.V. [00541](#) | AF-10-541, [00591](#) | CM-10-591, [00593](#) | AF-10-593, [01011](#) | AF-10-1011
Nedellec Y. [01535](#) | KN-02-1535
Nehache S. [01285](#) | KN-11-1285, [01334](#) | CM-12-1334
Neliàs D. [00745](#) | CM-07-745, [01103](#) | CM-13-1103
Nemoz M. [00945](#) | CM-04-945
Nendel (Dr.-Ing.) W. [00751](#) | CM-01-751
Neouze M.A. [00374](#) | CM-12-374, [00527](#) | CM-12-527
Neri W. [00105](#) | AF-12-105
Neubauer B. [01705](#) | CM-06-1705
Neumeier S. [00418](#) | CM-03-418
Neut C. [01498](#) | CM-09-1498
Neuville D. [00970](#) | CM-08-970
Neveu S. [01677](#) | CM-12-1677
Nezamabadi S. [00513](#) | CM-07-513
Nezzal G. [01385](#) | CM-06-1385
Ngoc L. [01244](#) | CM-18-1244
Ngongang R. [01112](#) | CM-04-1112

Ngouama Ngolo R.E. [01377](#) | CM-01-1377
 Nguema Edzang R. [00939](#) | AF-20-939
 Nguyen H.T. [00827](#) | CM-07-827
 Nguyen T.K.L. [00559](#) | CM-12-559
 Nguyen S.L. [01086](#) | AF-07-1086
 Nguyen D.H. [01109](#) | CM-07-1109
 Nguyen X.H. [00346](#) | CM-06-346
 Nguyen T.T. [00346](#) | CM-06-346, [01744](#) | AF-11-1744
 Nguyen-Thi H. [00171](#) | CM-15-171
 Nickel K. [00089](#) | CM-16-89
 Nicolas H. [00274](#) | CM-13-274
 Nicolas G. [00209](#) | CM-11-209
 Nicole R. [00405](#) | CM-14-405
 Nicole L. [00508](#) | CM-04-508, [00260](#) | CM-12-260
 Nicoleau E. [00436](#) | CM-08-436
 Nicolle J. [00881](#) | CM-14-881
 Nicollet C. [00692](#) | CM-10-692
 Niedziolka K. [00186](#) | CM-02-186
 Niepce J.C. [00740](#) | CM-17-740
 Niépce J.C. [00815](#) | CM-04-815
 Nigues A. [01284](#) | CM-07-1284
 Niknam V. [01465](#) | CM-17-1465
 Nikravech M. [01775](#) | AF-11-1775
 Nishihara Y. [00063](#) | AF-12-63
 Niu S. [00076](#) | CM-12-76
 Nivard M. [00483](#) | CM-08-483
 Nivet P. [01542](#) | AF-05-1542
 Nkou Bouala G. [00262](#) | CM-16-262
 Nkou Bouala G.I. [00294](#) | AF-16-294, [00180](#) | CM-17-180
 Nkoubou C. [01073](#) | AF-20-1073
 Noé L. [00670](#) | CM-14-670
 Noël D. [00686](#) | AF-09-686
 Noël S. [00643](#)
 Nogueira R. [00723](#) | CM-06-723
 Noirez L. [01451](#) | AF-15-1451
 Noiville R. [01156](#) | CM-05-1156
 Nolens G. [00736](#) | AF-09-736, [00761](#) | AF-09-761
 Nolibé G. [01227](#) | AF-10-1227
 Nollet M. [00077](#) | CM-09-77
 Norgren S. [00892](#) | CM-18-892
 Normand B. [00572](#) | CM-06-572, [00863](#) | CM-06-863, [00993](#) | CM-06-993
 Nossov A. [00679](#) | AF-11-679
 Nothias F. [01346](#) | AF-09-1346
 Notta-Cuvier D. [00243](#) | KN-01-243
 Nouar Y. [01262](#) | AF-10-1262
 Nouar F. [00795](#) | CM-11-795
 Nouari M. [00934](#) | CM-16-934
 Noubhani M. [00997](#) | CM-09-997
 Noudem J.G. [00891](#) | AF-10-891
 Noudem J. [00677](#) | CM-17-677
 Nouman M. [00427](#) | AF-09-427
 Nour Z. [00684](#) | KN-11-684, [01328](#) | CM-11-1328
 Nouridine A. [01409](#) | AF-10-1409, [01440](#) | CM-10-1440
 Nouveau C. [00304](#) | AF-05-304
 Nouvel C. [01499](#) | CM-09-1499, [01502](#) | AF-09-1502, [01618](#) | CM-09-1618, [01626](#) | AF-09-1626
 Nowak S. [01324](#) | AF-04-1324, [00862](#) | CM-15-862
 Nozahic F. [01768](#) | AF-17-1768
 Nuta I. [01481](#) | CM-05-1481
 Nutal N. [00663](#) | CM-08-663
 Nziakou Y. [00904](#) | CM-07-904

O

Oberdisse J. [01010](#) | CM-04-1010, [00176](#) | CM-12-176, [00047](#) | KN-15-47
 Odemer G. [00941](#) | CM-05-941
 Odent J. [00243](#) | KN-01-243
 Ogier J. [01482](#) | CM-09-1482
 Ohin D. [01317](#) | AF-16-1317, [00950](#) | CM-17-950
 Ohrodnichuk V. [00251](#) | CM-02-251, [00235](#) | CM-08-235
 Ohresser P. [01407](#) | AF-12-1407
 Okhay N. [00568](#) | CM-01-568

Okhotnikov K. [01328](#) | CM-11-1328
 Okos A. [00889](#) | CM-10-889
 Olagnon C. [00602](#) | CM-01-602
 Olchowka J. [00874](#) | CM-03-874, [00122](#) | CM-10-122
 Olivero C. [00539](#) | CM-05-539
 Olives R. [00478](#) | CM-02-478, [00856](#) | CM-04-856
 Olivès R. [00382](#) | CM-02-382
 Olivier P. [01085](#) | CM-10-1085
 Olivier M.G. [00749](#) | CM-05-749
 Olivier-Fourcade J. [00410](#) | CM-02-410, [00660](#) | AF-02-660
 Olivi-Tran N. [01389](#) | AF-09-1389, [01364](#) | AF-11-1364
 Omaly P. [00307](#) | CM-16-307
 Omrani F. [00332](#) | CM-01-332
 Ondarts M. [00585](#) | AF-11-585
 Onofri C. [00634](#) | CM-16-634
 Oppetit A. [00230](#) | CM-16-230
 Ori G. [01366](#) | CM-08-1366
 Ormajee V. [01481](#) | CM-05-1481
 Osmond P. [00292](#) | AF-07-292
 Ota M. [01571](#) | KN-07-1571
 Ota T. [00950](#) | CM-17-950
 Otazaghine B. [00688](#) | KN-02-688, [00630](#) | CM-07-630, [00174](#) | CM-16-174, [01067](#) | CM-16-1067
 Otero E. [01407](#) | AF-12-1407
 Otsuka T. [00396](#) | AF-07-396
 Ouagne P. [00876](#) | CM-01-876, [00995](#) | CM-01-995, [00879](#) | AF-07-879
 Ouali A.A. [00751](#) | CM-01-751
 Ouali A. [00549](#) | CM-11-549
 Ouar N. [01132](#) | CM-17-1132
 Ouargli R. [01097](#) | AF-11-1097
 Oubla M. [00007](#) | AF-10-7
 Oubraham C. [01200](#) | AF-06-1200
 Oudahmane A. [01051](#) | CM-02-1051
 Oudhof N. N. [01718](#) | AF-01-1718
 Oudriss A. [01042](#) | CM-06-1042, [01049](#) | KN-06-1049
 Oueslati W. [01732](#) | AF-01-1732, [00136](#) | AF-11-136
 Ouinas D. [01342](#) | AF-07-1342, [01088](#) | AF-20-1088
 Oukhrib R. [01231](#) | CM-06-1231
 Ould Mohamed O. [01663](#) | AF-18-1663
 Ouled Ltaif O. [00050](#) | CM-11-50
 Oumam M. [00596](#) | AF-11-596, [01124](#) | CM-11-1124, [01546](#) | AF-11-1546
 Oumellal Y. [00613](#) | CM-02-613, [01192](#) | CM-02-1192
 Outin J. [00585](#) | AF-11-585

P

Pacaud F. [00662](#) | CM-08-662
 Pacquentin W. [00102](#) | CM-04-102,
 Pagano S. [00115](#) | CM-07-CM-07-115, [00584](#) | CM-07-584, [00931](#) | CM-07-931, [01209](#) | CM-07-1209
 Pageot J. [01306](#) | CI-16-1306
 Pages S. [01078](#) | CM-11-1078
 Paillard P. [00035](#) | CM-13-35, [00113](#) | CM-13-113, [00207](#) | CM-13-207, [00906](#) | CM-13-906
 Pailleret A. [00260](#) | CM-12-260
 Paillet M. [01466](#) | CM-14-1466, [01585](#) | CM-14-1585, [01688](#) | CM-14-1688
 Paillol J. [00620](#) | CM-04-620
 Paineau E. [00720](#) | CM-12-720, [01265](#) | KN-12-1265, [01305](#) | CM-14-1305
 Palancher H. [00634](#) | CM-16-634
 Pallier C. [01380](#) | CM-08-1380, [01224](#) | CI-16-1224
 Pally D. [00295](#) | CM-04-295, [01242](#) | CM-10-1242, [01603](#) | CM-14-1603
 Palmeri J. [01703](#) | CM-11-1703
 Palmino F. [01542](#) | AF-05-1542
 Panciera F. [01050](#) | CM-05-1050
 Panerai F. [00089](#) | CM-16-89
 Pansu R. [01260](#) | CM-10-1260
 Panteix P.J. [00134](#) | CM-06-134, [00283](#) | AF-08-283, [01539](#) | CM-08-1539, [01620](#) | AF-18-1620

Pantzas K. [00416](#) | AF-07-416
 Paoletti S. [00927](#) | CM-09-927
 Papet P. [00117](#) | CM-16-117
 Papillon A. [01164](#) | AF-17-1164
 Parant P. [00282](#) | CM-07-282, [00285](#) | KN-11-285
 Pardanau C. [00300](#) | CM-11-300, [01420](#) | AF-14-1420, [01139](#)
 | CI-16-1139, [00671](#) | AF-18-671
 Pardheillan F. [00779](#) | CM-13-779
 Pardo A. [00608](#) | CM-05-608, [01072](#) | CM-05-1072
 Pareige C. [00264](#) | CM-12-264
 Parini A. [01565](#) | CM-09-1565
 Paris A. [00132](#) | KN-18-132
 Paris L. [00509](#) | AF-09-509
 Paris J. [01083](#) | CM-09-1083, [00944](#) | KN-12-944, [01080](#) | KN-
 12-1080
 Paris C. [01384](#) | CM-04-1384
 Paris T. [00601](#) | CM-07-601, [00661](#) | CM-18-661
 Parlier M. [00644](#) | CM-07-644
 Parmentier J. [01435](#) | CM-11-1435
 Parpaite T. [00630](#) | CM-07-630
 Parrens C. [00167](#) | CM-06-167
 Parret R. [01466](#) | CM-14-1466
 Parry V. [01198](#) | CM-06-1198
 Parry G. [01066](#) | CM-05-1066, [00097](#) | CM-18-97, [00482](#) | CM-
 18-482
 Pascal P. [01551](#) | CM-14-1551
 Pascal V. [01198](#) | CM-06-1198
 Pasquet I. [01724](#) | CI-10-1724
 Pasquinet E. [01260](#) | CM-10-1260
 Pasquini L. [00855](#) | CM-02-855
 Passarello J.P. [00315](#) | CM-10-315
 Passaro C. [00370](#) | CM-04-370
 Passé-Coutrin N. [00183](#) | AF-11-183
 Patissier A. [01182](#) | CM-10-1182
 Patoor E. [00211](#) | CM-09-211, [00375](#) | CM-18-375
 Patout L. [01227](#) | AF-10-1227, [01649](#) | AF-10-1649
 Patriarche G. [00416](#) | AF-07-416
 Patrice Simon P. [00214](#) | CI-02-214
 Patrick W. [00768](#) | AF-14-768
 Patrick S. [00405](#) | CM-14-405, [00049](#) | CM-16-49
 Patureau P. [00147](#) | CM-10-147
 Paul-Boncour V. [00477](#) | CM-10-477, [01182](#) | CM-10-1182
 Paulraj A.R. [01634](#) | AF-02-1634
 Pauly M. [01053](#) | CM-12-1053
 Paumier F. [01512](#) | AF-07-1512
 Pautasso J.P. [01548](#) | KN-06-1548
 Pautrot-D'alençon L. [01638](#) | KN-02-1638
 Pavlenko E. [01538](#) | CM-14-1538
 Payen N. [00091](#) | CM-04-91
 Payen C. [01210](#) | AF-02-1210, [00147](#) | CM-10-147
 Paynel F. [00371](#) | AF-01-371
 Payrer E. [01203](#) | CM-02-1203
 Pebere N. [00346](#) | CM-06-346
 Pébere N. [00320](#) | CM-06-320
 Pechev S. [00918](#) | CM-10-918
 Pecout N. [00561](#) | CM-09-561
 Pedefferri M.P. [01357](#) | CM-04-1357
 Pedesseau L. [01188](#) | CM-02-1188
 Pedraza F. [00262](#) | CM-16-262
 Pégourié B. [01139](#) | CI-16-1139
 Peigney A. [00467](#) | AF-17-467
 Peillon N. [01491](#) | AF-13-1491, [01102](#) | CM-16-1102, [00756](#) |
 AF-17-756, [00992](#) | CI-17-992
 Pelé A.L. [01300](#) | CM-08-1300
 Pelegris C. [00761](#) | AF-09-761, [00203](#) | CM-10-203
 Pelissou C. [00127](#) | CM-07-127, [00558](#) | CM-07-558
 Pélissou C. [00584](#) | CM-07-584
 Pellan M. [00892](#) | CM-18-892
 Pellegris C. [00256](#) | CM-10-256
 Pellenq R. [00840](#) | CM-14-840, [00843](#) | CM-15-843
 Pellerin N. [00424](#) | AF-08-424, [01308](#) | CM-08-1308
 Pellet-Rostaing S. [01497](#) | CM-03-1497
 Pelloquin G. [01301](#) | CM-16-1301
 Pelzer K. [00855](#) | CM-02-855, [01048](#) | AF-04-1048
 Peña Heras A. [00549](#) | CM-11-549
 Penin A. [00914](#) | AF-07-914
 Pennec F. [00886](#) | CM-11-886
 Perales F. [00558](#) | CM-07-558, [00713](#) | CM-07-713
 Perarnau D. [00222](#) | CM-16-222
 Pereira F. [00226](#) | CM-12-226
 Pereira J. [01120](#) | CM-08-1120
 Pereira-Ramos J.P. [00086](#) | KN-02-86, [00218](#) | KN-02-218,
[00917](#) | CM-02-917, [00928](#) | AF-02-928, [01051](#) | CM-02-1051,
[01329](#) | CM-02-1329
 Peres V. [00703](#) | CM-06-703
 Perez M. [00146](#) | CM-07-146, [01103](#) | CM-13-1103, [00661](#) |
 CM-18-661
 Perez H. [00759](#) | CM-12-759
 Perge L. [00927](#) | CM-09-927
 Perlade A. [00199](#) | CM-18-199
 Perona A. [01041](#) | AF-10-1041
 Perrais M. [00565](#) | CM-06-565
 Perret D. [00424](#) | AF-08-424
 Perrichon A. [01473](#) | AF-09-1473, [01474](#) | AF-09-1474
 Perrier S. [00789](#) | AF-06-789
 Perrier A. [00261](#) | CM-01-261
 Perrière L. [01199](#) | CM-04-1199, [00933](#) | CM-07-933, [01173](#) |
 CM-07-1173, [01111](#) | CM-18-1111, [01252](#) | AF-18-1252,
[01331](#) | CM-18-1331
 Perrin D. [01189](#) | CM-01-1189
 Perrin L. [01409](#) | AF-10-1409, [01495](#) | CM-10-1495
 Perro-Marre A. [00699](#) | CM-12-699
 Perrot G. [00668](#) | CM-16-668, [00734](#) | CM-16-734
 Perrot H. [00545](#) | AF-03-545
 Perruchas S. [00839](#) | CM-10-839
 Perrut M. [00132](#) | KN-18-132, [00394](#) | CM-19-394
 Persson T. [00892](#) | CM-18-892
 Pestre C. [01346](#) | AF-09-1346
 Peter U. [00185](#) | CM-01-185
 Petit P. [00606](#) | CM-18-606, [00742](#) | CM-18-742
 Petit C. [00182](#) | CM-07-182
 Petit E. [01051](#) | CM-02-1051
 Petit D. [01623](#) | AF-02-1623, [01638](#) | KN-02-1638, [01625](#) |
 CM-11-1625
 Petit Y. [00909](#) | CM-08-909
 Petit M. [00318](#) | AF-04-318
 Petit A. [01127](#) | AF-09-1127
 Petit J. [00198](#) | CM-07-198, [00691](#) | CM-07-691, [01044](#) | CM-
 07-1044, [00626](#) | AF-10-626, [00635](#) | CM-10-635, [00631](#) | AF-
 17-631
 Petit F. [00446](#) | CM-05-446
 Petit A.J. [00274](#) | CM-13-274
 Petitbon-Thévenet V. [00339](#) | AF-15-339
 Petitjean C. [00283](#) | AF-08-283, [01539](#) | CM-08-1539, [01620](#) |
 AF-18-1620
 Petitjean H. [00684](#) | KN-11-684
 Petitmangin A. [01324](#) | AF-04-1324
 Pettinari-Sturmel F. [00357](#) | CM-18-357
 Petukhov M. [00790](#) | AF-04-790
 Petuya C. [01744](#) | AF-11-1744
 Peyratout C. [01240](#) | AF-12-1240, [01193](#) | CM-16-1193, [00875](#)
 | CM-17-875
 Peyre P. [00102](#) | CM-04-102, [00082](#) | CM-05-82, [00363](#) | CM-
 05-363, [00103](#) | AF-17-103
 Peyroux J. [00448](#) | CM-04-448
 Pham T. [01512](#) | AF-07-1512
 Pham C.H. [00158](#) | CM-07-158
 Pham Huu C. [00898](#) | CM-02-898, [01003](#) | CM-14-1003
 Pham Thi M. [01402](#) | CM-10-1402
 Pham-Huu C. [01477](#) | CM-12-1477, [01422](#) | CM-14-1422
 Phan T. [00297](#) | CM-04-297, [00300](#) | CM-11-300
 Philippe K. [01622](#) | AF-02-1622
 Philippe G. [01251](#) | CM-13-1251
 Philippe T. [00400](#) | CM-18-400
 Philippot G. [01052](#) | CM-12-1052, [01133](#) | CM-17-1133
 Philippot C. [01419](#) | CM-18-1419
 Piana G. [00860](#) | CM-11-860
 Piarristeguy A. [00251](#) | CM-02-251, [01150](#) | CM-02-1150,

[00235](#) | CM-08-235, [00515](#) | CM-08-515, [01742](#) | CI-08-1742
 Piat M. [01092](#) | AF-10-1092
 Picard Q. [01386](#) | AF-09-1386
 Picart P. [00484](#) | CM-01-484
 Picart D. [00198](#) | CM-07-198
 Picart S. [00282](#) | CM-07-282, [00285](#) | KN-11-285, [00812](#) | CM-17-812
 Picaud F. [00432](#) | CM-09-432, [00447](#) | AF-09-447, [00422](#) | AF-14-422
 Picher M. [01688](#) | CM-14-1688
 Pichon B. [00322](#) | CM-02-322, [00898](#) | CM-02-898, [00184](#) | CM-12-184, [01025](#) | KN-12-1025, [01034](#) | CM-12-1034, [01003](#) | CM-14-1003, [00913](#) | AF-17-913
 Piechowiak M.A. [00982](#) | CM-05-982, [00990](#) | AF-05-990
 Piegas Luce F. [00091](#) | CM-04-91
 Pierre D. [01287](#) | AF-04-1287
 Pierre C. [00489](#) | AF-06-489
 Pierre J. [01484](#) | CM-15-1484
 Pierre Y. [00299](#) | CM-16-299, [01642](#) | CM-16-1642
 Pierson G. [01118](#) | AF-16-1118, [01137](#) | AF-18-1137
 Pieters G. [00247](#) | AF-18-247
 Pietrasanta A. [00926](#) | AF-12-926
 Pigache F. [00776](#) | CM-10-776
 Pilch J. [01739](#) | AF-15-1739
 Pillière H. [00419](#) | CM-16-419
 Pillon L. [01261](#) | CM-06-1261
 Pilvin P. [00522](#) | CM-13-522
 Pinard L. [00619](#) | CM-11-619
 Pinault M. [00577](#) | CM-02-577, [01085](#) | CM-10-1085, [00496](#) | CM-14-496, [01232](#) | CM-14-1232, [01678](#) | CM-14-1678, [00735](#) | CM-17-735
 Pinay A. [00111](#) | AF-11-111
 Pincemin S. [01433](#) | KN-02-1433, [01450](#) | CM-10-1450
 Pineau P. [00636](#) | CM-06-636
 Pinelli E. [01582](#) | CM-14-1582
 Pinet O. [01761](#) | CI-08-1761
 Ping Wang Y. [01188](#) | CM-02-1188
 Pinho B. [01052](#) | CM-12-1052
 Pinot P. [00064](#) | AF-04-64, [00318](#) | AF-04-318, [00062](#) | CM-05-62
 Piot D. [00354](#) | CM-07-354, [00488](#) | CM-07-488
 Piot A. [00142](#) | KN-01-142
 Piovesan V. [00424](#) | AF-08-424
 Pireaux J.J. [01199](#) | CM-04-1199
 Pires R. [01324](#) | AF-04-1324
 Pirmez A. [01016](#) | CM-05-1016
 Pitois O. [00367](#) | CM-11-367
 Plaa D. [01186](#) | CM-09-1186
 Plaindoux P. [01434](#) | CM-16-1434
 Planchais A. [00598](#) | AF-11-598
 Plancher E. [01044](#) | CM-07-1044
 Plantard G. [00476](#) | KN-12-476
 Plapp M. [00387](#) | CM-10-387
 Plassard C. [00500](#) | CM-11-500
 Plassard F. [00822](#) | CM-07-822, [00911](#) | CM-07-911, [00924](#) | CM-16-924, [00825](#) | CM-19-825
 Plazanet F. [00576](#) | CI-16-576
 Plazanet M. [01738](#) | AF-15-1738
 Plence P. [00977](#) | CM-09-977
 Plimmer M. [00318](#) | AF-04-318
 Ploux L. [00440](#) | CM-09-440, [00561](#) | CM-09-561, [01249](#) | CM-11-1249
 Plouzeau C. [00872](#) | AF-07-872
 Plujat B. [00293](#) | CM-04-293, [00664](#) | CM-04-664
 Plumejeau S. [01699](#) | AF-11-1699, [00059](#) | CM-12-59
 Plylahan N. [01622](#) | AF-02-1622
 Podor R. [00516](#) | CM-08-516, [00981](#) | CM-08-981, [00262](#) | CM-16-262, [00294](#) | AF-16-294, [00180](#) | CM-17-180
 Poelman M. [00749](#) | CM-05-749, [00663](#) | CM-08-663
 Pognon G. [01087](#) | CM-02-1087
 Poilâne C. [00484](#) | CM-01-484, [00802](#) | CM-01-802, [00834](#) | CM-01-834
 Pointot T. [00451](#) | AF-01-451
 Poirier J. [00419](#) | CM-16-419, [01100](#) | CI-16-1100, [01180](#) | CI-16-1180, [01197](#) | CM-16-1197
 Poirot N. [00057](#) | CM-12-57
 Poizot P. [00975](#) | AF-02-975
 Pokor C. [01541](#) | AF-06-1541
 Poli E. [00951](#) | CM-09-951
 Poli R. [01216](#) | CM-04-1216
 Polian A. [01061](#) | CM-08-1061
 Politano O. [01336](#) | CM-18-1336
 Poltorak K. [01618](#) | CM-09-1618
 Pommiers-Belin S. [00998](#) | CM-05-998
 Poncharal P. [01284](#) | CM-07-1284
 Ponche A. [00538](#) | AF-09-538
 Ponchet A. [01188](#) | CM-02-1188
 Poncin-Epaillard F. [00388](#) | CM-09-388
 Pons E. [00316](#) | CM-05-316
 Ponson L. [01615](#) | CM-11-1615
 Pontes De Deus E. [00816](#) | AF-01-816
 Ponthieu M. [00599](#) | KN-02-599
 Pontiroli D. [00099](#) | CM-14-99
 Pop V. [00591](#) | CM-10-591, [00593](#) | AF-10-593, [01101](#) | CM-10-1101
 Pop O. [01028](#) | CM-07-1028
 Popa I.M. [00609](#) | CM-11-609
 Popa F. [00541](#) | AF-10-541, [00591](#) | CM-10-591, [00593](#) | AF-10-593, [01011](#) | AF-10-1011, [01054](#) | AF-10-1054
 Poquillon D. [00167](#) | CM-06-167, [00565](#) | CM-06-565, [00625](#) | CM-07-625, [01128](#) | CM-09-1128, [00195](#) | CM-15-195
 Porcar L. [00391](#) | AF-10-391, [00393](#) | AF-10-393, [00721](#) | CM-10-721
 Porcher M. [00577](#) | CM-02-577
 Porcher F. [00957](#) | CM-09-957, [00147](#) | CM-10-147, [00918](#) | CM-10-918, [00814](#) | CM-12-814, [01738](#) | AF-15-1738
 Porras L. [01130](#) | CM-09-1130
 Portavoce A. [01039](#) | CM-18-1039
 Portebois L. [01007](#) | CM-06-1007, [01201](#) | CI-16-1201
 Portehault D. [01036](#) | CM-02-1036, [00226](#) | CM-12-226, [01014](#) | CM-12-1014
 Portemont G. [00327](#) | CM-07-327, [00331](#) | CM-07-331
 Porterat D. [00496](#) | CM-14-496, [00694](#) | AF-17-694
 Portier X. [01628](#) | AF-02-1628, [00759](#) | CM-12-759
 Portier F. [00947](#) | AF-09-947
 Potdevin A. [01529](#) | CM-10-1529
 Pothin R. [00148](#) | CM-02-148
 Potier J.M. [00253](#) | AF-01-253
 Potin-Gautier M. [00998](#) | CM-05-998
 Potiron S. [00700](#) | AF-09-700
 Pouech C. [01748](#) | KN-04-1748
 Pouilloux Y. [00215](#) | AF-12-215
 Pujol S. [00835](#) | AF-09-835
 Poulain C. [00829](#) | CM-04-829
 Poulesquen A. [00471](#) | CM-08-471, [00475](#) | AF-11-475, [00746](#) | AF-11-746, [01333](#) | CM-11-1333
 Poulier C. [01491](#) | AF-13-1491
 Poulin P. [00105](#) | AF-12-105
 Poulon A. [00312](#) | CM-05-312
 Poulon-Quintin A. [00151](#) | CM-13-151
 Pourchez J. [00850](#) | AF-09-850, [01773](#) | CI-09-1773
 Pouvreau C. [00151](#) | CM-13-151
 Pouzet S. [00103](#) | AF-17-103
 Pradailles N. [00950](#) | CM-17-950, [01149](#) | CM-17-1149
 Pradel A. [00251](#) | CM-02-251, [01150](#) | CM-02-1150, [00235](#) | CM-08-235, [00515](#) | CM-08-515, [01030](#) | AF-12-1030
 Pradier C.M. [00938](#) | CM-04-938, [01112](#) | CM-04-1112
 Prahoveanu C. [00284](#) | AF-02-284
 Prat A. [01434](#) | CM-16-1434
 Preiss L. [00250](#) | CM-09-250
 Prele J.C. [01387](#) | CM-16-1387
 Prélôt B. [00795](#) | CM-11-795, [00810](#) | AF-11-810
 Presle M. [01159](#) | CM-10-1159
 Presmanes L. [00141](#) | CM-10-141, [01001](#) | AF-10-1001, [01724](#) | CI-10-1724
 Presti C. [00493](#) | CM-14-493
 Priet B. [00941](#) | CM-05-941
 Prieur T. [01481](#) | CM-05-1481

Prima F. [00211](#) | CM-09-211, [00301](#) | CM-16-301, [01140](#) | CI-18-1140
Primig S. [00354](#) | CM-07-354
Proix J.M. [00778](#) | CM-07-778
Pronkin S. [00322](#) | CM-02-322, [01390](#) | CM-02-1390
Proriol-Serre I. [00861](#) | CM-05-861
Proudhon H. [00172](#) | CM-07-172
Proust A. [00636](#) | CM-06-636, [00690](#) | CM-06-690
Prouzet E. [00105](#) | AF-12-105
Prud'homme N. [00485](#) | AF-04-485
Prud'homme E. [01026](#) | CM-06-1026, [00271](#) | CM-11-271, [01027](#) | CM-16-1027
Prudkovskiy V. [01538](#) | CM-14-1538
Pruvost S. [00351](#) | CM-10-351, [00352](#) | CM-12-352, [00559](#) | CM-12-559
Pudlo M. [00432](#) | CM-09-432
Puech P. [01310](#) | CM-14-1310, [01420](#) | AF-14-1420, [01538](#) | CM-14-1538, [01547](#) | CM-14-1547
Puech S. [01142](#) | CM-15-1142
Pullumbi P. [00090](#) | AF-02-90
Pupier C. [00090](#) | AF-02-90
Puydt Q. [00375](#) | CM-18-375
Py X. [00382](#) | CM-02-382, [00478](#) | CM-02-478, [00512](#) | CM-02-512, [01433](#) | KN-02-1433, [00856](#) | CM-04-856

Q

Quémener D. [00085](#) | CM-11-85, [01285](#) | KN-11-1285, [01334](#) | CM-12-1334
Quenard D. [01729](#) | AF-01-1729
Quéneudec M. [00844](#) | CM-01-844
Quéneudec T'kint M. [00775](#) | AF-01-775
Quesnel E. [01688](#) | CM-14-1688
Quet A. [00361](#) | CM-02-361
Quétel L. [01120](#) | CM-08-1120
Quétel L. [01300](#) | CM-08-1300
Queudet H. [00925](#) | AF-17-925
Queyreau S. [00280](#) | CM-18-280, [00554](#) | CM-18-554
Quinsac A. [00694](#) | AF-17-694
Quiquandon M. [01467](#) | CM-18-1467
Quisefit J.P. [00862](#) | CM-15-862
Quoineaud A.A. [00679](#) | AF-11-679
Quoizola S. [00293](#) | CM-04-293, [00664](#) | CM-04-664

R

Rabache C. [00957](#) | CM-09-957
Rabahi L. [00555](#) | AF-02-555, [00557](#) | AF-18-557
Rabii H. [00389](#) | CM-01-389
Rac V. [00890](#) | AF-04-890
Rachdi F. [01123](#) | KN-07-1123
Rachidi R. [00255](#) | CM-05-255
Radiguët B. [00677](#) | CM-17-677
Radjai F. [01015](#) | CM-07-1015, [01109](#) | CM-07-1109
Radjaï F. [00513](#) | CM-07-513, [00713](#) | CM-07-713
Rado C. [01610](#) | CM-10-1610
Raehm L. [01258](#) | CM-09-1258
Rafik S. [00123](#) | CM-05-123
Rahmani A. [01775](#) | AF-11-1775, [01533](#) | CM-14-1533
Rahmani R. [01411](#) | AF-02-1411, [01476](#) | AF-02-1476
Rahmouni O. [01498](#) | CM-09-1498
Raimboux N. [00965](#) | AF-04-965, [01043](#) | CM-16-1043
Raimundo J.M. [00939](#) | AF-20-939
Raisin S. [00686](#) | AF-09-686
Raison P.E. [01361](#) | CM-16-1361
Raithel M. [00310](#) | AF-15-310
Rajabzadeh A. [01077](#) | CM-18-1077
Rakhaoui M. [01124](#) | CM-11-1124
Rakic V. [00890](#) | AF-04-890
Rakovic J. [00890](#) | AF-04-890
Rale P. [01188](#) | CM-02-1188
Ramahdita G. [01130](#) | CM-09-1130
Ramard C. [00522](#) | CM-13-522
Ramarolahy A. [00201](#) | CM-18-201

Rambier R. [01104](#) | CM-16-1104
Ramdane Z. [01338](#) | CM-07-1338
Rame J. [00626](#) | AF-10-626, [00635](#) | CM-10-635
Ramézani H. [01438](#) | AF-02-1438, [01615](#) | CM-11-1615
Ramier J. [01293](#) | CM-09-1293
Ramirez-Caballero S.S. [01130](#) | CM-09-1130
Ramos A. [00782](#) | AF-10-782
Ramsahye N. [01279](#) | KN-11-1279
Ramstein G. [01225](#) | AF-18-1225
Ranava D. [01282](#) | KN-02-1282
Randrianalisoa J. [00458](#) | CM-10-458
Ranganathan M. [00698](#) | CM-07-698
Rannou P. [00237](#) | KN-02-237, [00246](#) | AF-02-246
Rapegno R. [00765](#) | CM-04-765
Rapin C. [00134](#) | CM-06-134, [00283](#) | AF-08-283, [01539](#) | CM-08-1539, [01620](#) | AF-18-1620
Raquet B. [01538](#) | CM-14-1538
Raquez J.M. [00243](#) | KN-01-243
Rastei M. [01025](#) | KN-12-1025
Ratel-Ramond N. [01310](#) | CM-14-1310, [01547](#) | CM-14-1547
Rattner A. [00714](#) | CM-09-714
Rauch E.F. [00581](#) | CI-18-581
Rauch E. [01140](#) | CI-18-1140
Ravaine S. [00699](#) | CM-12-699
Ravaux J. [00262](#) | CM-16-262
Ravaux A. [01587](#) | CM-05-1587
Ravoisier A. [01264](#) | AF-17-1264
Raybaud P. [00265](#) | KN-02-265
Raybaut M. [00635](#) | CM-10-635
Raymond A. [01551](#) | CM-14-1551
Raynaud C. [01250](#) | AF-11-1250
Razafinimanana M. [01696](#) | CM-14-1696
Rebai R. [01084](#) | CM-08-1084, [01439](#) | AF-08-1439
Rebere C. [01004](#) | CM-06-1004
Rebillat F. [00724](#) | CM-06-724, [01152](#) | CM-16-1152
Rebiscoul D. [00516](#) | CM-08-516
Reboh S. [00091](#) | CM-04-91
Reboul J.M. [00891](#) | AF-10-891
Reby J. [01154](#) | CM-05-1154, [00116](#) | CM-06-116
Rech J. [00858](#) | CM-18-858
Recham N. [01780](#) | AF-02-1780
Redjaimia A. [01519](#) | AF-10-1519
Redjaimia A. [00838](#) | CM-04-838, [00646](#) | AF-18-646
Redouany Y. [00040](#) | AF-10-40, [00043](#) | AF-10-43
Reharnia R. [00497](#) | AF-05-497
Reich S. [00063](#) | AF-12-63
Reichenauer G. [00607](#) | CM-11-607
Reichmann M. [00084](#) | CI-17-84
Reignier B. [00786](#) | CM-16-786
Reignoux Y. [00994](#) | CM-17-994
Reinert L. [00437](#) | AF-11-437, [00585](#) | AF-11-585, [00589](#) | CM-11-589, [00702](#) | AF-14-702
Reinhart G. [00171](#) | CM-15-171
Reiss P. [01531](#) | CM-02-1531
Reiter G. [00173](#) | CI-09-173
Rekik M. [00506](#) | CM-10-506
Rémiens D. [00120](#) | AF-12-120
Remigy J.C. [00325](#) | CM-11-325
Rémond S. [00068](#) | CM-01-68
Remontet P. [00420](#) | CM-06-420
Remram M. [00386](#) | AF-09-386
Remy E. [00282](#) | CM-07-282, [00285](#) | KN-11-285, [00764](#) | AF-14-764
Remy B. [00362](#) | KN-05-362
Rémy L. [00292](#) | AF-07-292
Renard E. [00507](#) | CM-09-507, [01293](#) | CM-09-1293
Renaud P.O. [00498](#) | AF-10-498
Renaud P. [01078](#) | CM-11-1078
Renaudin G. [01332](#) | KN-02-1332, [00746](#) | AF-11-746, [01333](#) | CM-11-1333
Renault A. [01541](#) | AF-06-1541
Renault P.O. [01506](#) | CM-07-1506
Renouard S. [00995](#) | CM-01-995
Renouf M. [00750](#) | CM-07-750

Réthoré J. [00636](#) | CM-06-636
Retoux R. [01087](#) | CM-02-1087
Retraint D. [00376](#) | CM-05-376, [00340](#) | CM-07-340
Revirand P. [01488](#) | CM-17-1488
Rey C. [01216](#) | CM-04-1216, [00240](#) | CM-09-240, [00780](#) | CM-09-780, [01128](#) | CM-09-1128, [01143](#) | CM-09-1143, [01165](#) | CM-09-1165, [01552](#) | CM-09-1552, [00884](#) | CM-11-884
Reydet P.L. [00721](#) | CM-10-721
Reyes Carmona A. [01612](#) | AF-02-1612
Reyes-Gasga J. [00338](#) | AF-09-338
Reynard B. [01473](#) | AF-09-1473, [01474](#) | AF-09-1474
Reyraud C. [00759](#) | CM-12-759, [00496](#) | CM-14-496, [01232](#) | CM-14-1232, [00694](#) | AF-17-694
Reyraud S. [00457](#) | CM-14-457
Reyraud P. [00230](#) | CM-16-230, [00727](#) | CM-16-727
Reyren N. [01779](#) | PL-1779
Rezig W. [00002](#) | AF-11-2
Rezzag H. [00804](#) | AF-09-804, [00833](#) | AF-09-833, [00987](#) | AF-09-987
Rguiti M. [01365](#) | CM-17-1365
Rhouta B. [00373](#) | CM-11-373
Riane R. [01592](#) | AF-02-1592
Ribeiro S.J.L. [00080](#) | CM-12-80
Ribes M. [01150](#) | CM-02-1150, [01030](#) | AF-12-1030
Ribet I. [01761](#) | CI-08-1761
Ribot P. [00485](#) | AF-04-485
Ricchiuto M. [00668](#) | CM-16-668
Riccius J. [00100](#) | CM-06-100
Ricciò M. [00099](#) | CM-14-99
Richard T. [01100](#) | CI-16-1100
Richard C. [01770](#) | AF-09-1770
Richard D. [00485](#) | AF-04-485
Richard F. [00802](#) | CM-01-802
Richard-Plouet M. [00191](#) | CM-10-191
Richet N. [00084](#) | CI-17-84
Richeter S. [01258](#) | CM-09-1258
Richeton T. [00104](#) | CM-18-104
Richter A. [00751](#) | CM-01-751
Ricoul F. [00612](#) | CM-11-612
Ricoux Q. [00675](#) | CM-03-675, [01740](#) | AF-03-1740
Ries M. [00063](#) | AF-12-63
Riesenmey M. [01622](#) | AF-02-1622
Rietz U. [01679](#) | CM-05-1679
Rieu B. [00608](#) | CM-05-608, [01072](#) | CM-05-1072
Rieu M. [00270](#) | CM-04-270
Riffard F. [00789](#) | AF-06-789
Rigacci A. [00607](#) | CM-11-607, [01106](#) | CM-11-1106, [01178](#) | CI-11-1178
Rigo O. [00203](#) | CM-10-203, [00256](#) | CM-10-256
Rigollet C. [01464](#) | AF-10-1464
Rinberg (Dr.-Ing.) R. [00751](#) | CM-01-751
Ringeval S. [00817](#) | CM-06-817
Ritti M.H. [00631](#) | AF-17-631
Rivallin M. [01699](#) | AF-11-1699
Rives S. [00795](#) | CM-11-795
Rivière J. [00750](#) | CM-07-750
Rivollier M. [01204](#) | CM-06-1204
Rmili W. [00698](#) | CM-07-698
R'mili M. [00230](#) | CM-16-230, [00727](#) | CM-16-727
Roa J.J. [00646](#) | AF-18-646
Robach O. [01044](#) | CM-07-1044, [00943](#) | CM-15-943
Robaut F. [01174](#) | CM-12-1174
Robbe-Valloire F. [00193](#) | AF-07-193
Robert B. [00261](#) | CM-01-261
Robert D. [01374](#) | KN-11-1374
Robertson R. [00909](#) | CM-08-909
Robin V. [00075](#) | CM-13-75
Robin I.C. [01174](#) | CM-12-1174
Robisson A.C. [01373](#) | CM-16-1373
Roch F. [00443](#) | CM-18-443
Rochais D. [00299](#) | CM-16-299
Rochdi E.A. [00872](#) | AF-07-872
Roche V. [00723](#) | CM-06-723
Roche M. [01429](#) | KN-06-1429
Rochet N. [01386](#) | AF-09-1386
Rocquefelte X. [01099](#) | CM-14-1099
Rodriguez J. [00297](#) | CM-04-297
Rodriguez V. [01121](#) | CM-08-1121
Rogaume T. [00281](#) | CM-02-281
Rogeon P. [00109](#) | CI-17-109
Roger J. [01102](#) | CM-16-1102
Rogers M. [01105](#) | CM-18-1105
Roguet E. [00188](#) | CM-06-188
Rohart S. [01779](#) | PL-1779
Roiban L. [01167](#) | CM-12-1167
Rojas-Sanchez J.C. [01779](#) | PL-1779, [01779](#) | PL-1779
Roland L. [00179](#) | AF-18-179
Roland T. [01376](#) | CM-07-1376
Rolland A. [01188](#) | CM-02-1188
Rolland R. [00789](#) | AF-06-789
Rols S. [00099](#) | CM-14-99, [01305](#) | CM-14-1305, [01551](#) | CM-14-1551, [01591](#) | CM-15-1591
Romain L. [00294](#) | AF-16-294
Roman A. [00397](#) | AF-18-397
Romanjek K. [00643](#)
Romero M. [01549](#) | CM-01-1549
Romilly P. [00207](#) | CM-13-207
Ropital F. [00703](#) | CM-06-703
Roques C. [01143](#) | CM-09-1143
Ross A. [00974](#) | CM-05-974
Rosset A. [00476](#) | KN-12-476
Rossignol S. [00358](#) | CM-05-358, [00271](#) | CM-11-271, [00428](#) | CM-11-428, [00886](#) | CM-11-886
Rossignol F. [00982](#) | CM-05-982, [00990](#) | AF-05-990, [01288](#) | CM-09-1288
Rosu I. [00275](#) | CM-05-275
Rotenberg B. [00716](#) | CM-11-716
Rouaix-Vande Put A. [00126](#) | CM-06-126
Roualdès S. [00381](#) | CM-02-381, [00383](#) | CM-11-383
Roualdès S. [00090](#) | AF-02-90, [00128](#) | CM-11-128
Roubin P. [01420](#) | AF-14-1420, [01139](#) | CI-16-1139, [00671](#) | AF-18-671
Rouchon J.F. [00776](#) | CM-10-776
Roucoules V. [00463](#) | CM-04-463, [00440](#) | CM-09-440
Roué L. [00543](#) | AF-02-543
Rouessac F. [00148](#) | CM-02-148, [00289](#) | CM-18-289
Rouessac V. [00090](#) | AF-02-90, [01260](#) | CM-10-1260, [00128](#) | CM-11-128
Rouillard F. [00861](#) | CM-05-861
Rouleau O. [01183](#) | AF-02-1183
Rouleau L. [00628](#) | CM-07-628
Roulland F. [00217](#) | CM-10-217, [00623](#) | CM-12-623
Roumila Y. [00279](#) | AF-04-279
Rouquette J. [01061](#) | CM-08-1061, [00342](#) | CM-10-342
Roure S. [01164](#) | AF-17-1164
Roure I. [01373](#) | CM-16-1373
Rousse G. [01738](#) | AF-15-1738
Rousseau B. [00051](#) | CM-04-51, [01396](#) | CM-16-1396, [00247](#) | AF-18-247
Rousseau Y. [00759](#) | CM-12-759
Roussel D. [00058](#) | CM-11-58
Roussel P. [00118](#) | CM-10-118
Rousselot C. [00391](#) | AF-10-391, [00393](#) | AF-10-393, [00721](#) | CM-10-721
Roussière B. [00862](#) | CM-15-862
Roux J.C. [00921](#) | AF-02-921
Roux S. [00384](#) | CM-01-384, [00638](#) | AF-01-638
Roux C. [00614](#) | AF-12-614
Roux D. [01778](#) | PL-1778
Roux J.N. [00905](#) | AF-07-905, [01015](#) | CM-07-1015
Roux L. [00745](#) | CM-07-745
Roux M. [01398](#) | CM-09-1398
Rouzaud J.N. [00702](#) | AF-14-702, [01306](#) | CI-16-1306
Rouzière S. [00720](#) | CM-12-720, [01265](#) | KN-12-1265, [01305](#) | CM-14-1305
Rovetta M. [01130](#) | CM-09-1130
Roy D. [00887](#) | CM-15-887
Roy S. [01672](#) | KN-13-1672

Royer J.C. [01524](#) | KN-15-1524
Royes P. [00286](#) | CM-18-286
Rozenblum F. [01484](#) | CM-15-1484
Rozes L. [00260](#) | CM-12-260
Roziere P. [00676](#) | CM-02-676, [01634](#) | AF-02-1634
Roziere J. [01612](#) | AF-02-1612
Rozière J. [01535](#) | KN-02-1535, [01536](#) | CM-02-1536, [01537](#) | CM-02-1537
Rozinoer A. [00793](#) | CM-06-793
Rubin A. [00403](#) | KN-07-403, [00407](#) | AF-07-407
Rubio-Roy M. [01466](#) | CM-14-1466
Ruch F. [00783](#) | CM-19-783
Rückert G. [00035](#) | CM-13-35, [00113](#) | CM-13-113, [00522](#) | CM-13-522, [00906](#) | CM-13-906
Rudaz C. [00607](#) | CM-11-607
Rudolph M. [01217](#) | CM-02-1217
Ruellan A. [01018](#) | CM-01-1018
Rufflé B. [01061](#) | CM-08-1061
Ruiz J.C. [00704](#) | CM-11-704
Ruiz C.M. [01558](#) | CM-10-1558
Ruiz E. [00289](#) | CM-18-289
Rupin F. [00755](#) | CM-06-755
Rupin N. [01044](#) | CM-07-1044
Ryckelynck D. [00196](#) | CM-07-196
Ryzhikov A. [01079](#) | CM-11-1079

S

S. Smith D. [00465](#) | CM-11-465
Saad R. [01482](#) | CM-09-1482
Saad Z. [00215](#) | AF-12-215
Saadouné I. [01221](#) | CM-02-1221, [01780](#) | AF-02-1780
Sabathier-Devals C. [00634](#) | CM-16-634
Sabbar A. [01706](#) | AF-08-1706, [01400](#), [01704](#) | AF-18-1704
Sacco L. [01296](#) | AF-14-1296
Sachse A. [00486](#) | CM-11-486
Saedlou S. [00863](#) | CM-06-863, [01418](#) | CM-06-1418
Sagisaka M. [00754](#) | CM-04-754
Sagna A. [00791](#) | AF-02-791
Sagnes I. [00416](#) | AF-07-416
Sahel F. [00163](#) | AF-11-163
Sahnoun M. [00213](#) | AF-02-213
Sahnoun O. [00213](#) | AF-02-213
Sahnoune F. [00276](#) | AF-03-276, [01762](#), [01763](#)
Sahraoui T. [01278](#) | AF-02-1278
Saiah R. [01550](#) | AF-01-1550
Saïd B. [00907](#) | CM-11-907
Saidi N. [01223](#) | AF-02-1223
Saïfouni O. [01086](#) | AF-07-1086
Sail K. [01335](#) | AF-11-1335
Sailor M.J. [00395](#) | CM-09-395
Sailor M. [00583](#) | CM-09-583
Saintavit P. [01407](#) | AF-12-1407
Saintier N. [00793](#) | CM-06-793
Saintoyant L. [01044](#) | CM-07-1044
Saito Y. [01079](#) | CM-11-1079
Saitzek S. [00981](#) | CM-08-981, [00118](#) | CM-10-118, [00124](#) | AF-10-124, [00120](#) | AF-12-120
Saker A.H. [00181](#) | AF-04-181
Sakka Y. [01752](#) | CI-17-1752
Salanne M. [00969](#) | CM-02-969, [00662](#) | CM-08-662, [00716](#) | CM-11-716
Salaun Y. [00275](#) | CM-05-275
Salazar J.M. [00216](#) | KN-11-216
Salazar-Cruz J.M. [00777](#) | CM-11-777
Salek G. [01471](#) | CM-10-1471, [01532](#) | CM-11-1532
Salero P. [00212](#) | CM-11-212
Salhi M.L. [01207](#) | AF-07-1207
Salhi A. [00523](#) | AF-01-523
Sallamand P. [00082](#) | CM-05-82, [00249](#) | CM-13-249
Sallé C. [00994](#) | CM-17-994
Sallée H. [00607](#) | CM-11-607, [01106](#) | CM-11-1106, [01178](#) | CI-11-1178
Sallerin B. [01565](#) | CM-09-1565

Salles F. [00598](#) | AF-11-598, [00795](#) | CM-11-795, [00810](#) | AF-11-810
Sallez N. [01299](#) | CM-15-1299
Sallot P. [00423](#) | CM-19-423
Salloum Abou Jaoude G. [00171](#) | CM-15-171
Salmen L. [00028](#) | KN-01-28
Salmeron M. [00379](#) | CM-12-379
Salomon E. [01669](#) | CM-04-1669, [01668](#) | AF-12-1668
Salomon J. [00231](#) | AF-02-231
Salvador V. [00643](#)
Salvo M. [00326](#) | CM-07-326
Samai M.L. [01692](#) | AF-07-1692
Samar M. [01200](#) | AF-06-1200
Samdarshi S.K. [00059](#) | CM-12-59
Samelot D. [00896](#) | CM-05-896, [00776](#) | CM-10-776
Samélor D. [01074](#) | CM-04-1074, [01057](#) | CM-05-1057
Samer N. [00878](#) | CM-16-878, [01777](#) | AF-16-1777
Samir B. [00040](#) | AF-10-40
Samir H. [01369](#) | AF-02-1369
Sampaio J.M. [01779](#) | PL-1779, [01779](#) | PL-1779
Sanchette F. [01487](#) | AF-02-1487, [01542](#) | AF-05-1542, [00434](#) | CM-14-434, [00629](#) | CM-18-629
Sanchez J.B. [01436](#) | CM-12-1436
Sanchez C. [01782](#) | PL-1782, [00226](#) | CM-12-226, [01014](#) | CM-12-1014
Sanchez-Sanchez C. [00334](#) | CM-06-334
Sandoz J.L. [01785](#) | KN-01-1785
Sandre O. [00954](#) | CM-09-954
San-Miguel A. [00437](#) | AF-11-437, [01690](#) | CM-14-1690
Sannier L. [00985](#) | AF-02-985
Sans J.L. [00088](#) | CM-15-88
Santacreu P.O. [01418](#) | CM-06-1418
Saoudi N. [00865](#) | AF-01-865
Saoudi T. [01735](#) | AF-06-1735
Saoudi A. [00277](#) | AF-13-277
Sapardanis H. [00366](#) | CM-05-366
Sapezanskaia I. [00646](#) | AF-18-646, [00646](#) | AF-18-646
Sar G. [00553](#) | AF-12-553
Sarda S. [01216](#) | CM-04-1216, [01165](#) | CM-09-1165
Sardini P. [01615](#) | CM-11-1615
Sari-Bey S. [00883](#) | CM-02-883
Sarigiannidou E. [01174](#) | CM-12-1174
Sarrade S. [00704](#) | CM-11-704
Sarret M. [01004](#) | CM-06-1004
Sarrieu C. [01582](#) | CM-14-1582
Sarhou J. [00343](#) | CI-18-343
Sartori C. [00831](#) | CM-07-831
Sassane N. [00329](#) | AF-06-329, [01756](#) | AF-16-1756, [00330](#) | AF-18-330
Sassi M. [00741](#) | AF-09-741
Satha H. [01364](#) | AF-11-1364
Sathya M. [01634](#) | AF-02-1634
Sato A. [01516](#) | AF-17-1516
Sauder C. [00266](#) | AF-16-266
Saunier S. [01491](#) | AF-13-1491, [01102](#) | CM-16-1102, [00605](#) | CM-17-605, [00672](#) | AF-17-672, [00756](#) | AF-17-756, [00992](#) | CI-17-992
Saunier J. [00427](#) | AF-09-427
Sautel J. [01464](#) | AF-10-1464
Sautereau A.M. [00288](#) | CM-04-288, [00800](#) | CM-09-800
Sauvage T. [00752](#) | AF-04-752, [00483](#) | CM-08-483
Sauvage X. [01392](#) | CM-06-1392, [00464](#) | CM-07-464, [01173](#) | CM-07-1173, [00952](#) | AF-12-952, [00677](#) | CM-17-677, [00125](#) | CM-18-125
Sauvajol J.L. [01466](#) | CM-14-1466
Sauzay M. [01122](#) | CM-07-1122, [01123](#) | KN-07-1123, [01489](#) | CM-07-1489
Savadogo N. [01148](#) | CM-01-1148
Savale B. [00718](#) | CM-07-718
Savall C. [00774](#) | CM-05-774, [01004](#) | CM-06-1004, [01042](#) | CM-06-1042, [01049](#) | KN-06-1049
Savary E. [00992](#) | CI-17-992, [01365](#) | CM-17-1365, [01545](#) | AF-17-1545
Save M. [01448](#) | AF-03-1448

Savin De Larclause I. [00275](#) | CM-05-275
Savinova E. [01390](#) | CM-02-1390
Sayah T. [01096](#) | AF-07-1096
Sayede A. [00406](#) | CM-10-406
Scaillet B. [01215](#) | CM-16-1215
Scandella F. [00139](#) | KN-13-139
Scaringella-Guerritat Y. [01588](#) | CM-05-1588
Scarpa F. [00514](#) | AF-01-514, [00313](#) | AF-07-313, [00314](#) | AF-07-314
Schaaf P. [00463](#) | CM-04-463
Schaal E. [00134](#) | CM-06-134
Schacher L. [00681](#) | AF-11-681
Schaff H. [01383](#) | CM-03-1383, [01711](#) | CM-19-1711
Schellekens H. [01164](#) | AF-17-1164
Schick V. [00362](#) | KN-05-362
Schlaubitz S. [00561](#) | CM-09-561
Schlegel M.L. [00140](#) | KN-06-140
Schlegel D. [00397](#) | AF-18-397
Schleich D. [00640](#) | CM-11-640
Schmitt C. [01010](#) | CM-04-1010
Schmitt V. [00077](#) | CM-09-77
Schmitt J. [00336](#) | CM-11-336
Schmitt J.H. [00615](#) | CM-18-615
Schmucker E. [00283](#) | AF-08-283
Schneider R. [00076](#) | CM-12-76
Schnell F. [00692](#) | CM-10-692, [00659](#) | CM-14-659
Schoenstein F. [01132](#) | CM-17-1132, [01540](#) | AF-18-1540
Scholtes B. [00711](#) | CM-18-711
Schuler V. [01407](#) | AF-12-1407
Schuller S. [00429](#) | CM-08-429, [00436](#) | CM-08-436
Schuster C. [01482](#) | CM-09-1482
Schuster F. [01424](#) | AF-05-1424, [01642](#) | CM-16-1642, [00694](#) | AF-17-694
Schuster P. [00721](#) | CM-10-721
Schweitzer T. [01136](#) | CM-16-1136, [01129](#) | CM-18-1129
Schwertz M. [00650](#) | AF-17-650, [00792](#) | CM-17-792, [00809](#) | CM-17-809
Sciora E. [00095](#) | CM-02-95
Sciti D. [00093](#) | CM-15-93, [00222](#) | CM-16-222
Scudeller Y. [00945](#) | CM-04-945, [00640](#) | CM-11-640
Seba H.Y. [00562](#) | AF-10-562
Sebaa M. [01656](#) | AF-07-1656
Sebaibi N. [00669](#) | CM-01-669
Sébastien R. [00287](#) | CM-04-287
Sebih S. [01661](#) | AF-10-1661, [01673](#) | AF-10-1673
Seck S. [01125](#) | CM-02-1125
Secret E. [00395](#) | CM-09-395, [00583](#) | CM-09-583
Seddiki N. [00005](#) | AF-12-5
Sefir Y. [01713](#) | AF-02-1713, [01708](#) | AF-10-1708, [01715](#) | AF-10-1715, [01716](#) | AF-10-1716
Sefta F. [01541](#) | AF-06-1541
Segard M. [00773](#) | CM-02-773
Seghier Z. [01311](#) | AF-11-1311, [01312](#) | AF-20-1312, [01313](#) | AF-20-1313
Segla K.S. [01397](#) | CM-01-1397
Seguin A. [00081](#) | KN-07-81
Segura-Ruiz J. [01524](#) | KN-15-1524
Sekar S. [01053](#) | CM-12-1053
Sellam D. [00707](#) | AF-11-707
Sellidj A. [00511](#) | AF-16-511
Selmeczi D.G. [01560](#) | CM-11-1560
Semblanet M. [00488](#) | CM-07-488
Semmar D. [01526](#) | AF-13-1526
Semsarilar M. [01285](#) | KN-11-1285, [01334](#) | CM-12-1334
Sene C. [00791](#) | AF-02-791
Sene S. [00547](#) | CM-09-547, [00986](#) | CM-12-986
Seneor P. [01779](#) | PL-1779
Sengmany S. [01192](#) | CM-02-1192
Senninger O. [01219](#) | CM-18-1219
Sennour M. [00129](#) | CM-06-129
Senocq F. [00373](#) | CM-11-373
Senoudi A.R. [00019](#) | AF-04-19
Seppanen R. [00028](#) | KN-01-28
Serain-Spirau F. [01260](#) | CM-10-1260
Serani A. [01063](#) | CM-03-1063
Sercombe J. [00326](#) | CM-07-326
Sereir Z. [01410](#) | CM-01-1410
Serin V. [01696](#) | CM-14-1696
Seron A. [01448](#) | AF-03-1448, [01501](#) | AF-16-1501
Seror A. [00565](#) | CM-06-565
Serrar H. [01756](#) | AF-16-1756
Serre A. [01642](#) | CM-16-1642
Serre C. [00350](#) | CM-11-350, [00598](#) | AF-11-598
Serres N. [00570](#) | KN-01-00570, [00638](#) | AF-01-638, [00867](#) | CM-01-867, [00273](#) | CM-06-273, [00571](#) | AF-09-571
Serris E. [00703](#) | CM-06-703, [00730](#) | AF-17-730, [01516](#) | AF-17-1516, [01528](#) | AF-17-1528
Serruys Y. [00483](#) | CM-08-483, [00634](#) | CM-16-634
Servant F. [01610](#) | CM-10-1610
Servin G. [00098](#) | CM-17-98
Seyeux A. [01195](#) | KN-06-1195
Shakibi Nia N. [00774](#) | CM-05-774
Shang C. [00656](#) | AF-04-656
Shao Z. [00120](#) | AF-12-120
Sharkawi T. [00885](#) | CM-09-885
Sharman J. [01536](#) | CM-02-1536
Sheleh Y. [00470](#) | AF-14-470
Sheng C. [00563](#) | CM-01-563
Shilova E. [00705](#) | CM-03-705
Shukla G. [00177](#) | CM-02-177
Siad S. [01503](#) | AF-05-1503, [01505](#) | AF-05-1505
Sidane D. [00245](#) | AF-09-245, [00548](#) | AF-09-548
Siegel C. [00751](#) | CM-01-751
Signes-Frehel M. [01031](#) | AF-01-1031, [00578](#) | AF-16-578
Signor L. [01123](#) | KN-07-1123, [01153](#) | CM-07-1153
Siitari-Kauppi M. [01615](#) | CM-11-1615
Silva J.A. [00293](#) | CM-04-293
Silva P. [01012](#) | CM-10-1012, [01005](#) | CM-14-1005
Silvain J.F. [00454](#) | AF-10-454, [00092](#) | CM-13-92, [00380](#) | CM-18-380, [01105](#) | CM-18-1105, [01244](#) | CM-18-1244
Silvestri Z. [00064](#) | AF-04-64, [00318](#) | AF-04-318, [00062](#) | CM-05-62
Silvestroni L. [00093](#) | CM-15-93
Simon Q. [00945](#) | CM-04-945
Simon J.J. [01558](#) | CM-10-1558
Simon S. [01248](#) | CM-04-1248, [01464](#) | AF-10-1464
Simon P. [00898](#) | CM-02-898, [01490](#) | CM-02-1490, [00965](#) | AF-04-965, [00807](#) | CM-05-807, [01043](#) | CM-16-1043, [01197](#) | CM-16-1197
Simon J.M. [00216](#) | KN-11-216, [00777](#) | CM-11-777
Simon V. [01250](#) | AF-11-1250
Simonato J.P. [00237](#) | KN-02-237, [00246](#) | AF-02-246, [01525](#) | CM-14-1525
Simon-Masseron A. [01249](#) | CM-11-1249, [01250](#) | AF-11-1250
Singlard M. [01485](#) | CM-17-1485
Sinnaeve M. [00392](#) | CM-18-392
Sire O. [01120](#) | CM-08-1120
Siria A. [01284](#) | CM-07-1284
Sirindil A. [01467](#) | CM-18-1467
Sirotti F. [01224](#) | CI-16-1224
Sittner P. [01739](#) | AF-15-1739
Six J.L. [01499](#) | CM-09-1499, [01502](#) | AF-09-1502, [01618](#) | CM-09-1618, [01626](#) | AF-09-1626
Slostowski C. [01063](#) | CM-03-1063, [01052](#) | CM-12-1052
Smeha A. [01500](#) | CM-01-1500, [01534](#) | CM-01-1534
Smigielski F. [01268](#) | CM-13-1268
Smirnov K.S. [00218](#) | KN-02-218
Smirnov M.B. [00218](#) | KN-02-218
Smith A. [01687](#) | CM-01-1687, [01240](#) | AF-12-1240
Smith A.L. [01361](#) | CM-16-1361
Smith D. [00886](#) | CM-11-886
Soares G. [01128](#) | CM-09-1128
Soares S. [01346](#) | AF-09-1346
Sobrinho J.M. [00220](#) | CM-05-220, [01154](#) | CM-05-1154, [00116](#) | CM-06-116, [01042](#) | CM-06-1042
Soccalingame L. [01161](#) | CM-01-1161, [01189](#) | CM-01-1189
Soho K.D.B. [01070](#) | CM-07-1070
Soisson P. [01219](#) | CM-18-1219

Solas D. [00615](#) | CM-18-615
Solignac P. [01389](#) | AF-09-1389, [01364](#) | AF-11-1364
Soliman S.M.A. [01499](#) | CM-09-1499
Sollogoub C. [00568](#) | CM-01-568, [01018](#) | CM-01-1018, [01033](#)
| AF-01-1033
Sonnier R. [00630](#) | CM-07-630, [00174](#) | CM-16-174, [01067](#) |
CM-16-1067
Sonntag P. [01059](#) | CM-04-1059
Sood R. [01612](#) | AF-02-1612
Sophie T. [00209](#) | CM-11-209
Sorbier L. [00926](#) | AF-12-926
Sorin F. [00849](#) | CM-12-849
Sorli B. [00796](#) | AF-02-796
Sornay P. [01109](#) | CM-07-1109
Sorrel E. [00809](#) | CM-17-809
Soualhi A. [00579](#) | AF-09-579
Soudan P. [00241](#) | AF-02-241
Sougrati M.T. [00229](#) | CM-02-229, [00410](#) | CM-02-410, [01221](#) |
CM-02-1221, [01780](#) | AF-02-1780, [00143](#) | CM-15-143
Souidi F. [01145](#) | AF-01-1145
Soula B. [01590](#) | CM-04-1590
Soulacroix J. [00326](#) | CM-07-326
Soulat D. [00876](#) | CM-01-876
Soulie F. [01251](#) | CM-13-1251
Soulié F. [00930](#) | CM-13-930
Soulié J. [01128](#) | CM-09-1128
Soulié A. [00606](#) | CM-18-606
Soum-Glaude A. [00293](#) | CM-04-293, [00664](#) | CM-04-664
Sourmail T. [00597](#) | CI-18-597
Soussi K. [01543](#) | CM-10-1543
Spalla O. [00527](#) | CM-12-527, [00699](#) | CM-12-699
Spaltmann D. [00064](#) | AF-04-64, [00318](#) | AF-04-318, [00062](#) |
CM-05-62
Spange (Prof. Dr.) S. [00751](#) | CM-01-751
Spangenberg A. [00173](#) | CI-09-173
Speyer L. [00760](#) | AF-14-760
Spitzer D. [00692](#) | CM-10-692, [00659](#) | CM-14-659
Springuel-Huet M.A. [00679](#) | AF-11-679
Stamp L. [00069](#) | AF-04-69
Stanciu C.D. [01054](#) | AF-10-1054
Stanciu V. [00392](#) | CM-18-392
Stanciu V.I. [00347](#) | AF-17-347
Starecki F. [01120](#) | CM-08-1120, [01300](#) | CM-08-1300
Stark E. [01702](#) | KN-06-1702
Staub D. [00628](#) | CM-07-628
Stavraka T.D. [01594](#) | AF-12-1594
Stébé M.J. [00336](#) | CM-11-336, [00667](#) | AF-11-667
Steckmeyer A. [00125](#) | CM-18-125, [00343](#) | CI-18-343
Steil C. [01387](#) | CM-16-1387
Steil M.C. [01561](#) | CM-16-1561
Steinhäuser E. [00069](#) | AF-04-69
Steins P. [00471](#) | CM-08-471
Stephan O. [01099](#) | CM-14-1099
Stéphan O. [01786](#) | CM-14-1786
Steyer P. [01004](#) | CM-06-1004
St-Fleur W. [00343](#) | CI-18-343
Stievano L. [00229](#) | CM-02-229, [00143](#) | CM-15-143
Stodolna J. [01044](#) | CM-07-1044
Stoesel F. [01620](#) | AF-18-1620
Stolz A. [00437](#) | AF-11-437
Stosic D. [00890](#) | AF-04-890
Stucchi L. [00927](#) | CM-09-927
Suard E. [01271](#) | KN-02-1271, [00814](#) | CM-12-814, [01266](#) |
CM-15-1266
Sublemontier O. [00759](#) | CM-12-759, [01678](#) | CM-14-1678,
[00694](#) | AF-17-694
Subra G. [01604](#) | CM-09-1604, [00356](#) | CM-11-356, [00079](#) |
KN-12-79
Suffren Y. [01434](#) | CM-16-1434
Sum A. [01744](#) | AF-11-1744
Sun Z. [00192](#) | CM-07-192, [00340](#) | CM-07-340
Sun H. [01487](#) | AF-02-1487
Sun F. [01140](#) | CI-18-1140
Supie P. [00576](#) | CI-16-576

Sutter E. [01318](#) | CM-06-1318
Suzon E. [00606](#) | CM-18-606, [00742](#) | CM-18-742
Suzuki S. [01752](#) | CI-17-1752
Sylvie V. [01649](#) | AF-10-1649
Szenknect S. [00418](#) | CM-03-418, [01190](#) | CM-16-1190, [01643](#)
| CM-16-1643
Szeto K. [01395](#) | CM-11-1395

T

Tabaja N. [01475](#) | CM-11-1475
Tabalaiev K. [00817](#) | CM-06-817, [00677](#) | CM-17-677
Tabarant M. [00102](#) | CM-04-102, [01204](#) | CM-06-1204
Tabary N. [01498](#) | CM-09-1498
Taberna P.L. [00898](#) | CM-02-898, [01490](#) | CM-02-1490, [00526](#)
| CM-05-526
Tabet M. [00053](#) | CM-11-53
Tabyaoui M. [01706](#) | AF-08-1706
Taché O. [00720](#) | CM-12-720
Tadier S. [00182](#) | CM-07-182, [01130](#) | CM-09-1130
Taffin De Givenchy E. [00754](#) | CM-04-754
Taguet A. [00688](#) | KN-02-688, [00630](#) | CM-07-630
Tahakourt A. [01000](#) | AF-01-1000
Tahar Chaouch K. [01002](#) | AF-13-1002
Tahar Hassaine D. [01298](#) | AF-12-1298
Tahiri N. [01741](#) | AF-06-1741
Tailhades P. [00991](#) | AF-10-991, [01001](#) | AF-10-1001, [01274](#) |
AF-10-1274, [01724](#) | CI-10-1724
Taillard R. [00956](#) | AF-13-956
Taina F. [00821](#) | CM-18-821
Talamoni Y. [00576](#) | CI-16-576
Talbot E. [00264](#) | CM-12-264
Taleb L. [00317](#) | CM-07-317
Taleb A. [00569](#) | AF-05-569
Taleb S. [00603](#) | CM-12-603, [00882](#) | AF-12-882
Talneau A. [00416](#) | AF-07-416
Tanabe M. [01329](#) | CM-02-1329
Tancret F. [01568](#) | AF-09-1568, [00680](#) | CM-18-680, [01225](#) |
AF-18-1225
Tang W.S. [00265](#) | KN-02-265
Tang J. [00572](#) | CM-06-572
Tangour B. [00447](#) | AF-09-447
Tanguy B. [00094](#) | CM-06-94
Tanguy D. [00009](#) | CM-07-9
Taoufik M. [01395](#) | CM-11-1395
Taoufiq A. [01227](#) | AF-10-1227, [01406](#) | AF-10-1406, [01640](#) |
AF-10-1640, [01649](#) | AF-10-1649, [01093](#) | AF-12-1093
Taouinet M. [00510](#) | AF-13-510, [01630](#) | AF-05-1630
Tara A. [00700](#) | AF-09-700
Tarascon J.M. [01634](#) | AF-02-1634
Taravel-Condât C. [01653](#) | CM-19-1653
Tariel V. [01625](#) | CM-11-1625
Tariel H. [01120](#) | CM-08-1120
Tatard F. [00577](#) | CM-02-577
Tauf R. [00587](#) | AF-10-587
Taupin V. [00175](#) | CM-07-175, [00162](#) | CM-18-162
Taveau J.C. [00699](#) | CM-12-699
Taviot-Gueho C. [01332](#) | KN-02-1332, [00752](#) | AF-04-752
Taviot-Guého C. [01746](#) | KN-04-1746
Tayeb B. [01298](#) | AF-12-1298
Tayeb-Chandoul F. [00064](#) | AF-04-64
Tazi S. [00716](#) | CM-11-716
Tazrout M. [01166](#) | AF-01-1166
Tchana D. [00376](#) | CM-05-376
Tedenac J.C. [00289](#) | CM-18-289
Tédenac J.C. [01316](#) | CM-18-1316
Teillet A. [00420](#) | CM-06-420
Teisseire J. [00849](#) | CM-12-849
Teixeira J. [00597](#) | CI-18-597, [00597](#) | CI-18-597, [00919](#) | AF-
18-919
Tempez A. [00539](#) | CM-05-539
Tenailleau C. [01565](#) | CM-09-1565, [01471](#) | CM-10-1471,
[01532](#) | CM-11-1532, [00152](#) | CM-17-152
Tence S. [00739](#) | CM-10-739

Tendero C. [00896](#) | CM-05-896, [00776](#) | CM-10-776
Terkhi S. [01713](#) | AF-02-1713, [01715](#) | AF-10-1715
Terrié C. [01549](#) | CM-01-1549, [01550](#) | AF-01-1550
Terstra R.A. [00412](#) | AF-11-412
Tesseier-Doyen N. [00875](#) | CM-17-875
Tessier P.Y. [01648](#) | KN-04-1648
Tesson S. [00716](#) | CM-11-716
Teule-Gay L. [00312](#) | CM-05-312
Texier-Mandoki N. [01491](#) | AF-13-1491
Texier-Nogues I. [01297](#) | CM-11-1297
Teyssandier J. [01459](#) | CM-04-1459
Teyssandier F. [01380](#) | CM-08-1380, [01152](#) | CM-16-1152, [01224](#) | CI-16-1224
Tezkratt S. [00707](#) | AF-11-707
Thault A. [00992](#) | CI-17-992
Thaury C. [00903](#) | CM-02-903
Thérias S. [01529](#) | CM-10-1529
Theuwissen K. [00818](#) | CM-18-818
Thévenin G. [01100](#) | CI-16-1100
Thiaudière D. [01506](#) | CM-07-1506
Thiaville A. [01779](#) | PL-1779
Thibaud J.M. [00342](#) | CM-10-342
Thiébaud S. [00817](#) | CM-06-817
Thierry D. [01622](#) | AF-02-1622
Thill A. [00699](#) | CM-12-699, [00720](#) | CM-12-720, [01265](#) | KN-12-1265
Thimont Y. [00656](#) | AF-04-656, [00637](#) | CM-10-637, [01724](#) | CI-10-1724
Thiveaud D. [00800](#) | CM-09-800
Thobie C. [01648](#) | KN-04-1648
Thomas F. [01073](#) | AF-20-1073
Thomas L. [00293](#) | CM-04-293, [00664](#) | CM-04-664, [01745](#) | KN-04-1745, [00405](#) | CM-14-405
Thomas P. [01084](#) | CM-08-1084, [01439](#) | AF-08-1439
Thomas G. [00944](#) | KN-12-944, [01194](#) | CM-16-1194, [01516](#) | AF-17-1516
Thomazeau C. [01543](#) | CM-10-1543
Thomé M. [00508](#) | CM-04-508
Thouvenin A. [01367](#) | AF-04-1367, [01368](#) | CM-04-1368
Thual M.A. [00534](#) | CM-18-534
Thuault A. [00605](#) | CM-17-605, [00611](#) | AF-17-611, [01365](#) | CM-17-1365, [01545](#) | AF-17-1545
Thuillier S. [00158](#) | CM-07-158
Thuillier H. [00456](#) | AF-12-456
Thuinet L. [00308](#) | CM-18-308, [00311](#) | CM-18-311
Thumerel F. [00274](#) | CM-13-274, [01251](#) | CM-13-1251
Thune E. [01687](#) | CM-01-1687, [00725](#) | CM-15-725
Thuret A. [01250](#) | AF-11-1250
Thurieu N. [01155](#) | CM-07-1155
Tian L. [01468](#) | AF-02-1468
Tiba I. [00104](#) | CM-18-104
Tiberj A. [01466](#) | CM-14-1466
Tichit D. [00709](#) | CM-09-709, [00536](#) | CM-12-536
Tidu A. [00574](#) | CM-09-574
Tielens F. [00287](#) | CM-04-287, [00374](#) | CM-12-374, [01056](#) | AF-12-1056, [01076](#) | AF-12-1076
Tijani G. [00422](#) | AF-14-422
Tillard M. [00296](#) | CM-02-296, [00289](#) | CM-18-289
Timea B. [00142](#) | KN-01-142
Tingaud D. [01162](#) | CM-07-1162, [01571](#) | KN-07-1571, [01572](#) | CM-07-1572, [01575](#) | AF-07-1575, [00871](#) | AF-17-871
Tissot N. [01078](#) | CM-11-1078
Tite T. [00457](#) | CM-14-457
Tizaoui K. [01006](#) | AF-11-1006
Tlidji Y. [01089](#) | AF-07-1089
To T.X.H. [00346](#) | CM-06-346
Tobola J. [00248](#) | CM-02-248
Tocino F. [01190](#) | CM-16-1190, [01643](#) | CM-16-1643
Toffolon-Masclét C. [00443](#) | CM-18-443, [00606](#) | CM-18-606, [00742](#) | CM-18-742
Tomasella E. [00448](#) | CM-04-448, [00752](#) | AF-04-752, [00765](#) | CM-04-765, [00767](#) | AF-04-767
Tomashchuk I. [00082](#) | CM-05-82, [00107](#) | CM-13-107, [00249](#) | CM-13-249
Tomazello M.F. [01426](#) | CM-01-1426
Tommasi A. [00449](#) | CI-18-449
Toplis M.J. [00429](#) | CM-08-429
Torres-Canas F. [01012](#) | CM-10-1012, [01005](#) | CM-14-1005
Tortech L. [00759](#) | CM-12-759
Tosar F. [00604](#) | AF-06-604
Tossoukpè H. [00458](#) | CM-10-458
Touabet A. [01676](#) | AF-04-1676
Touahir K. [01757](#) | AF-07-1757
Touchard F. [00261](#) | CM-01-261, [01714](#) | KN-01-1714
Toufaily J. [01475](#) | CM-11-1475
Touka N. [01641](#) | AF-10-1641
Toulemon D. [00184](#) | CM-12-184
Toulemonde P.A. [00710](#) | CM-07-710
Toulemonde P. [01520](#) | CM-02-1520
Tounsi A. [01325](#) | AF-12-1325
Tournebize J. [00916](#) | AF-10-916
Tourne-Peteilh C. [00869](#) | AF-09-869
Tourné-Peteilh C. [00885](#) | CM-09-885
Tournier N. [00233](#) | CM-05-233
Tourrette A. [00323](#) | CM-09-323, [00689](#) | AF-09-689, [00800](#) | CM-09-800, [01127](#) | AF-09-1127
Toussaint J.C. [00263](#) | CM-10-263
Touzain S. [00820](#) | CM-06-820
Touzin M. [01162](#) | CM-07-1162, [00871](#) | AF-17-871
Tran M. [00916](#) | AF-10-916
Tranchant J. [01719](#) | CI-10-1719
Trantien T. [00030](#) | CM-13-30
Tran-Van P. [00917](#) | CM-02-917, [00928](#) | AF-02-928
Tran-Vans F. [00577](#) | CM-02-577
Traore Y.B. [00696](#) | CM-01-696
Trari M. [01343](#) | AF-02-1343, [01344](#) | AF-04-1344
Trauchessec M. [01500](#) | CM-01-1500, [01534](#) | CM-01-1534
Travel-Condât C. [00188](#) | CM-06-188
Trcera N. [00887](#) | CM-15-887
Trebosc J. [01395](#) | CM-11-1395
Trégliâ G. [01039](#) | CM-18-1039
Trégouët H. [00970](#) | CM-08-970
Tréguer M. [00699](#) | CM-12-699
Treguer-Delapierre M. [01167](#) | CM-12-1167
Trens P. [01279](#) | KN-11-1279
Treuillet S. [00055](#) | AF-12-55
Treutenaere S. [00206](#) | CM-07-206
Tribollet B. [00334](#) | CM-06-334, [01318](#) | CM-06-1318
Trick I. [00240](#) | CM-09-240
Tricot G. [01395](#) | CM-11-1395
Trinh D. [00820](#) | CM-06-820
Trinh A.T. [00346](#) | CM-06-346
Tristant P. [00654](#) | CM-05-654
Trodec D. [00416](#) | AF-07-416, [00120](#) | AF-12-120
Trocclier P. [00204](#) | CM-06-204
Trolliard G. [01317](#) | AF-16-1317
Tromas C. [00857](#) | CM-17-857
Trottier C. [00755](#) | CM-06-755
Trouillefou C.M. [00500](#) | CM-11-500
Trové H. [01290](#) | CM-02-1290
Truant X. [01507](#) | CM-07-1507
Truflandier L.A. [01380](#) | CM-08-1380
Truflandier L. [01224](#) | CI-16-1224
Trumel H. [00411](#) | CM-07-411
Truong Hoang T.Q. [01714](#) | KN-01-1714
Trzaska Z. [01184](#) | AF-17-1184
Tsai W.Y. [01490](#) | CM-02-1490
Tsobnang F. [00696](#) | CM-01-696, [01148](#) | CM-01-1148
Tulliani J.M. [00850](#) | AF-09-850
Tumbajoy-Spînel D. [00897](#) | CM-05-897
Turmine M. [00545](#) | AF-03-545
Turq V. [00220](#) | CM-05-220, [00941](#) | CM-05-941
Turque I. [00936](#) | CM-18-936
Tusseau Nenez S. [00862](#) | CM-15-862
Tusseau-Nenez S. [01031](#) | AF-01-1031
Tyagi P. [01285](#) | KN-11-1285
Tzanis L. [01079](#) | CM-11-1079

U

Uchikoshi T. [01752](#) | CI-17-1752
Ulhaq-Bouillet C. [00623](#) | CM-12-623
Ull A. [00453](#) | CM-08-453
Ulm F.J. [00840](#) | CM-14-840, [00843](#) | CM-15-843
Urs R. [01310](#) | CM-14-1310
Urvoy S. [00606](#) | CM-18-606

V

Vacchina V. [01186](#) | CM-09-1186
Vacher P. [00449](#) | CI-18-449
Vacher R. [01061](#) | CM-08-1061
Vahlas C. [01074](#) | CM-04-1074, [00896](#) | CM-05-896, [01057](#) | CM-05-1057, [01543](#) | CM-10-1543
Valensi F. [01696](#) | CM-14-1696
Valentin J. [00561](#) | CM-09-561
Valette S. [00573](#) | CM-04-573, [01587](#) | CM-05-1587, [01588](#) | CM-05-1588
Valfort O. [01528](#) | AF-17-1528
Vallat M.F. [00463](#) | CM-04-463, [00650](#) | AF-17-650, [00792](#) | CM-17-792, [00809](#) | CM-17-809
Vallé K. [00226](#) | CM-12-226
Vallet G.M. [01244](#) | CM-18-1244
Valmalette J.C. [01227](#) | AF-10-1227, [01406](#) | AF-10-1406
Valon M. [01485](#) | CM-17-1485
Valotteau C. [00938](#) | CM-04-938
Valsaque F. [00764](#) | AF-14-764
Valtchev V. [01056](#) | AF-12-1056
Van Damme H. [00810](#) | AF-11-810
Van Den Berghe H. [00961](#) | CM-09-961, [01604](#) | CM-09-1604
Van Der Lee A. [00287](#) | CM-04-287, [01260](#) | CM-10-1260
Van Der Sanden B. [01517](#) | CM-09-1517
Van Hecke M. [00306](#) | CM-10-306
Van Horne N. [01779](#) | PL-1779
Van Schoors L. [00389](#) | CM-01-389
Van Speybroeck V. [00350](#) | CM-11-350
Van Zutphen S. [00675](#) | CM-03-675, [01740](#) | AF-03-1740
Vancaeyzeele C. [01606](#) | KN-02-1606, [01607](#) | CM-09-1607
Vancostenoble A. [01518](#) | CM-06-1518
Vandamme M. [00563](#) | CM-01-563
Vandecandelaere N. [00240](#) | CM-09-240
Vandroux D. [00900](#) | CM-09-900
Vanduyfhuys L. [00350](#) | CM-11-350
Vanessa P. [01246](#) | CM-11-1246
Vaney J.B. [00251](#) | CM-02-251, [01150](#) | CM-02-1150, [00235](#) | CM-08-235
Vanni F. [00101](#) | CM-05-101
Vantelon D. [00887](#) | CM-15-887
Varani L. [00032](#) | AF-06-32
Vardelle M. [00358](#) | CM-05-358
Vasconcellos D. [01714](#) | KN-01-1714
Vasilescu C. [00272](#) | CM-09-272
Vatré A. [01629](#) | CI-18-1629
Vaubailon S. [01204](#) | CM-06-1204
Vauchy R. [01373](#) | CM-16-1373
Vautrin-UI C. [00295](#) | CM-04-295, [01602](#) | AF-04-1602, [01242](#) | CM-10-1242, [01603](#) | CM-14-1603
Veauville J.F. [01675](#) | CM-19-1675
Veber P. [00918](#) | CM-10-918
Veillère A. [01105](#) | CM-18-1105
Velazquez M. [00918](#) | CM-10-918
Vendrey C. [01289](#) | AF-09-1289
Vennéguès P. [00945](#) | CM-04-945
Vera J. [00170](#) | AF-04-170
Verdu C. [00863](#) | CM-06-863
Vergnes H. [01074](#) | CM-04-1074, [01057](#) | CM-05-1057
Vermaut P. [01140](#) | CI-18-1140
Vernière A. [01254](#) | CM-10-1254
Veron M. [00097](#) | CM-18-97, [00482](#) | CM-18-482, [01140](#) | CI-18-1140
Véron E. [00382](#) | CM-02-382, [00049](#) | CM-16-49, [00419](#) | CM-16-419

Versace D.L. [00507](#) | CM-09-507, [01293](#) | CM-09-1293, [00540](#) | AF-12-540
Versini G. [00623](#) | CM-12-623
Verstraelen T. [00350](#) | CM-11-350
Vert M. [00835](#) | AF-09-835
Very F. [00796](#) | AF-02-796
Vezin H. [00619](#) | CM-11-619
Viala J.C. [01102](#) | CM-16-1102
Vialat P. [01332](#) | KN-02-1332
Viana B. [00626](#) | AF-10-626, [00226](#) | CM-12-226
Viana M. [00561](#) | CM-09-561
Viart N. [00217](#) | CM-10-217, [00623](#) | CM-12-623
Viau L. [00885](#) | CM-09-885
Vicente R. [00977](#) | CM-09-977
Vicente J. [00051](#) | CM-04-51
Vichery C. [01160](#) | CM-12-1160
Vico L. [00714](#) | CM-09-714
Vidal L. [00692](#) | CM-10-692, [00428](#) | CM-11-428, [00667](#) | AF-11-667, [00076](#) | CM-12-76
Viel P. [00705](#) | CM-03-705
Viel S. [00297](#) | CM-04-297
Vigier S. [00642](#) | CM-09-642
Vignal V. [00817](#) | CM-06-817, [00742](#) | CM-18-742
Vignoles G. [01241](#) | CM-05-1241, [01310](#) | CM-14-1310, [00337](#) | CM-16-337
Vignoles G.L. [01378](#) | KN-14-1378, [00668](#) | CM-16-668, [00734](#) | CM-16-734, [00786](#) | CM-16-786
Vignoud-Despond S. [01564](#) | CM-02-1564
Vigolo B. [00764](#) | AF-14-764
Vila N. [00567](#) | CM-12-567
Vila L. [01779](#) | PL-1779
Vilasi M. [00861](#) | CM-05-861, [00134](#) | CM-06-134, [01007](#) | CM-06-1007, [00283](#) | AF-08-283, [01539](#) | CM-08-1539, [01201](#) | CI-16-1201
Vilcot J.P. [01728](#) | CI-10-1728
Villain S. [01227](#) | AF-10-1227, [01406](#) | AF-10-1406, [01237](#) | CM-12-1237
Villardier N. [01687](#) | CM-01-1687
Villard F. [01599](#) | CM-05-1599
Villaret V. [00075](#) | CM-13-75
Villechaise P. [01123](#) | KN-07-1123, [01153](#) | CM-07-1153, [00357](#) | CM-18-357, [00423](#) | CM-19-423
Villemot F. [01556](#) | CM-11-1556
Villeroy B. [01132](#) | CM-17-1132
Villiers C. [01773](#) | CI-09-1773
Villot A. [01075](#) | AF-11-1075
Vince Lauria J. [00963](#) | CM-18-963
Vincent M. [00445](#) | CM-01-445
Vincent P.G. [00115](#) | CM-07-CM-07-115
Vincent T. [00953](#) | AF-03-953
Vincent D. [01442](#) | CM-03-1443
Vincent P. [01284](#) | CM-07-1284
Vincent A. [00057](#) | CM-12-57
Vincent C. [01599](#) | CM-05-1599
Vincent-Balandier J. [00436](#) | CM-08-436
Vincent-Viry O. [00111](#) | AF-11-111
Viot P. [00948](#) | CM-07-948
Vioux A. [00728](#) | AF-02-728, [00885](#) | CM-09-885
Viretto A. [01067](#) | CM-16-1067
Viricelle J.P. [00270](#) | CM-04-270
Vitry V. [00255](#) | CM-05-255, [00390](#) | CM-05-390, [00604](#) | AF-06-604, [00347](#) | AF-17-347, [00392](#) | CM-18-392
Vittoz P.F. [00952](#) | AF-12-952
Vives S. [00470](#) | AF-14-470
Vivet A. [00802](#) | CM-01-802, [01410](#) | CM-01-1410
Vivier V. [00334](#) | CM-06-334, [01318](#) | CM-06-1318
Vocanson F. [00457](#) | CM-14-457
Voelcker N.H. [00395](#) | CM-09-395
Vogt J.B. [00861](#) | CM-05-861
Voisin M. [00275](#) | CM-05-275
Voisin H. [00614](#) | AF-12-614
Volle F. [00315](#) | CM-10-315
Volle N. [01391](#) | CM-04-1391
Volpi F. [01468](#) | AF-02-1468

Von Boxberg Y. [01346](#) | AF-09-1346
Von Der Weid F. [01448](#) | AF-03-1448
Vrel D. [00247](#) | AF-18-247
Vrignaud M. [01297](#) | CM-11-1297
Vucko F. [01521](#) | KN-06-1521

W

Wada T. [01479](#) | CM-11-1479
Waeckerle T. [00393](#) | AF-10-393, [00721](#) | CM-10-721
Wagenführ (Prof. Dr.-Ing.) A. [00751](#) | CM-01-751
Wagner-Kocher C. [00571](#) | AF-09-571
Walcarius A. [00567](#) | CM-12-567
Wall M. [01358](#) | CM-14-1358
Wallez G. [01361](#) | CM-16-1361
Walls M. [01381](#) | CM-18-1381
Walrick J.C. [00697](#) | CM-16-697
Walther P. [00870](#) | CM-04-870
Walter A. [01020](#) | CM-09-1020
Waltz L. [00340](#) | CM-07-340
Wan X. [00790](#) | AF-04-790
Wang Q. [00942](#) | AF-10-942
Wang G. [00578](#) | AF-16-578
Wang H. [00926](#) | AF-12-926
Wang X. [00070](#) | CM-09-70
Wang C. [00767](#) | AF-04-767
Wang P. [00332](#) | CM-01-332
Wang W. [01457](#) | AF-18-1457
Wang J. [00171](#) | CM-15-171
Wang R. [01094](#) | AF-14-1094
Wang Y. [00993](#) | CM-06-993
Warmont F. [01386](#) | AF-09-1386, [01603](#) | CM-14-1603, [01642](#) | CM-16-1642
Warther D. [01258](#) | CM-09-1258
Wasner P.A. [00069](#) | AF-04-69
Watanabe T. [01571](#) | KN-07-1571
Wattrisse B. [00584](#) | CM-07-584
Wavrer P. [01448](#) | AF-03-1448
Weaver K. [01688](#) | CM-14-1688
Weber C. [00240](#) | CM-09-240
Weber G. [00216](#) | KN-11-216, [00777](#) | CM-11-777
Wei L. [00627](#) | AF-07-627
Weibel A. [00467](#) | AF-17-467, [01133](#) | CM-17-1133, [01264](#) | AF-17-1264, [01523](#) | CM-17-1523
Weidenhaupt M. [01289](#) | AF-09-1289
Weigel C. [01061](#) | CM-08-1061
Weiland E. [00679](#) | AF-11-679
Weisang-Hoinard F. [01702](#) | KN-06-1702
Weisbecker P. [01380](#) | CM-08-1380, [01310](#) | CM-14-1310, [01378](#) | KN-14-1378, [01547](#) | CM-14-1547, [01224](#) | CI-16-1224
Weiss P. [01568](#) | AF-09-1568
Weissmann M. [01082](#) | CM-02-1082
Wellemane H. [01115](#) | AF-05-115
Wendel F. [00574](#) | CM-09-574
Wenkin M. [00749](#) | CM-05-749, [01016](#) | CM-05-1016
Wernert V. [01736](#) | AF-02-1736
Wiame F. [00829](#) | CM-04-829
Wickleder C. [00874](#) | CM-03-874
Wident P. [00606](#) | CM-18-606
Wiencke J.C. [01620](#) | AF-18-1620
Wifaya A. [00003](#) | AF-02-3
Wilhelm C. [01003](#) | CM-14-1003
Wilhelm H.A. [00706](#) | AF-02-706
Willinger M. [00469](#) | CM-12-469
Willmann P. [00660](#) | AF-02-660, [01051](#) | CM-02-1051
Willot F. [00411](#) | CM-07-411, [00461](#) | CM-07-461, [00473](#) | AF-12-473, [00926](#) | AF-12-926
Winter K.M. [01302](#) | CM-18-1302
Wirbel L. [01662](#) | CM-06-1662
Woignier T. [01513](#) | KN-11-1513
Wong Chi Man M. [01461](#) | AF-02-1461, [01288](#) | CM-09-1288
Wouters Y. [01198](#) | CM-06-1198
Woydt M. [00064](#) | AF-04-64, [00318](#) | AF-04-318, [00062](#) | CM-05-62

Wu T. [00430](#) | CM-01-430
Wu C.H. [00379](#) | CM-12-379

X

Xia Y. [00617](#) | CM-02-617
Xuan Tinh T. [01585](#) | CM-14-1585

Y

Yaacoub S. [00587](#) | AF-10-587
Yaacoubi S. [01574](#) | CM-06-1574, [01578](#) | AF-09-1578, [01569](#) | CM-13-1569
Yaacoubi W. [01574](#) | CM-06-1574, [01578](#) | AF-09-1578, [01569](#) | CM-13-1569
Yagoubi N. [00427](#) | AF-09-427
Yahaioui S. [01709](#) | AF-10-1709
Yakoubi A. [00016](#) | AF-18-16
Yala S. [00245](#) | AF-09-245, [00548](#) | AF-09-548
Yan Z. [00468](#) | CM-17-468, [00472](#) | AF-17-472
Yang Y. [00232](#) | CM-15-232
Yang H. [00061](#) | CM-11-61
Yang J. [00352](#) | CM-12-352
Yang Q. [00350](#) | CM-11-350
Yannick G. [00287](#) | CM-04-287
Yannick P. [00619](#) | CM-11-619
Yao L. [00219](#) | CM-07-219
Yavahcova M. [00862](#) | CM-15-862
Yeromonahos C. [00733](#) | AF-11-733
Ylla N. [01595](#) | CM-13-1595
Yot P.G. [00350](#) | CM-11-350
Yot P. [00795](#) | CM-11-795
Younsi Z. [01652](#) | CM-02-1652
Yousfi H. [00008](#) | CM-06-8
Youssef B. [01549](#) | CM-01-1549
Yrieix B. [00458](#) | CM-10-458, [01178](#) | CI-11-1178
Yu W. [00857](#) | CM-17-857
Yuschuk O. [01511](#) | CM-14-1511
Yvon J. [01073](#) | AF-20-1073

Z

Zabiego M. [00299](#) | CM-16-299
Zabinski P. [00942](#) | AF-10-942
Zacharie-Aubrun I. [00610](#) | AF-16-610
Zahab A.A. [01466](#) | CM-14-1466
Zahab A. [01688](#) | CM-14-1688
Zahouani H. [00714](#) | CM-09-714
Zahrouni H. [01070](#) | CM-07-1070
Zairi F. [00001](#) | AF-07-1
Zajac J. [00795](#) | CM-11-795, [00810](#) | AF-11-810
Zakaria A. [00432](#) | CM-09-432
Zaloznik M. [01493](#) | CM-18-1493
Zamora-Ledezma C. [01012](#) | CM-10-1012, [01005](#) | CM-14-1005
Zanache N. [00313](#) | AF-07-313, [00314](#) | AF-07-314
Zanna S. [01318](#) | CM-06-1318
Zanotti J.M. [00462](#) | AF-02-462
Zapata X. [00714](#) | CM-09-714
Zdunek J. [01276](#) | AF-06-1276
Zebbar N. [01639](#) | AF-04-1639, [00562](#) | AF-10-562
Zeggai F.Z. [00531](#) | AF-12-531
Zemb T. [00842](#) | AF-12-842
Zenia S. [00934](#) | CM-16-934
Zentz A. [00111](#) | AF-11-111
Zergou S. [00019](#) | AF-04-19
Zergoug M. [00165](#) | AF-04-165, [00166](#) | AF-04-166, [00234](#) | AF-06-234
Zerizer A. [00535](#) | AF-01-535, [01729](#) | AF-01-1729
Zerrouki C. [00318](#) | AF-04-318, [00062](#) | CM-05-62
Zertoubi M. [00194](#) | AF-06-194, [00225](#) | AF-06-225
Zhang C. [01540](#) | AF-18-1540
Zhang Y. [00196](#) | CM-07-196
Zhang X.H. [00190](#) | CM-08-190, [01437](#) | AF-08-1437

Zhang J. [00599](#) | KN-02-599, [01568](#) | AF-09-1568, [01140](#) | CI-18-1140
Zhang W. [00706](#) | AF-02-706
Zhao J. [00383](#) | CM-11-383
Zheng-Han V. [01678](#) | CM-14-1678
Zhong S. [01299](#) | CM-15-1299, [00534](#) | CM-18-534, [00655](#) | CM-18-655
Zhong C. [00350](#) | CM-11-350
Zhu C. [00514](#) | AF-01-514
Ziani S. [00533](#) | AF-09-533
Ziarelli F. [00297](#) | CM-04-297
Zibouche F. [01090](#) | AF-01-1090, [01091](#) | AF-01-1091
Zidour M. [01325](#) | AF-12-1325
Zighem F. [01509](#) | CM-10-1509

Zimmer Chevret S. [00087](#) | CM-13-87
Zimmermann J. [01517](#) | CM-09-1517
Ziouche A. [00165](#) | AF-04-165, [00166](#) | AF-04-166
Zitoune R. [00108](#) | CM-01-108
Zitouni A. [01713](#) | AF-02-1713, [01715](#) | AF-10-1715, [01716](#) | AF-10-1716
Zlotea C. [00613](#) | CM-02-613, [01192](#) | CM-02-1192
Zmamou H. [01453](#) | CM-01-1453
Zoccali S. [00998](#) | CM-05-998
Zollinger J. [01493](#) | CM-18-1493
Zouaoui M. [00465](#) | CM-11-465
Zouari W. [01377](#) | CM-01-1377
Zoubian F. [00752](#) | AF-04-752
Zuo F. [00992](#) | CI-17-992