

# MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier



**RECUEIL DES RÉSUMÉS**  
**Colloques 05**

# Sommaire

- [05 - Interfaces et revêtements](#) (n=69)
- [Index des auteurs](#)

## 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  $\text{NaBF}_4$ , 5%  $\text{B}_4\text{C}$ , 90%  $\text{SiC}$ ; 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 ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{FeB}$ ,  $\text{Cr}_2\text{B}$ ,  $\text{CrB}$ ,  $\text{Ni}_2\text{B}$ ,  $\text{Ni}_3\text{B}$ ,  $\text{NiB}$ ) 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 <sup>1</sup>, S. Azouigui <sup>1</sup>, S. Bouhtiyya <sup>1</sup>, C. Zerrouki <sup>2</sup>, D. Spaltmann <sup>3</sup>, A. Kovalev <sup>3</sup>, M. Woydt <sup>3</sup>, P. Pinot <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>LNE-CNAM - La Plaine Saint-Denis (France), <sup>2</sup>EC3B-CNAM - Paris (France), <sup>3</sup>BAM - 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 <sup>1</sup>, L. Berthe <sup>2</sup>, M. Dal <sup>2</sup>, I. Tomashchuk <sup>3</sup>, P. Sallamand <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>PIMM - UMR 8006 CNRS - ARTS ET METIERSRS - Univ. de Bourgogne - Paris (France), <sup>2</sup>PIMM - UMR 8006 CNRS - ARTS ET METIERS - Paris (France), <sup>3</sup>ICB - 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 <sup>1</sup>, B. Caussat <sup>2</sup>, C. Ablitzer <sup>1</sup>, M. Brothier <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>LCU CEA Cadarache, DEN/CAD/DEC/SPUA - 13108 Saint-Paul-Lez-Durance (France), <sup>2</sup>Université 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<sub>4</sub>. 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 kg/m<sup>3</sup>. 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 <sup>1</sup>, T. Eric <sup>1</sup>, J. Cellier <sup>1</sup>, A. Bousquet <sup>1</sup>, M. Antoine <sup>2</sup>, S. Rafik <sup>2</sup>, C. Emmanuel <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Institut de Chimie de Clermont-Ferrand - Clermont-Ferrand (France), <sup>2</sup>Institut 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  $\text{SiO}_2$  et  $= 2,03$  pour le nitrure  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). 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  $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{N}_2$  en pulsant le débit d' $\text{O}_2$ . Nous avons montré que, selon les paramètres de pulse choisis, il est possible d'obtenir des  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  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' $\text{O}_2$  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 <sup>1</sup>, F. Ansart <sup>2</sup>, V. Turq <sup>2</sup>, J.P. Bonino <sup>2</sup>, J.M. Sobrino <sup>3</sup>, Y.M. Chen <sup>3</sup>, J. Garcia <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Cetimat - Senlis / Toulouse (France), <sup>2</sup>CIRIMAT - Toulouse (France), <sup>3</sup>Cetim - 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<sup>[1]</sup>, mis en évidence par XPS<sup>[2]</sup>. Ils accroissent l'énergie de surface (méthode d'Owens-Wendt) jusqu'à 70 mJ.m<sup>-2</sup> et favorisent la formation de liaisons polymère-O-Al<sup>[3]</sup> 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. Phy. 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 <sup>1</sup>, B. Elkihel <sup>1</sup>, F. Delaunois <sup>2</sup>, V. Vitry <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Equipe de Génie Industrielle, Maintenance et Production Mécanique, ENSA - Oujda (Maroc), <sup>2</sup>Service 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 <sup>1</sup>, M. Voisin <sup>1</sup>, A. Maurel-Pantel <sup>1</sup>, F. Lebon <sup>1</sup>, I. Rosu <sup>1</sup>, F. Mazerolle <sup>1</sup>, S. Ait Zaid <sup>2</sup>, I. Savin De Larclause <sup>2</sup>, Y. Salaun <sup>3</sup>.**

**<sup>1</sup>LMA - Marseille (France), <sup>2</sup>CNES - Toulouse (France), <sup>3</sup>Winlight - 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 <sup>1</sup>, C. Nouveau <sup>2</sup>, N.E. Beliardouh <sup>3</sup>.**

<sup>1</sup>etudiant - Annaba (Algérie), <sup>2</sup>HDR - Cluny (France), <sup>3</sup>HDR - 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 <sup>1</sup>, G. Huchet <sup>1</sup>, J.L. Longuet <sup>1</sup>, R. Estevez <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>CEA, DAM, Le Ripault - Monts (France), <sup>2</sup>SIMaP, 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

dé laminage. 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 implique 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**<sup>1</sup>, **L. Bianchi**<sup>1</sup>, **A. Malié**<sup>2</sup>, **V. Schick**<sup>3</sup>, **A. Degiovanni**<sup>3</sup>, **B. Remy**<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>CEA DAM Le Ripault - Monts (France), <sup>2</sup>SAFRAN SNECMA - Châtelleraut (France), <sup>3</sup>LEMETA-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, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub>).

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 <sup>1</sup>, L. Berthe <sup>1</sup>, P. Peyre <sup>1</sup>, R. Kromer <sup>2</sup>, S. Costil <sup>2</sup>, J. Cormier <sup>3</sup>, X. Milhet <sup>3</sup>, M. Boustie <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Laboratoire PIMM, CNRS-ENSAM Paristech - 75013 Paris (France),

<sup>2</sup>Laboratoire IRTES-LERMPS, UTBM, site de Sévenans - 90010 Belfort Cedex (France), <sup>3</sup>Institut PPRIME, CNRS-ENSMA-Université de Poitiers - 86961 Futuroscope Cedex (France).

Cet article concerne l'étude du test d'adhérence par choc laser LASAT<sup>(1)</sup> 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<sup>(2)</sup>) 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.

<sup>(1)</sup> - 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.

<sup>(2)</sup> - 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 <sup>1</sup>, D. Retraint <sup>1</sup>, H. Benhayoune <sup>2</sup>, A. Levesque <sup>2</sup>, C. Demangel <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Université de Technologie de Troyes - Troyes (France), <sup>2</sup>Université de Reims Champagne Ardenne - Reims (France), <sup>3</sup>CRITT-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 surface 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 <sup>1</sup>, F. Petit <sup>1</sup>, M. Gonon <sup>2</sup>, F. Cambier <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>BCRC - Membre de EMRA - Mons (Belgique), <sup>2</sup>Université 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  $\mu\text{m}$ ) 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 <sup>1</sup>, R. Rehamnia <sup>1</sup>, J. Creus <sup>2</sup>.**

**<sup>1</sup>université d'Annaba - Annaba (Algérie), <sup>2</sup>université 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 summers  $I^2 / Im^2$  versus  $t / tm$  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 <sup>1</sup>, P.L. Taberna <sup>1</sup>, L. Arurault <sup>1</sup>, J.P. Bonino <sup>1</sup>, B. Fori <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>CIRIMAT - Toulouse (France), <sup>2</sup>Mecaprotec 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 <sup>1</sup>, M. Labaïz <sup>2</sup>, M. Fellah <sup>2</sup>, A. Graïria <sup>2</sup>, A. Iost <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>laboratoire de Métallurgie et Génie des Matériaux Université BADJI Mokhtar - Annaba (Algérie), <sup>2</sup>Laboratoire de Métallurgie et Génie des Matériaux Université BADJI Mokhtar - Annaba (Algérie), <sup>3</sup>MSMP 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<sup>-1</sup>. 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-Deheuvets <sup>1</sup>, A. Mège-Revil <sup>1</sup>, B. Rieu <sup>2</sup>, J. Caro <sup>3</sup>, R. Bonet <sup>3</sup>, A. Pardo <sup>3</sup>, D. Balloy <sup>4</sup>.

<sup>1</sup>Laboratoire de Mécanique de Lille - Lille (France), <sup>2</sup>STS Eco planète industrie - Monsoult (France), <sup>3</sup>CTM - Manresa (Espagne), <sup>4</sup>UMET - 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 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> [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 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. 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 tetraisopropoxyde 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 <sup>1</sup>, R. Bolot <sup>1</sup>, G. Montavon <sup>1</sup>, J. Gurt-Santanach <sup>2</sup>.**

**<sup>1</sup>IRTES-LERMPS - Sevenans (France), <sup>2</sup>TURBOMECA - 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 CO<sub>2</sub> de 50% et de NO<sub>x</sub> 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 <sup>1</sup>, N. Bouaouadja <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Unité de Recherche Matériaux Emergents (URMES), Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie. - Setif (Algérie), <sup>2</sup>Laboratoire 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 <sup>1</sup>, C. Delmotte <sup>1</sup>, M. Wenkin <sup>2</sup>, D. Lahem <sup>3</sup>, M. Poelman <sup>3</sup>, M.G. Olivier <sup>4</sup>, V. Lardot <sup>1</sup>, F. Cambier <sup>1</sup>.**

**<sup>1</sup>Belgian Ceramic Research Centre, member of EMRA, 4 Av. Gouv. Cornez - 7000 - Mons (Belgique), <sup>2</sup>Coatings Research Institute, 21 av. P. Holoffe - 1342 - Limelette (Belgique), <sup>3</sup>Materia Nova, member of EMRA, 56 Rue de l'Epargne - 7000 - Mons (Belgique), <sup>4</sup>Université 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. Feaugas, 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. Feaugas, 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  $\mu$ 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 multi-fonctionnels 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 <sup>1</sup>, J.M. Claeys <sup>1</sup>, P. Greenwood <sup>2</sup>, H. Lagnemo <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>CoRI - Limelette (Belgique), <sup>2</sup>Akzo 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/SiO<sub>2</sub> lors de traitements thermiques sous air et sous vide

### 05 - Interfaces et revêtements

## #CM-05-807

J. Nazon <sup>1</sup>, P. Simon <sup>1</sup>, C. Dupont <sup>1</sup>, S. Bourgeois <sup>1</sup>, Z. Li <sup>2</sup>, B. Domenichini <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Institut Carnot de bourgogne - Dijon (France), <sup>2</sup>University 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 SiO<sub>2</sub> et à l'influence de traitements thermiques. Pour pallier à la faible adhérence de Pt sur SiO<sub>2</sub> 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/SiO<sub>2</sub>, 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 WO<sub>3</sub> 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  $WO_3$  est observée inhibant le phénomène de sublimation. La réduction de  $WO_3$  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/SiO<sub>2</sub> 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 <sup>1</sup>, N. Chaia <sup>1</sup>, I. Proriol-Serre <sup>2</sup>, S. Mathieu <sup>1</sup>, F. Rouillard <sup>3</sup>, J.B. Vogt <sup>2</sup>, M. Vilasi <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Université de Lorraine - Institut Jean Lamour – UMR 7198 - Vandoeuvre-Lès-Nancy (France), <sup>2</sup>Université de Lille 1 - Unité Matériaux et Transformations (UMET) – UMR 8207 - Villeneuve D'ascq (France),

<sup>3</sup>CEA/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 austénitique et martensitique. 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  $\mu\text{m}$  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  $\text{FeAl}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  et  $\text{FeAl}_2$ . A basse activité ( $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ; 950°C), la phase superficielle correspond à  $\text{FeAl}$  dans le cas de l'alliage martensitique et à  $\text{FeAl}$ +zone d'interdiffusion pour l'austénitique. La tenue des aciers revêtus (épaisseur de revêtement : 50  $\mu\text{m}$ ) 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 <sup>1</sup>, D. Samelor <sup>2</sup>, O. Debieu <sup>2</sup>, E. Leclerc <sup>3</sup>, C. Tendero <sup>2</sup>, C. Vahlas <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>FCS RTRA-STAE - Toulouse (France), <sup>2</sup>CIRIMAT - Toulouse (France), <sup>3</sup>ANDRA - 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 <sup>1</sup>, G. Kermouche <sup>1</sup>, S. Descartes <sup>2</sup>, J.M. Bergheau <sup>3</sup>.**

<sup>1</sup>Ecole des Mines de Saint-Etienne, SMS Division, LGF - Saint-Etienne (France),  
<sup>2</sup>INSA-Lyon, LAMCOS - Villeurbanne (France), <sup>3</sup>ENISE, 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 <sup>1</sup>, C. Casademont <sup>1</sup>, J. Eck <sup>2</sup>, D. Lavielle <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>CIRIMAT - Institut Carnot, UPS/CNRS/INPT - Toulouse (France), <sup>2</sup>TRAD - Labège (France).

Dans le domaine spatial, la température interne des satellites est régulée grâce notamment à des revêtements aux propriétés thermo-optiques (absorptivité solaire ( $\alpha_s$ ) et émissivité ( $\epsilon$ )) 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  $\alpha_s/\epsilon$  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](http://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  $-80^\circ\text{C}$  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 <sup>1</sup>, L. Arurault <sup>2</sup>, C. Blanc <sup>3</sup>, G. Odemer <sup>3</sup>, V. Turq <sup>2</sup>, D. Dicaprio <sup>4</sup>, B. Fori <sup>1</sup>, M.L. Debonfils-Lahovary <sup>1</sup>, B. Priet <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>MECAPROTEC Industries - Muret (France), <sup>2</sup>CIRIMAT - Institut Carnot, UPS/CNRS/INPT - Toulouse (France), <sup>3</sup>Institut Carnot CIRIMAT, INPT/CNRS/UPS, ENSIACET - Toulouse (France), <sup>4</sup>LECIME, 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 <sup>1</sup>, A. Ross <sup>2</sup>, J. Lahann <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Université de Haute-Alsace, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) - Mulhouse (France), <sup>2</sup>Food and Drug Administration - Silver Spring (États-unis), <sup>3</sup>Karlsruhe 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 <sup>1</sup>, M.A. Piechowiak <sup>2</sup>, J. Hénon <sup>2</sup>, P. Marchet <sup>2</sup>, G. Etchegoyen <sup>1</sup>, F. Rossignol <sup>2</sup>.**

**<sup>1</sup>Centre de Transfert de Technologies Céramiques - 7 rue Soyouz - 87068 Limoges Cedex - Limoges (France), <sup>2</sup>Laboratoire 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 $Ti_3SiC_2$ réalisées par la méthode de dépôt d'aérosol.

### 05 - Interfaces et revêtements

## #AF-05-990

J. Henon <sup>1</sup>, M.A. Piechowiak <sup>1</sup>, O. Durand-Panteix <sup>2</sup>, G. Etchegoyen <sup>2</sup>, F. Rossignol <sup>1</sup>, P. Marchet <sup>1</sup>, V. Coudert <sup>1</sup>, O. Masson <sup>1</sup>, C. Dublanche-Tixier <sup>1</sup>, B. Lucas <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>SPCTS UMR 7315, Centre Européen de la Céramique, 12 Rue Atlantis - 87068 Limoges Cedex (France), <sup>2</sup>CTTC, Centre de Transfert de Technologies Céramiques - Parc d'ESTER - Rue Soyouz -BP36823 - 87068 Limoges Cedex (France), <sup>3</sup>XLIM UMR 7252 Université de Limoges, 123 avenue Albert Thomas - 87060 Limoges Cedex (France).

Les matériaux de la famille des phases MAX tel  $Ti_3SiC_2$  (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  $Ti_3SiC_2$ , 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  $Ti_3SiC_2$  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  $Ti_3SiC_2$ . 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  $Ti_3SiC_2$  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  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . 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 <sup>1</sup>, S. Pommiers-Belin <sup>1</sup>, S. Zoccali <sup>2</sup>, A. Castetbon <sup>1</sup>, M. Potin-Gautier <sup>1</sup>.**

**<sup>1</sup>UPPA - Pau (France), <sup>2</sup>Spi 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 <sup>1</sup>, M. El Kousseifi <sup>1</sup>, T. Epicier <sup>2</sup>, F. Panciera <sup>1</sup>, D. Mangelinck <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Aix-Marseille Université, CNRS, IM2NP, Case 142, 13397 Marseille Cedex 20, France - Marseille (France), <sup>2</sup>Université 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 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 <sup>1</sup>, H. Vergnes <sup>2</sup>, D. Samélor <sup>1</sup>, C. Brasme <sup>3</sup>, B. Caussat <sup>2</sup>, C. Vahlas <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) - Toulouse (France), <sup>2</sup>Laboratoire de Génie Chimique (LGC) - Toulouse (France), <sup>3</sup>SGD - 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 <sup>1</sup>, J. Durinck <sup>1</sup>, G. Parry <sup>2</sup>, J. Colin <sup>1</sup>, C. Coupeau <sup>1</sup>, J. Grilhé <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Institut P' - Chasseneuil-Futuroscope (France), <sup>2</sup>SIMAP - 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 <sup>1</sup>, K. Biotteau <sup>1</sup>, J. Caro <sup>2</sup>, A. Pardo <sup>2</sup>, R. Bonet-Montserrat <sup>2</sup>, B. Rieu <sup>3</sup>, D. Balloy <sup>4</sup>.**

<sup>1</sup>Laboratoire de Mécanique de Lille - Villeneuve D'ascq (France), <sup>2</sup>Centro de Tecnologia de Manresa - Manresa (Espagne), <sup>3</sup>STS - Montsoul (France), <sup>4</sup>Unité 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 <sup>1</sup>, S. Lafon-Placette <sup>1</sup>, H. Wellemane <sup>1</sup>, J. Denape <sup>1</sup>, M. Ferrato <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>École Nationale d'Ingénieurs de Tarbes - Tarbes (France), <sup>2</sup>BOOSTEC - 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 <sup>1</sup>, S. Lafon-Placette <sup>1</sup>, J. Denape <sup>1</sup>, M. Ferrato <sup>2</sup>.**

**<sup>1</sup>École Nationale d'Ingénieurs de Tarbes - Tarbes (France), <sup>2</sup>BOOSTEC - 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. Lavollee <sup>1</sup>, M.J. Menu <sup>2</sup>, M. Gressier <sup>2</sup>, J. Garcia <sup>1</sup>, J.M. Sobrino <sup>1</sup>, J. Reby <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>CETIM, Pôle « Matériaux Métalliques et Surfaces », 52, Avenue Félix Louat CS 80067 - 60304 Senlis Cedex (France), <sup>2</sup>Université de Toulouse, Université Paul Sabatier, Institut Carnot CIRIMAT, 118 Route de Narbonne - 31062 Toulouse Cedex 09 (France), <sup>3</sup>CETIM, 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 tenue<sup>1</sup>. La densification des revêtements à base silice-époxy permet d'améliorer la dureté du revêtement<sup>2</sup>, mais les performances contre la corrosion ne sont pas suffisantes<sup>3</sup>. Les propriétés mécaniques sont aussi renforcées par l'introduction de nanoparticules d'oxydes inorganiques tels que la silice<sup>4</sup>, l'alumine<sup>5</sup>, la zircone<sup>6</sup> ou la cérine<sup>6</sup>. 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 <sup>13</sup>C et <sup>29</sup>Si 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 <sup>1</sup>, M. Gressier <sup>1</sup>, M. Menu <sup>1</sup>, J.P. Bonino <sup>1</sup>, S. Duluard <sup>1</sup>, B. Fori <sup>2</sup>, C. Gazeau <sup>2</sup>, P. Bares <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>CIRIMAT-UMR CNRS 5085, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 - Toulouse (France), <sup>2</sup>Mécaprotect 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 (Cancérogène, 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.<sup>[1,2,3]</sup> 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'égale pas encore les traitements au Cr(VI).<sup>[1,4]</sup>

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 <sup>1</sup>, G. Chollon <sup>1</sup>, C. Descamps <sup>2</sup>, A. Delcamp <sup>3</sup>, G. Vignoles <sup>4</sup>.

<sup>1</sup>LCTS-CNRS - Pessac (France), <sup>2</sup>Herakles-LCTS - Le Haillan (France), <sup>3</sup>Herakles - Le Haillan (France), <sup>4</sup>LCTS-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  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  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  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  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  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ .

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 <sup>1</sup>, P. Briois <sup>1</sup>, E. Monsifrot <sup>2</sup>, F. Schuster <sup>3</sup>, A. Billard <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>UTBM, IRTEs LERMPS, Site Montbéliard, F-90010 Belfort, France - Belfort (France), <sup>2</sup>DEPHIS SARL, 75, avenue Oehmichen - Bâtiment Q 25460 Etupes, France - Etupes (France), <sup>3</sup>CEA, 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 <sup>1</sup>, A. Mantoux <sup>1</sup>, C. Dussarat <sup>2</sup>, V. Ormaje <sup>2</sup>, A. Farcy <sup>3</sup>, I. Nuta <sup>1</sup>, R. Boichot <sup>1</sup>, E. Blanquet <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>SIMaP - Grenoble (France), <sup>2</sup>Air Liquide - Delaware (États-unis),  
<sup>3</sup>STMicroelectronics - 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 (N<sub>2</sub>O) 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 :  $T = 275^{\circ}\text{C}$  and 5000 cycles ALD, substrate : PVD TaN/Ta

a) Cu ALD film  $t(\text{cutapene}) = 5 \text{ s}$  / purge = 0,5 s /  $t(\text{H}_2) = 2\text{s}$  / purge = 0,5s

b) Cu ALD film  $t(\text{cutapene}) = 5 \text{ s}$  / purge = 0,5 s /  $t(\text{N}_2\text{O}) = 2 \text{ s}$  / purge =0,5 s /  $t(\text{H}_2) = 2\text{s}$  / purge =0,5 s

# **AF-05-1503**

## **Effect des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> 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 (TiO<sub>2</sub>) présente d'excellentes propriétés mécaniques. On pense que l'incorporation de TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>.

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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  est augmenté.

# **AF-05-1505**

## **Caractérisation des couches minces de boro-nitride de Zirconium (ZrBN) préparées par PVD triode**

### **05 - Interfaces et revêtements**

## **#AF-05-1505**

**S. Siad <sup>1</sup>, A. Chala <sup>1</sup>, M.A. Djouadi <sup>2</sup>.**

**<sup>1</sup>Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications - Biskra (Algérie), <sup>2</sup>IMN - 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 ZrB<sub>2</sub> dans un mélange de Ar + N<sub>2</sub>. 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 mécaniques 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 ( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ) élaborés par pulvérisation cathodique magnétron

### 05 - Interfaces et revêtements

## #AF-05-1542

A. Hamzaoui <sup>1</sup>, S. Bégoc <sup>2</sup>, P. Nivet <sup>3</sup>, F. Palmino <sup>4</sup>, F. Sanchette <sup>5</sup>, A. Billard <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>IRTES-LERMPS, UTBM, Site de Montbéliard, 90010 Belfort, France - Montbéliard (France), <sup>2</sup>Centre National d'Études Spatiales (CNES), 75612 Paris, France - Paris (France), <sup>3</sup>Snecma-SAFRAN, Ingénierie Recherche et Technologie-Département Instrumentation, 27208 Vernon, France - Vernon (France), <sup>4</sup>Université Franche Comté, Institut FEMTO ST, CNRS, ENSMM, F-25044 Besançon, France - Montbéliard (France), <sup>5</sup>Institut 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  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  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  $\text{Pb}_{0,5}\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}$  dans une atmosphère réactive ( $\text{Ar}, \text{O}_2$ ) 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 ( $\text{Zr}/\text{Ti} = 52/48$ ) présentant les meilleures propriétés piézoélectriques. Pour cela deux rapports sont définis :  $R1 = (\text{Ti}/\text{Ti}+\text{Zr})$  et  $R2 = (\text{Pb}/\text{Ti}+\text{Zr})$ , 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 <sup>1</sup>, E. Drahi <sup>1</sup>, L. Baril <sup>1</sup>, C. Coudreau <sup>2</sup>, E. Lakios <sup>1</sup>, J. Hill <sup>1</sup>, J.L. Lazzari <sup>2</sup>, R. Chaghi <sup>2</sup>, C. Defranoux <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>encapsulix - Simiane (France), <sup>2</sup>CINaM - Marseille (France), <sup>3</sup>Semilab - 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'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 m<sup>2</sup>/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 <sup>1</sup>, M. Arab Pour Yazdi <sup>1</sup>, F. Lapostolle <sup>2</sup>, A. Besnard <sup>3</sup>, A. Billard <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>IRTES-LERMPS, UTBM, site de Montbéliard - 90010 Belfort (France), <sup>2</sup>IRTES-LERMPS, UTBM, site de Belfort - 90010 Belfort (France), <sup>3</sup>LaBoMaP, 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 <sup>1</sup>, A. Denoirjean <sup>1</sup>, S. Valette <sup>1</sup>, C. Chazelas <sup>1</sup>, E. Meillot <sup>2</sup>, L. Bianchi <sup>2</sup>.**

**<sup>1</sup>SPCTS - Limoges (France), <sup>2</sup>CEA-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 <sup>1</sup>, P. Denoirjean <sup>2</sup>, S. Valette <sup>2</sup>, A. Denoirjean <sup>2</sup>, E. Léger-Delcourt <sup>3</sup>, D. Massinon <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>SPCTS ; Montupet SA - Limoges (France), <sup>2</sup>SPCTS - Limoges (France), <sup>3</sup>Montupet 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 <sup>1</sup>, A. Andrieux <sup>1</sup>, M. Adjemout <sup>2</sup>, J. Bouyer <sup>2</sup>, N. Brunetiere <sup>2</sup>, F. Villard <sup>3</sup>, C. Vincent <sup>3</sup>, T. Czerwiec <sup>1</sup>.**

<sup>1</sup>Institut Jean Lamour - Nancy (France), <sup>2</sup>Institut Pprime - Poitiers (France),  
<sup>3</sup>Ireis - 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

nituration 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  $\mu\text{m}$ . 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 <sup>1</sup>, S. Lebaili <sup>2</sup>, M. Taouinet <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Faculté de génie mécanique et génie des procédés. USTHB BP32 El Alia, Bab Ezzouar 16111 - Alger (Algérie), <sup>2</sup>Laboratoire LSGM, Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés, USTHB - Alger (Algérie), <sup>3</sup>Centre 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  $(FeCr)_\alpha$  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  $Zr_2(Fe,Ni)$  la zone III, entre elles s'est établi l'eutectique  $Zr\alpha-Zr(Fe,Cr)_2$ .

# 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 <sup>1</sup>, U. Rietz <sup>2</sup>, D. Lerche <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Présentateur - Berlin (Allemagne), <sup>2</sup>Auteur - 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

# **Index des auteurs**

# Index des auteurs :

## A

Ablitzer C. [00101](#) | CM-05-101  
Aboudi D. [01630](#) | AF-05-1630  
Adjemout M. [01599](#) | CM-05-1599  
Ait Zaid S. [00275](#) | CM-05-275  
Allaoui O. [00024](#) | AF-05-24  
Amirat S. [00497](#) | AF-05-497  
Andrieux A. [01599](#) | CM-05-1599  
Ansart F. [00220](#) | CM-05-220  
Antoine M. [00123](#) | CM-05-123  
Antoine A. [00654](#) | CM-05-654  
Aquilano F. [01016](#) | CM-05-1016  
Arab Pour Yazdi M. [01573](#) | AF-05-1573  
Ardjani S. [01503](#) | AF-05-1503  
Arurault L. [00526](#) | CM-05-526, [00935](#) | CM-05-935, [00941](#) | CM-05-941  
Aubry P. [00749](#) | CM-05-749  
Aussavy D. [00666](#) | CM-05-666  
Azouigui S. [00062](#) | CM-05-62

## B

Bacchin P. [01226](#) | CM-05-1226, [01229](#) | CM-05-1229  
Balloy D. [00608](#) | CM-05-608, [01072](#) | CM-05-1072  
Bally F. [00974](#) | CM-05-974  
Bares P. [01156](#) | CM-05-1156  
Baril L. [01562](#) | CM-05-1562  
Bartout J.D. [00366](#) | CM-05-366  
Bégoc S. [01542](#) | AF-05-1542  
Belhamra N. [01032](#) | AF-05-1032  
Beliardouh N.E. [00304](#) | AF-05-304  
Benhayoune H. [00376](#) | CM-05-376  
Bergheau J.M. [00897](#) | CM-05-897  
Bernard B. [00362](#) | KN-05-362  
Berthe L. [00082](#) | CM-05-82, [00363](#) | CM-05-363  
Besnard A. [01573](#) | AF-05-1573  
Bianchi L. [00362](#) | KN-05-362, [01587](#) | CM-05-1587  
Billard A. [01424](#) | AF-05-1424, [01542](#) | AF-05-1542, [01573](#) | AF-05-1573  
Biotteau K. [01072](#) | CM-05-1072  
Biotteau-Deheuvels K. [00608](#) | CM-05-608  
Blanc C. [00941](#) | CM-05-941  
Blanquet E. [01481](#) | CM-05-1481  
Boichot R. [01481](#) | CM-05-1481  
Bolot R. [00666](#) | CM-05-666  
Bonet R. [00608](#) | CM-05-608  
Bonet-Montserrat R. [01072](#) | CM-05-1072  
Bonino J.P. [00220](#) | CM-05-220, [00526](#) | CM-05-526, [01156](#) | CM-05-1156  
Borit F. [00366](#) | CM-05-366  
Bouaouadja N. [00715](#) | AF-05-715  
Bouhtiyya S. [00062](#) | CM-05-62  
Bouzi Y. [00861](#) | CM-05-861  
Boukhouiete A. [00355](#) | AF-05-355  
Bourgeois S. [00807](#) | CM-05-807  
Bousquet A. [00123](#) | CM-05-123  
Boustie M. [00363](#) | CM-05-363  
Bouyer J. [01599](#) | CM-05-1599  
Bouzid K. [00304](#) | AF-05-304  
Brasme C. [01057](#) | CM-05-1057  
Briois P. [01424](#) | AF-05-1424  
Brothier M. [00101](#) | CM-05-101  
Brunetiere N. [01599](#) | CM-05-1599

## C

Cambier F. [00446](#) | CM-05-446, [00749](#) | CM-05-749  
Caro J. [00608](#) | CM-05-608, [01072](#) | CM-05-1072  
Casademont C. [00935](#) | CM-05-935  
Castetbon A. [00998](#) | CM-05-998  
Caubert F. [00526](#) | CM-05-526  
Causat B. [00101](#) | CM-05-101, [01057](#) | CM-05-1057  
Cellier J. [00123](#) | CM-05-123  
Chaghi R. [01562](#) | CM-05-1562  
Chaia N. [00861](#) | CM-05-861  
Chala A. [01503](#) | AF-05-1503, [01505](#) | AF-05-1505  
Chanson C. [00360](#) | CM-05-360  
Chapon P. [00539](#) | CM-05-539  
Chazelas C. [00654](#) | CM-05-654, [01587](#) | CM-05-1587  
Chen Y.M. [00220](#) | CM-05-220  
Cheviot M. [00312](#) | CM-05-312  
Chollon G. [01241](#) | CM-05-1241  
Claeys J.M. [00797](#) | CM-05-797, [00803](#) | AF-05-803  
Cocheteau N. [00275](#) | CM-05-275  
Colin J. [01066](#) | CM-05-1066  
Cormier J. [00363](#) | CM-05-363  
Costil S. [00363](#) | CM-05-363  
Coudert V. [00990](#) | AF-05-990  
Coudreau C. [01562](#) | CM-05-1562  
Coulon J.F. [00233](#) | CM-05-233  
Coupeau C. [01066](#) | CM-05-1066  
Courapied D. [00363](#) | CM-05-363  
Courtier J. [01424](#) | AF-05-1424  
Creus J. [00497](#) | AF-05-497, [00774](#) | CM-05-774  
Czerwiec T. [01599](#) | CM-05-1599

## D

Dal M. [00082](#) | CM-05-82  
De Lame C. [00797](#) | CM-05-797, [00803](#) | AF-05-803  
Debieu O. [00896](#) | CM-05-896  
Debonfils-Lahovary M.L. [00941](#) | CM-05-941  
Defranoux C. [01562](#) | CM-05-1562  
Degiovanni A. [00362](#) | KN-05-362  
Delaunoy F. [00255](#) | CM-05-255, [00390](#) | CM-05-390  
Delbé K. [01115](#) | AF-05-115, [01116](#) | CM-05-1116  
Delcamp A. [01241](#) | CM-05-1241  
Delmotte C. [00749](#) | CM-05-749  
Demangel C. [00376](#) | CM-05-376  
Denape J. [01115](#) | AF-05-115, [01116](#) | CM-05-1116  
Denoirjean A. [01587](#) | CM-05-1587, [01588](#) | CM-05-1588  
Denoirjean P. [01588](#) | CM-05-1588  
Descamps C. [01241](#) | CM-05-1241  
Descartes S. [00897](#) | CM-05-897  
Deschuyteneer D. [00446](#) | CM-05-446  
Dicaprio D. [00941](#) | CM-05-941  
Djouadi M.A. [01505](#) | AF-05-1505  
Domenichini B. [00807](#) | CM-05-807  
Drahi E. [01562](#) | CM-05-1562  
Duarte W. [00358](#) | CM-05-358  
Dublanche-Tixier C. [00654](#) | CM-05-654, [00990](#) | AF-05-990  
Duluard S. [01156](#) | CM-05-1156  
Dupont C. [00807](#) | CM-05-807  
Durand-Panteix O. [00982](#) | CM-05-982, [00990](#) | AF-05-990

Durinck J. [01066](#) | CM-05-1066  
Dussarat C. [01481](#) | CM-05-1481

## E

Eck J. [00935](#) | CM-05-935  
El Kousseifi M. [01050](#) | CM-05-1050  
Elkihel B. [00255](#) | CM-05-255  
Emmanuel C. [00123](#) | CM-05-123  
Epicier T. [01050](#) | CM-05-1050  
Eric T. [00123](#) | CM-05-123  
Estevez R. [00316](#) | CM-05-316  
Etchegoyen G. [00982](#) | CM-05-982, [00990](#) | AF-05-990  
Etchepare P.L. [01057](#) | CM-05-1057

## F

Farcy A. [01481](#) | CM-05-1481  
Farhaoui A. [00123](#) | CM-05-123  
Feaugas X. [00774](#) | CM-05-774  
Fellah M. [00569](#) | AF-05-569  
Ferrato M. [01115](#) | AF-05-115, [01116](#) | CM-05-1116  
Fils M. [01226](#) | CM-05-1226  
Fizi Y. [01584](#) | AF-05-1584  
Fori B. [00526](#) | CM-05-526, [00941](#) | CM-05-941, [01156](#) | CM-05-1156  
Frayret J. [00998](#) | CM-05-998

## G

Garcia J. [00220](#) | CM-05-220, [01154](#) | CM-05-1154  
Gazal Y. [00654](#) | CM-05-654  
Gazeau C. [01156](#) | CM-05-1156  
Gergianakis I. [01226](#) | CM-05-1226, [01229](#) | CM-05-1229  
Giffard K. [00941](#) | CM-05-941  
Gonon M. [00446](#) | CM-05-446  
Goune M. [00312](#) | CM-05-312  
Grairia A. [00569](#) | AF-05-569  
Greenwood P. [00803](#) | AF-05-803  
Gressier M. [01154](#) | CM-05-1154, [01156](#) | CM-05-1156  
Gressier S. [01679](#) | CM-05-1679  
Grilhé J. [01066](#) | CM-05-1066  
Gui Y. [01573](#) | AF-05-1573  
Guipont V. [00366](#) | CM-05-366  
Gurt-Santanach J. [00666](#) | CM-05-666

## H

Hallez Y. [01226](#) | CM-05-1226, [01229](#) | CM-05-1229  
Hamade S. [01066](#) | CM-05-1066  
Hamzaoui A. [01542](#) | AF-05-1542  
Henon J. [00990](#) | AF-05-990  
Hénon J. [00982](#) | CM-05-982  
Hill J. [01562](#) | CM-05-1562  
Hoummada K. [01050](#) | CM-05-1050  
Huchet G. [00316](#) | CM-05-316

## I

Iost A. [00569](#) | AF-05-569

## J

Jacques S. [00360](#) | CM-05-360

## K

Kermouche G. [00897](#) | CM-05-897  
Kolli M. [00715](#) | AF-05-715  
Kools J.C.S. [01562](#) | CM-05-1562

Köster A. [00366](#) | CM-05-366  
Kovalev A. [00062](#) | CM-05-62  
Kromer R. [00363](#) | CM-05-363

## L

Labaiz M. [00569](#) | AF-05-569  
Laduye G. [01241](#) | CM-05-1241  
Lafon-Placette S. [01115](#) | AF-05-115, [01116](#) | CM-05-1116  
Lagnemo H. [00803](#) | AF-05-803  
Lahann J. [00974](#) | CM-05-974  
Lahem D. [00749](#) | CM-05-749  
Lakios E. [01562](#) | CM-05-1562  
Lapostolle F. [01573](#) | AF-05-1573  
Lardot V. [00749](#) | CM-05-749  
Lavielle D. [00935](#) | CM-05-935  
Lavollee C. [01154](#) | CM-05-1154  
Lazar A.M. [00896](#) | CM-05-896  
Lazzari J.L. [01562](#) | CM-05-1562  
Lebaili S. [01630](#) | AF-05-1630  
Lebon F. [00275](#) | CM-05-275  
Leclerc E. [00896](#) | CM-05-896  
Legendre S. [00539](#) | CM-05-539  
Léger-Delcourt E. [01588](#) | CM-05-1588  
Lerche D. [01679](#) | CM-05-1679  
Levesque A. [00376](#) | CM-05-376  
Li Z. [00807](#) | CM-05-807  
Longuet J.L. [00316](#) | CM-05-316  
Lucas B. [00990](#) | AF-05-990

## M

Maillard H. [00233](#) | CM-05-233  
Malié A. [00362](#) | KN-05-362  
Manaud J.P. [00312](#) | CM-05-312  
Mangelinck D. [01050](#) | CM-05-1050  
Mantoux A. [01481](#) | CM-05-1481  
Marchet P. [00982](#) | CM-05-982, [00990](#) | AF-05-990  
Marcos G. [01599](#) | CM-05-1599  
Marsal A. [00220](#) | CM-05-220  
Martin E. [00360](#) | CM-05-360  
Massinon D. [01588](#) | CM-05-1588  
Masson O. [00990](#) | AF-05-990  
Mathieu S. [00861](#) | CM-05-861  
Maurel V. [00366](#) | CM-05-366  
Maurel-Pantel A. [00275](#) | CM-05-275  
Mazerolle F. [00275](#) | CM-05-275  
Mebdoua Y. [01584](#) | AF-05-1584  
Mège-Revil A. [00608](#) | CM-05-608, [01072](#) | CM-05-1072  
Meillot E. [01587](#) | CM-05-1587  
Meireles M. [01226](#) | CM-05-1226, [01229](#) | CM-05-1229  
Mekkaoui A. [01503](#) | AF-05-1503  
Menu M.J. [01154](#) | CM-05-1154  
Menu M. [01156](#) | CM-05-1156  
Messaoudi N. [00024](#) | AF-05-24  
Milhet X. [00363](#) | CM-05-363  
Monsifrot E. [01424](#) | AF-05-1424  
Montavon G. [00666](#) | CM-05-666

## N

Nazon J. [00807](#) | CM-05-807  
Nivet P. [01542](#) | AF-05-1542  
Noiville R. [01156](#) | CM-05-1156  
Nouveau C. [00304](#) | AF-05-304  
Nuta I. [01481](#) | CM-05-1481

## O

Odemer G. [00941](#) | CM-05-941  
Olivero C. [00539](#) | CM-05-539  
Olivier M.G. [00749](#) | CM-05-749  
Ormajee V. [01481](#) | CM-05-1481

## P

Palmino F. [01542](#) | AF-05-1542  
Panciera F. [01050](#) | CM-05-1050  
Pardo A. [00608](#) | CM-05-608, [01072](#) | CM-05-1072  
Parry G. [01066](#) | CM-05-1066  
Petit F. [00446](#) | CM-05-446  
Peyre P. [00082](#) | CM-05-82, [00363](#) | CM-05-363  
Piechowiak M.A. [00982](#) | CM-05-982, [00990](#) | AF-05-990  
Pinot P. [00062](#) | CM-05-62  
Pirmez A. [01016](#) | CM-05-1016  
Poelman M. [00749](#) | CM-05-749  
Pommiers-Belin S. [00998](#) | CM-05-998  
Pons E. [00316](#) | CM-05-316  
Potin-Gautier M. [00998](#) | CM-05-998  
Poulon A. [00312](#) | CM-05-312  
Priest B. [00941](#) | CM-05-941  
Priour T. [01481](#) | CM-05-1481  
Proriol-Serre I. [00861](#) | CM-05-861

## R

Rachidi R. [00255](#) | CM-05-255  
Rafik S. [00123](#) | CM-05-123  
Ravaux A. [01587](#) | CM-05-1587  
Reby J. [01154](#) | CM-05-1154  
Rehamnia R. [00497](#) | AF-05-497  
Remy B. [00362](#) | KN-05-362  
Retraint D. [00376](#) | CM-05-376  
Rietz U. [01679](#) | CM-05-1679  
Rieu B. [00608](#) | CM-05-608, [01072](#) | CM-05-1072  
Ross A. [00974](#) | CM-05-974  
Rossignol S. [00358](#) | CM-05-358  
Rossignol F. [00982](#) | CM-05-982, [00990](#) | AF-05-990  
Rosu I. [00275](#) | CM-05-275  
Rouillard F. [00861](#) | CM-05-861

## S

Salaun Y. [00275](#) | CM-05-275  
Sallamand P. [00082](#) | CM-05-82  
Samelor D. [00896](#) | CM-05-896  
Samélor D. [01057](#) | CM-05-1057  
Sanchette F. [01542](#) | AF-05-1542  
Sapardanis H. [00366](#) | CM-05-366  
Savall C. [00774](#) | CM-05-774

Savin De Larclause I. [00275](#) | CM-05-275  
Scaringella-Guerritat Y. [01588](#) | CM-05-1588  
Schick V. [00362](#) | KN-05-362  
Schuster F. [01424](#) | AF-05-1424  
Shakibi Nia N. [00774](#) | CM-05-774  
Siad S. [01503](#) | AF-05-1503, [01505](#) | AF-05-1505  
Silvestri Z. [00062](#) | CM-05-62  
Simon P. [00807](#) | CM-05-807  
Sobrinho J.M. [00220](#) | CM-05-220, [01154](#) | CM-05-1154  
Spaltmann D. [00062](#) | CM-05-62

## T

Taberna P.L. [00526](#) | CM-05-526  
Taleb A. [00569](#) | AF-05-569  
Taouinet M. [01630](#) | AF-05-1630  
Tchana D. [00376](#) | CM-05-376  
Tempez A. [00539](#) | CM-05-539  
Tendero C. [00896](#) | CM-05-896  
Teule-Gay L. [00312](#) | CM-05-312  
Tomashchuk I. [00082](#) | CM-05-82  
Tournerie N. [00233](#) | CM-05-233  
Tristant P. [00654](#) | CM-05-654  
Tumbajoy-Spindel D. [00897](#) | CM-05-897  
Turq V. [00220](#) | CM-05-220, [00941](#) | CM-05-941

## V

Vahlas C. [00896](#) | CM-05-896, [01057](#) | CM-05-1057  
Valette S. [01587](#) | CM-05-1587, [01588](#) | CM-05-1588  
Vanni F. [00101](#) | CM-05-101  
Vardelle M. [00358](#) | CM-05-358  
Vergnes H. [01057](#) | CM-05-1057  
Vignoles G. [01241](#) | CM-05-1241  
Vilasi M. [00861](#) | CM-05-861  
Villard F. [01599](#) | CM-05-1599  
Vincent C. [01599](#) | CM-05-1599  
Vitry V. [00255](#) | CM-05-255, [00390](#) | CM-05-390  
Vogt J.B. [00861](#) | CM-05-861  
Voisin M. [00275](#) | CM-05-275

## W

Wellemane H. [01115](#) | AF-05-115  
Wenkin M. [00749](#) | CM-05-749, [01016](#) | CM-05-1016  
Woydt M. [00062](#) | CM-05-62

## Z

Zerrouki C. [00062](#) | CM-05-62  
Zoccali S. [00998](#) | CM-05-998