

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier



RECUEIL DES RÉSUMÉS
Colloques 16

Sommaire

- [16 - Matériaux en conditions extrêmes](#) (n=72)
- [Index des auteurs](#)

16 - Matériaux en conditions extrêmes

CM-16-49

Transformation de phase de l'olivine à haute température

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-49

R. Michel, M.R. Ammar, E. Véron, A. Canizares, S. Patrick, P. Jacques.

CEMHTI-CNRS - Orléans (France).

L'olivine, matière première naturelle et abondante, est une solution solide continue entre un silicate de magnésium (forstérite : Mg_2SiO_4) et un silicate de fer (fayalite : Fe_2SiO_4). Elle est utilisée en condition extrême, comme matériau céramique dans les réacteurs à lit fluidisé, afin de produire un combustible riche en gaz de synthèse ($H_2 + CO$) à partir de la biomasse. Le choix de l'olivine se justifie par son abondance, son activité catalytique et sa résistance mécanique et thermique dans les réacteurs.

Soumis à des hautes températures ($>1000^\circ C$), le matériau subit des transformations de phase. Ainsi à $1400^\circ C$ la réactivité intergranulaire augmente et les particules d'olivine s'agglomèrent entre elles.

L'objectif de cette présentation est l'étude microstructurale de l'olivine soumise aux hautes températures pour décrire les différentes transformations de phase. Le matériau est analysé par spectrométrie Raman, caractérisée par sa haute résolution et notamment son mode d'imagerie, et par diffraction des rayons X.

De plus, ces deux techniques seront également utilisées en conditions *in situ* pour caractériser les transformations de phase

CM-16-89

Etude de la dégradation de composites à matrice céramique C/SiC en conditions extrêmes pour le véhicule spatial IXV de l'ESA

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-89

M. Balat-Pichelin ¹, L. Charpentier ¹, F. Panerai ², O. Chazot ², K. Nickel ³.

¹PROMES-CNRS - Font-Romeu Odeillo (France), ²Von Karman Institute - Rhode St Genèse (Belgique), ³Univ. Tuebingen - Tuebingen (Allemagne).

Le véhicule expérimental IXV de l'ESA est un démonstrateur de rentrée atmosphérique qui doit être lancé fin 2014. Des protections thermiques à base de composites à matrice céramique du type C/SiC revêtues de β -SiC ont été développées par Herakles, France et MT Aerospace, Allemagne.

Dans le cadre de travaux pour l'Agence Spatiale Européenne (ESA), une étude de la ré-utilisation des matériaux et une vérification des conditions de passage en oxydation active ont été réalisées sous plasma d'air dans deux moyens d'essai différents : le MESOX à PROMES (France) et le Plasmatron au VKI (Belgique), ces deux moyens étant complémentaires de par leur différence dans les écoulements plasmas, respectivement à basse et haute enthalpie.

La détermination de la transition entre oxydation passive et oxydation active du SiC a été menée sur les deux matériaux SEPCARBINOX L6 d'Herakles et Keraman de MT Aerospace. Les deux matériaux ont un comportement voisin et une loi de transition unique sous plasma d'air a été obtenue dans les gammes de pression totale d'air de 200 à 6000 Pa et de température de 1700 à 2100 K.

D'autre part, une étude de la dégradation des deux matériaux en conditions d'oxydation active a été menée jusqu'à des températures de 2300 K compte tenu de la trajectoire possible du véhicule IXV, avec de possibles passages courts en oxydation active. Les résultats obtenus sur la perte de masse des échantillons oxydés montrent une forte augmentation de la celle-ci au delà de 2000 K (limite de stabilité de SiO₂) suivie d'un plateau jusqu'à environ 2150-2170 K (zone avec

essentiellement vaporisation de SiO et CO), puis une nouvelle et forte augmentation correspondant au début de la sublimation du SiC en Si et Si₂C avec un maximum de perte de masse d'environ 20 mg cm⁻² min⁻¹ autour de 2300 K. Ce comportement est en accord avec les calculs thermodynamiques, les micrographies MEB (surface et coupe) des échantillons et les vidéos d'oxydation in situ qui montrent dans certains cas, selon la pression et la température du matériau, la formation de bulles de silice en surface ou la forte dégradation des matériaux.

L'ensemble de ces résultats sera présenté.

CM-16-117

Etude de la cristallisation du zircon dans les matériaux réfractaires électrofondus à haute teneur en zircone pour la fusion de verre de haute qualité

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-117

P. Papet ¹, I. Cabodi ².

¹ICG - Montpellier (France), ²Saint Gobain CREE - Cavailon (France).

Les matériaux réfractaires électrofondus à haute teneur en zircone sont largement utilisés pour la fusion à très haute température de verre comme les verres pour écran LCD et les verres vitrocéramiques. Ces matériaux sont constitués à plus de 90% d'un réseau dendritique interconnecté de zircone quadratique non stabilisée à haute température dans une phase vitreuse riche en silice. Ils donnent naissance, dans certaines conditions thermiques, à la formation de silicate de zirconium pouvant être dommageable à la tenue des réfractaires en service. Cette phase agit sur la capacité de ces matériaux à supporter le cyclage thermique (en particulier lorsqu'il y a transformation Monoclinique/quadratique de la zircone) comme le montre des tests à l'échelle du laboratoire. Dans le but de mieux connaître les conditions de formation de cette phase et sa localisation dans le produit, nous avons réalisé différentes expériences de diffraction de rayons X en température, d'analyse en micro raman ainsi que des études microstructurales par EBSD. La quantité de zircon formé a aussi été évaluée par spectroscopie RMN du solide. Les résultats de ces travaux sont discutés et des voies d'amélioration proposées.

CM-16-174

Prédiction de l'effet barrière de composites EVA/ATH, lors d'essais au feu, par compression œdométrique

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-174

F. Cavodeau ¹, R. Sonnier ¹, B. Otazaghine ¹, J.M. Lopez-Cuesta ¹, C. Delaite ².

¹Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA) - Alès (France), ²Laboratoire de Photochimie et D'ingénierie Macromoléculaire (LPIM) - Mulhouse (France).

L'éthylène vinyle-acétate (EVA) est un polymère de commodité largement employé dans le domaine de la câblerie. L'aspect retardateur de flamme est apporté en incorporant de grandes quantités de charges minérales hydratées, comme l'aluminium trihydraté (ATH). La formation d'une couche minérale, lors d'un essai au cône calorimètre, permet d'isoler thermiquement le matériau sous-jacent, réduisant le flux de chaleur. Cette couche a tendance à se fissurer en fin de test, conduisant à un second pic de débit calorifique (HRR) (Fig. 1).

Dans cette étude, des charges minérales (plusieurs ATH et des combinaisons d'ATH et d'agents de synergie à base de silice) et des résidus de combustion ont été caractérisés par compression œdométrique. Une corrélation entre les pentes des courbes de compression et les propriétés mécaniques des résidus, ainsi que des échantillons de poudre, a pu être mise en évidence.

De plus, ces pentes de compression sont directement liées à la position et l'intensité du second pic des courbes de débit calorifique (Fig. 2). Les résultats obtenus permettraient de prédire la fissuration de la couche barrière lors d'essais au feu à partir des propriétés mécaniques des charges minérales. L'objectif final serait de contrôler la fissuration en choisissant les charges adéquates.

CM-16-222

Oxydation à hautes températures de composés à base de ZrB₂-SiC fibre (UHTC)

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-222

E. Beche ¹, M. Balat-Pichelin ¹, V. Flaud ², J. Esvan ³, T. Duguet ³, D. Perarnau ¹, D. Sciti ⁴, D. Alfano ⁵.

¹PROMES-CNRS - Font-Romeu (France), ²ICGM-CNRS - Montpellier (France), ³CIRIMAT-ENSIACET-CNRS - Toulouse (France), ⁴ISTEC-CNR - Faenza (Italie), ⁵CIRA - Capua (Italie).

Les expériences de simulation de ré-entrée atmosphérique des engins spatiaux sont réalisées afin de caractériser et de sélectionner des matériaux de base pour les systèmes de protection thermique de véhicules réutilisables (bouclier thermique...). La connaissance des propriétés physico-chimiques est un paramètre clef pour l'éligibilité de matériaux UHTC (Ultra High-Temperature Ceramics) dans les structures chaudes. Les composés ZrB₂ - SiC_{fibre} - Si₃N₄ ou ZrSi₂ possèdent un point de fusion supérieur à 3300 K. Leurs propriétés physiques permettent de les utiliser à des températures supérieures à T=2000 K (température limite pour la majorité des composés céramiques). Le but de cette étude est de qualifier la microstructure de matériaux UHTC traités à hautes températures par voie solaire.

Expérimental

L'emploi de concentrateurs solaires associés à des réacteurs permet de reproduire et de contrôler précisément les conditions requises de température (1700K < T < 2300K). Le réacteur MESOX est un **M**oyen d'**E**ssai **S**olaire d'**O**Xydateur, développé au laboratoire PROMES-CNRS dans lequel l'atmosphère peut être contrôlée et différente (oxydante, ionisée...). Les surfaces et des coupes transversales des composés à base de ZrB₂ - SiC_{fibre} ont été caractérisées par XPS, AES, XRD et SEM.

Resultats

Le comportement physico-chimique de ces matériaux céramiques à vocation spatiale a été étudié du point de vue de la tenue à l'oxydation vis-à-vis de la recombinaison

d'espèces atomiques et/ou moléculaires, sous basse pression et à haute température. L'élévation de température conduit aux résultats suivants:

- A pression constante, la quantité de zircone augmente et la quantité de silice diminue.
- La structure et la composition des fibres de SiC évoluent en profondeur.
- La texture et la microstructure des surfaces sont partiellement transformées.

Cette étude met en évidence l'extrême complexité du comportement à l'oxydation des matériaux UHTC à base de ZrB_2 - SiC_{fibres}. La connaissance de l'environnement chimique au niveau de la surface et dans une zone proche de la surface conduit à qualifier la microstructure, les propriétés physico-chimiques et les phénomènes de régulation de l'oxydation de ces matériaux.

Remerciements: Ce travail est supporté par le programme SFERA (Grant Agreement no. 228296) dans le cadre du 7^{ème} PCRD de l'UE.

[1] E. Beche, M. Balat-Pichelin, V. Flaud, J. Esvan, T. Duguet, D. Sciti, D. Alfano
Surf. Interface Anal., Article first published online (2014) DOI: 10.1002/sia.5389

CM-16-230

Comportement mécanique et endommagement des composites C/C

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-230

A. Oppetit, Z. Mané, P. Reynaud, N. Godin, M. R'mili, G. Fantozzi.

INSA Lyon - MATEIS - Villeurbanne (France).

Le comportement mécanique et l'endommagement de composites C/C tissés est étudié à température ambiante et à températures intermédiaires sous air. Quatre types d'architecture du renfort fibreux sont étudiés : des tissés $[0^\circ, 90^\circ]$ 8 plis, des tissés $[\pm 45^\circ]$ 8 plis et des quasi isotropes 8 plis et 16 plis. Le comportement mécanique en traction monotone a été étudié pour obtenir le comportement mécanique de référence de ces différents composites. La comparaison du comportement mécanique de ces composites permet de mettre en évidence l'effet de l'orientation des fibres par rapport à l'axe de sollicitation sur le comportement macroscopique et sur les mécanismes de fissuration.

En traction monotone à température ambiante, la contrainte à la rupture des composites $[0^\circ, 90^\circ]$ est la plus élevée, et celle des composites orientés à $[\pm 45^\circ]$ est la plus faible. La contrainte à la rupture des composites quasi-isotropes 8 plis et 16 plis est située à un niveau intermédiaire et peut-être reliée au taux de fibres alignées avec l'axe de traction.

Cette tendance reste la même à température intermédiaire. Les contraintes à la rupture des composites $[\pm 45^\circ]$ et quasi-isotropes ont peu varié en fonction des températures de travail choisies (ambiante, 300°C , 350°C et 400°C). En revanche, la contrainte à la rupture des composites $[0^\circ, 90^\circ]$ est significativement plus faible à 300°C . Elle est plus élevée à 350°C et 400°C , mais reste légèrement inférieure à sa valeur à température ambiante. Les essais de traction monotone étant relativement courts, cette baisse de propriété ne peut être imputée à l'oxydation du matériau.

En fatigue cyclique à température intermédiaire, la campagne d'essais s'est concentrée sur l'étude des tissés $[0^\circ, 90^\circ]$. La température de travail, donc la cinétique d'oxydation, a un fort impact sur la détérioration du matériau. Cela se traduit par d'importantes diminutions des durées de vies entre les échantillons sollicités à 300°C , 350°C et 400°C . Les micrographies révèlent des "craquelures" de la matrice au sein des échantillons sollicités à 400°C .

CM-16-262

L'expérimentation in situ à haute température dans le microscope électronique à balayage environnemental

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-262

R. Podor ¹, J. Ravaux ¹, S. Castanié ², F. Méar ², L. Montagne ², G. Nkou Bouala ¹, N. Clavier ¹, N. Dacheux ¹, F. Pedraza ³.

¹ICSM - Bagnols/cèze (France), ²UCCS - Lille (France), ³Lasie - La Rochelle (France).

Le microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) présente l'avantage, par rapport au MEB conventionnel, de conserver dans la chambre échantillon une atmosphère résiduelle tout en enregistrant des images avec une résolution proche du nanomètre. Différents dispositifs peuvent être associés au microscope dont un four haute température qui permet de réaliser le suivi in situ de l'évolution de la morphologie des échantillons en cours de traitement thermique. La chambre du microscope devient alors une réelle enceinte réactionnelle miniaturisée placée sous l'œil du MEBE. En définissant des stratégies adaptées aux problèmes à étudier, il devient alors possible de quantifier des grandeurs cinétiques et thermodynamiques caractéristiques des matériaux à étudier. Après une présentation de la technique, trois exemples d'études menées seront présentés.

Développement de matériaux autoréparants à haute température : une nouvelle famille de composites vitreux autoréparants à haute température a été caractérisée par MEBE-HT en développant une méthodologie spécifique pour qualifier la propriété d'autoréparation de ces composites. Les mécanismes mis en jeu lors du processus d'autocicatrisation et l'influence de différents paramètres physico-chimiques sur cette propriété ont été étudiés. Les images obtenues par MEBE-HT ont été couplées par des microtomogrammes X pour montrer que le processus d'autocicatrisation était efficace dans l'ensemble du volume considéré.

Frittage des céramiques : Les processus de frittage et de grossissement de grains dans des céramiques ont été étudiés par MEBE-HT. Des séries d'images enregistrées sur de longues durées et à haute température montrent l'évolution

morphologique d'une population unique de grains micrométriques. Ces images ont été traitées pour déterminer les lois de grossissement de grains et mesurer des grandeurs cinétiques à l'échelle locale.

Elaboration de revêtements pour superalliages : un concept nouveau de barrière thermique élaborée en une seule étape de traitement thermique a été développé dans le cadre du projet européen Particoat. Ces barrières sont obtenues en utilisant des microparticules sphériques métalliques d'Al, qui servent à la fois de réservoir pour la formation de la couche d'accroche riche en Al et à la formation de sphères creuses d'alumine obtenue par oxydation. La couche supérieure sert de barrière thermique. L'étude de la formation de ces sphères a été menée par MEBE-HT.

AF-16-266

Fabrication et caractérisation de nouvelles structures hexagonales en composite à matrice céramique pour application nucléaire

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-266

R. Bertrand ¹, C. Lorrette ², G. Camus ¹, C. Sauder ³.

¹LCTS, UMR 5801 CNRS-Université de Bordeaux-HERAKLES-CEA - Pessac (France), ²LCTS, UMR 5801 CNRS-Université de Bordeaux-HERAKLES-CEA CEA, DEN, SRMA, LTMEx, F - Pessac (France), ³CEA, DEN, SRMA, LTMEx, F - Gif-Sur-Yvette (France).

Le concept de tube hexagonal mixte avec tronçons en composite SiC/SiC et armure métallique, destiné à contenir le faisceau d'aiguilles de combustible, constitue une option séduisante sur le plan fonctionnel pour un réacteur nucléaire de quatrième génération à spectre rapide et à caloporteur gaz et/ou sodium [1]. Il autorise dans son principe une utilisation à haute température, acquise grâce à un comportement mécanique acceptable jusqu'au-delà des plages habituelles de fonctionnement, tout en satisfaisant les contraintes de transparence neutronique et de résistance à l'irradiation.

En s'appuyant sur l'expertise acquise dans le cadre du développement des gaines de combustible réfractaires, des tronçons hexagonaux prototypes en composites ont pu être récemment élaborés. Une solution privilégiée pour le renfort fibreux a consisté en la mise au point d'une architecture hybride associant la technologie d'enroulement filamentaire pour la partie interne à un tressage interlock en seconde paroi. Compte tenu des dimensions conséquentes de l'objet comparativement à celles des gaines, une voie nouvelle fondée sur l'utilisation d'un fil plat multibrins, préalablement préparé à partir de fils unitaires a été expérimentée. En première approche, ces essais ont été conduits à partir de fibres de carbone. La matrice de carbure de silicium a été obtenue par le procédé d'infiltration en phase gazeuse.

Ce travail restitue l'état des travaux engagés pour concevoir ces nouvelles structures composites. Les microstructures élaborées sont ici décrites en termes de

recouvrement, de régularité et de porosité aux différentes échelles d'observation du composite. Une analyse fine par tomographie X permet d'accéder aux chemins de tressage. Enfin, le comportement mécanique est évalué à température ambiante à partir d'essais de flexion 3 points et de traction uni-axiale réalisés avec cycles de charge et décharge sur des éprouvettes prélevées dans l'axe (0°). Au-delà des amplitudes modestes des contraintes atteintes qui dépendent de la nature du renfort, les résultats obtenus démontrent la pertinence de la voie proposée pour concevoir un matériau « défragilisé ».

[1] A. RAVENET, «Corps d'assemblage de combustible nucléaire et un assemblage de combustible nucléaire comportant un tel corps». Brevet CEA - FR 2951312 (A1) déposé le 15 Avril 2011.

AF-16-294

Élaboration de nanoparticules d'oxydes d'actinides de morphologie contrôlée

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-294

G.I. Nkou Bouala ¹, R. Podor ¹, N. Clavier ¹, L. Romain ¹, M. Jérôme ¹, J. Lechelle ², N. Dacheux ¹.

¹ICSM - Bagnols Sur Cèze (France), ²CEA Cadarache - St Paul Lès Durance (France).

Les nanoparticules (métaux, céramiques, ...) sont des particules dont la taille est comprise entre quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Cette taille nanométrique leur confère des propriétés physiques, chimiques ou biologiques particulières qui laissent entrevoir de nombreuses applications innovantes. Dans le domaine de l'industrie nucléaire, l'élaboration des nanoparticules d'oxydes d'actinides pourra permettre de proposer de nouvelles voies de synthèse du combustible nucléaire.

Des nanosphères de précurseurs des oxydes de thorium et d'uranium ont été obtenues par des voies de synthèses issues de la chimie douce. Les mécanismes réactionnels d'élaboration de ces nanoparticules ont été identifiés en corrélant les résultats obtenus par différentes approches analytiques (SAXS, MEBE). L'effet de paramètres physico-chimiques tels que la température de synthèse, le temps de synthèse, les concentrations initiales des réactifs ou encore l'addition de molécules organiques dans le milieu de synthèse, permet de contrôler le degré d'oxydation (pour les composés à base d'uranium), la taille et la forme des nano-objets (fig1). Des sphères, des octaèdres et des cubes de dimension variant de 20 à 500 nm ont été obtenus (fig2).

AF-16-298

Développement d'une méthodologie d'analyse du profil d'hélium dans les matériaux métalliques par spectrométrie de masse d'ions secondaires.

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-298

S. Gorondy Novak ¹, F. Jomard ², H. Lefaix-Jeuland ¹.

¹CEA, DEN, Service de Recherches de Métallurgie Physique - Gif-Sur-Yvette (France), ²Groupe d'Etude de la Matière Condensée (CNRS-Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines) - Versailles (France).

La présence d'hélium dans les matériaux métalliques de structure du cœur des futurs réacteurs nucléaires pose un problème majeur en raison des conséquences délétères de cet élément sur leurs propriétés mécaniques et l'intégrité de la structure. Il apparaît donc nécessaire d'acquérir une meilleure compréhension de l'interaction He/matériaux, pour comprendre les phénomènes physico-chimiques majeurs susceptibles de se manifester au cours du fonctionnement des réacteurs.

De nombreuses méthodes d'analyses permettent l'accès à des profils de concentration d'hélium en fonction de la profondeur. Parmi elles, les analyses par faisceau d'ions (IBA) telle que l'analyse par réaction nucléaire (NRA) ou encore l'analyse par détection par recul élastique des ions lourds (HI-ERDA) ont pris un essor important. Cependant, ces techniques mettent en jeu des faisceaux d'ions très énergétiques et nécessitent un traitement mathématique des résultats expérimentaux obtenus. Une récente étude a permis d'obtenir par Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) un profil d'He dans un échantillon de fer pur par la mise en œuvre des ions moléculaires MCs⁺, permettant ainsi de dépasser le problème de la difficile ionisation de l'hélium, sans sacrifier la sensibilité.

L'objectif de la présente étude est de poursuivre et optimiser cette méthode d'analyse de l'hélium par SIMS, dans le cas d'autres métaux de cristallographie cubique centrée des groupes V et VI du tableau périodique (V, Nb, Ta et W) dont certains présentent un intérêt pour le développement des futurs réacteurs. On s'attachera à caractériser

la distribution initiale de l'He dans ces matériaux et son évolution au cours de traitements thermiques. .

Les échantillons polycristallins sont implantés en $^4\text{He}^+$ d'énergies comprises entre 45 et 90 keV et à une fluence de 5×10^{16} ions/cm², à température ambiante, conditions pour lesquelles TRIM prédit un pic d'implantation. de l'ordre de 200 nm pour tous les matériaux étudiés. Après implantation, des traitements thermiques sont effectués. La détection de l'hélium par SIMS s'effectue indirectement sous forme moléculaire $^{133}\text{Cs}^4\text{He}^+$.

Cette procédure expérimentale nous permettra de développer des modèles de diffusion d'hélium dans ces structures métalliques, mise en parallèle avec des autres techniques complémentaires comme l'HI-ERDA.

CM-16-299

Nouvelles architectures fibreuses et densification par caléfaction pour des composants SiC/SiC de réacteurs de 4ème génération.

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-299

P. David ¹, J. Blein ¹, D. Rochais ¹, M. Zabiego ², Y. Pierre ².

¹CEA - Monts (France), ²CEA - Cadarache (France).

Le carbure de silicium (SiC) présente, parmi toutes les céramiques, les meilleures propriétés pour être employé dans les conditions extrêmes des réacteurs à neutrons rapides à caloporteur gaz (GFR) ou sodium (SFR). Cependant, sous forme de céramique monolithique, il est trop fragile et doit être employé sous forme de matériau composite SiC/SiC. Les études menées [1] ont porté sur plusieurs points considérés comme des points durs. Pour les gaines GFR, de nouveaux procédés ont été développés pour la réalisation de structures en nid d'abeille (« Nida ») ou de tresses tubulaires fermées, employées comme renforts fibreux des composites. La maîtrise des cotes peut être obtenue en employant des outils en graphite adaptés aux infiltrations chimiques en voie gazeuse (CVI), et en ajoutant une couche sacrificielle qui peut être usinée après la densification. L'état de surface interne a pu être amélioré par une étape supplémentaire de dépôt chimique sur un mandrin de graphite servant de substrat pour la réalisation de la structure tubulaire en fibres tressées. Comme les matériaux SiC/SiC possèdent une limite de déformation avant rupture assez faible (de l'ordre de 0,5 %), il a fallu trouver une solution pour résoudre le problème de l'interaction pastille-gaine (« IPG » ; gonflement du combustible lors de son vieillissement conduisant à un contact et pression sur la gaine). Pour cela, une structure céramique souple et conductrice thermiquement (« buffer »), placée entre la gaine et le combustible, a été conçue et caractérisée. En ce qui concerne le Tube Hexagonal, pour le maintien des gaines SFR, les études ont été menées sur le procédé CEA, très particulier, de densification rapide par caléfaction. Elles ont permis de démontrer la possibilité d'obtenir une matrice pure avec des vitesses de dépôts élevées (1 à plusieurs mm/h). Les connaissances et savoir-faire développés lors de ces études pourront être valorisés pour d'autres applications nécessitant des composites à matrices céramiques pour des applications en conditions extrêmes.

[1] David, P.; Blein, J.; Rochais, D.; Pierre, Y.; Zabiego, M., «New textile structures and film boiling densification for SiC/SiC components (IV generation reactors)», In Minos - Materials Innovation for Nuclear Optimized Systems, Galle, C., Ed. 2013; Vol. 51.

CM-16-301

Effets de l'hélium dans les matériaux métalliques pour les nouvelles générations de réacteurs nucléaires: approche expérimentale dans le cas du vanadium.

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-301

S. Gorondy Novak ¹, H. Lefaix-Jeuland ¹, F. Jomard ², F. Prima ³.

¹CEA, DEN, Service de Recherches de Métallurgie Physique - Gif-Sur-Yvette (France), ²Groupe d'Etude de la Matière Condensée (CNRS-Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines) - Versailles (France), ³Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS – Chimie ParisTech - Paris (France).

Le vanadium et ses alliages sont considérés comme des candidats potentiels pour les systèmes nucléaires du futur du fait de leur bonne résistance face aux dommages neutroniques. Cependant, les fortes interactions de l'hélium avec la microstructure, notamment avec les défauts ponctuels créés au cours de l'irradiation, limitent leur utilisation à hautes températures. Si quelques études ont été menées sur l'influence de l'He sur la dégradation des propriétés mécaniques, peu de travaux détaillent les processus de migration et de ségrégation de ce gaz. De plus, les mécanismes impliqués dans la nucléation et la croissance des bulles restent mal compris. Il apparaît donc nécessaire de poursuivre ces analyses pour assurer la pérennité des matériaux.

L'objet de la présente étude est de mieux comprendre le comportement de l'He dans un système simple, le vanadium pur, en s'appuyant sur le couplage de plusieurs techniques complémentaires : la Spectroscopie de Désorption Thermique (TDS), la Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) et la Microscopie Electronique en Transmission (MET).

Des échantillons de vanadium monocristallin et polycristallin ont été implantés à température ambiante avec des ions $^4\text{He}^+$ à 45 keV pour des fluences comprises entre 10^{14} et 10^{16} He/cm². Après implantation, le profil d'He obtenu par SIMS présente un pic à 200 nm, en accord avec la simulation TRIM. L'observation par

MET a mis en évidence la formation de bulles dans cette zone avec un diamètre estimé à 2 nm pour une fluence de $10^{16}\text{He}/\text{cm}^2$. La TDS a permis d'obtenir plus d'informations sur les interactions entre l'He et les défauts structuraux, se traduisant par la formation d'amas hélium-lacunes (He_nV_m). La forte désorption pour des températures supérieures à 1000°C , phénomène d'autant plus marqué que la fluence augmente, confirme la présence de bulles. Entre 200°C et 600°C , la désorption est fonction de la quantité d'He initialement implantée et se traduit par un ensemble de pics de différents ratio n/m. L'interprétation de ces amas est possible par une approche énergétique simple couplée à des méthodes de simulation. Ces résultats TDS ont également été comparés aux observations MET et SIMS réalisées sur des échantillons recuits, les températures étant choisies à partir des pics de désorption. L'évolution du profil d'He avec la température a été étudiée au regard de celle des bulles.

Ces résultats ont été comparés aux autres données déjà acquises sur le fer pur, métal modèle CC.

CM-16-307

Catalycité de matériaux céramiques sous plasma de CO₂ pour les rentrées de véhicules spatiaux sur la planète Mars

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-307

M. Balat-Pichelin ¹, J. Iacono ¹, P. Omalý ².

¹PROMES-CNRS - Font-Romeu Odeillo (France), ²CNES - Toulouse (France).

Des missions vers Mars sont prévues dans le cadre du programme de l'ESA Cosmic Vision 2015-2025. Les véhicules spatiaux seront exposés à des conditions extrêmes, à l'entrée de l'atmosphère qui est essentiellement composé de CO₂ (plus de 95 %) et d'azote.

Le plasma de CO₂ généré par micro-ondes dans le réacteur MESOX placé au foyer du four solaire à concentration de 6 kW d'Odeillo a été caractérisé expérimentalement en utilisant des sondes à fibres optiques pour mesurer la densité d'atomes d'oxygène et par spectroscopie d'émission optique dans une large gamme de pression rencontrée lors de l'entrée dans l'atmosphère d'un véhicule spatial sur la planète Mars. Les spectres obtenus dans diverses conditions ont montré une très forte proportion des bandes moléculaires de CO et des raies de O atomique. Le taux de dissociation des molécules de CO₂ a été mesuré systématiquement à différentes puissances micro-ondes et pressions.

Une modélisation de l'écoulement plasma de CO₂ a aussi été menée en utilisant le code ANSYS- FLUENT, couplant la thermique et la chimie. Trois modèles prenant en compte la chimie du plasma de CO₂ ont été étudiés : Park, McKenzie et Park modifié utilisé par le CNES. Les données fournies par le Von Karman Institute (B) sur les propriétés du plasma de CO₂ – Cp, μ, λ, ρ et la fraction molaire – en fonction de la température ont permis de mieux simuler le comportement du plasma de CO₂ dans la zone de décharge. Les profils de concentration d'oxygène atomique, de vitesse d'écoulement et de température sont obtenus en présence ou non d'échantillon. Dans la zone de décharge, la concentration d'oxygène atomique obtenue avec le modèle CNES d'environ 4.10¹⁸ atomes m⁻³ est la plus proche de celle mesurée

expérimentalement, les deux autres modèles conduisant à des valeurs de $10^7 - 10^8$ atomes m^{-3} .

Après la qualification de l'écoulement du plasma de CO_2 , la mesure du coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique – qui entre dans le calcul de dimensionnement et de trajectoire du véhicule – a été réalisée sur des matériaux céramiques : SiC , Si_3N_4 et Al_2O_3 en fonction de la température, ces résultats étant les premiers obtenus internationalement.

Les résultats de l'évolution du coefficient de recombinaison en fonction de la température des matériaux sont comparés à ceux obtenus sous plasma d'air (rentrée terrestre).

CM-16-337

Modélisation du transfert thermique en milieux poreux couplant rayonnement et conduction à l'échelle du pore

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-337

G. Vignoles.

Université Bordeaux - LCTS - Pessac (France).

Les protections thermiques à très hautes températures font souvent intervenir des matériaux à la fois réfractaires et très poreux, comme des mousses cellulaires à base de carbone ou de céramique, ou bien des feutres consolidés de fibres de carbone. Dès une température assez modérée, la partie du transfert thermique liée au rayonnement intra-pore devient significative en comparaison avec la partie reposant sur la conduction dans le solide. Plusieurs méthodes ont déjà été proposées pour modéliser ce transfert couplé ; cependant, elles sont phénoménologiques pour l'essentiel, c'est-à-dire basées sur des lois effectives ne prenant pas en compte les détails du milieu poreux.

Nous proposons un outil numérique bien adapté à l'étude de poreux à partir de leur représentation numérique détaillée : des images 3D obtenues soit par synthèse soit par analyse de données expérimentales comme des tomographies. Dans cette méthode, le transport d'énergie se fait par marcheurs aléatoires, dont les règles d'avancée sont différentes suivant qu'ils sont dans le solide (mouvement Brownien) ou dans le vide (lancer de rayons). Les marches sont utilisées pour produire des coefficients effectifs de conduction ou de diffusion de chaleur, soit grâce à la covariance des déplacements, soit par une méthode de corrélation flux/gradient de quantité de marcheurs.

Le code est validé sur des cas pour lesquels il existe une solution analytique (plaques parallèles infinies) ou des évaluations numériques par d'autres méthodes (cylindres parallèles). Il est ensuite appliqué à des images 3D de milieux réels : des mousses cellulaires ouvertes, et des milieux fibreux. On montre quel est l'effet de la température et de l'émissivité sur le tenseur effectif de conduction (amplitude et direction).

CM-16-413

Modélisation et prédiction des propriétés radiatives de matériaux céramiques semi-transparentes

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-413

B. Bouvry¹, **L. Del Campo**¹, **D. De Sousa Meneses**¹, **R. Echegut**¹, **M. Gaubil**², **D. Lechevalier**³, **P. Echegut**¹.

¹CEMHTI-CNRS - Orléans (France), ²Saint-Gobain CREE - Cavillon (France), ³Saint-Gobain NRDC - Northboro (États-unis).

La connaissance du comportement thermique de matériaux semi-transparentes, telles que les céramiques réfractaires utilisées à haute température dans les fours verriers, est essentielle à la modélisation des bilans thermiques. Pour cela, la spectroscopie d'émission infrarouge est un outil de choix pour la caractérisation des propriétés thermo-radiatives de matériaux en conditions extrêmes de température. En effet, une simple mesure des flux radiatifs, issus de l'échantillon et d'une référence corps noir ayant la même température, permet de déterminer son émittance et ses fonctions optiques. Dans le cas de milieux semi transparents et diffusants, la mesure devient beaucoup plus délicate à cause de la pollution des flux mesurés par des contributions issues des dispositifs de chauffage. Un moyen de s'en affranchir est d'utiliser un chauffage par laser CO₂ mais la géométrie des faisceaux des lasers commerciaux n'autorise pas le chauffage homogène de volumes importants et implique la présence de gradients thermiques. En isolant thermiquement l'échantillon via une protection céramique latérale, il est actuellement possible d'acquérir des mesures pour des épaisseurs inférieures à 6mm. Nous avons montré qu'à partir d'un jeu de mesures effectuées sur des échantillons ayant des épaisseurs allant de 1 à 6 mm, il est possible à l'aide d'un modèle analytique de prévoir le comportement du matériau pour des épaisseurs plus importantes.

Afin de valider le modèle, un logiciel de simulation est actuellement mise en place. Ce nouvel outil s'appuie sur les données numériques obtenues par tomographie X. Un traitement d'image est ensuite effectué afin d'extraire les propriétés texturales du matériau et plus particulièrement celles liées à la porosité (distribution, taille des pores...). A partir de ces informations, des échantillons numériques approchant la texture réelle de l'échantillon analysé sont générés pour différentes épaisseurs du matériau. Un moteur de lancer de rayons basé sur la méthode de Monte-Carlo et les

lois de l'optique géométrique est finalement appliqué aux échantillons numériques. Le programme permet d'évaluer les spectres de réflectance et de transmittance directionnelles diffuses, et par l'utilisation de la seconde loi de Kirchhoff, de remonter aux émittances des échantillons numériques. La validation du programme se fait par comparaison avec les mesures obtenues sur des épaisseurs accessibles expérimentalement.

CM-16-419

Cinétique de corrosion d'un réfractaire d'alumine par un laitier alumine-chaux

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-419

M. Dombrowski ¹, E. De Bilbao ¹, E. Véron ¹, H. Pillière ², J. Poirier ¹.

¹CEMHTI - Orléans (France), ²INEL France - Ardenay (France).

La corrosion des réfractaires par les laitiers liquides s'inscrit dans une problématique où trois physiques interagissent : thermique, transport et chimie. Ces physiques sont couplées et conduisent à des interprétations complexes. Ainsi, ce travail se focalise sur le couplage entre le transport de matière et la réaction chimique à travers l'étude de la cinétique de **corrosion** d'un **réfractaire d'alumine** par un **laitier alumine-chaux**. Ces inorganiques sont souvent présents dans les procédés à haute température (*métallurgie, bioénergie...*) et le diagramme de phase du système binaire est bien connu [1]. De plus, les mécanismes réactionnels entre le réfractaire et les oxydes liquides ont été étudiés et identifiés [2], au contraire de la cinétique où les travaux sont plus rares.

Dans ce travail, les essais de cinétique réactionnelle de corrosion d'une alumine granulaire par un laitier alumine-chaux de fractions massiques égales ont été effectués avec :

- des températures comprises entre 1500°C et 1650°C
- des temps de traitement allant jusqu'à 100 heures
- deux mélanges réfractaire/laitier conduisant à des produits dont les fractions varient théoriquement à l'équilibre thermodynamique
- des corrosions analysées par Diffraction des Rayons X à température ambiante
- des corrosions par DRX à haute température pour suivre l'évolution des phases minérales dès les premiers instants

Les résultats par DRX à l'ambiante ont montré deux mécanismes successifs :

- un premier mécanisme rapide de dissolution/précipitation dans les premiers instants entre le liquide et le solide
- un second mécanisme de diffusion à l'état solide pouvant être lent selon l'espèce majoritaire attendue à l'équilibre thermodynamique

En effet, dans le cas d'un équilibre conduisant majoritairement au $\text{CaO-6Al}_2\text{O}_3$, la phase hors équilibre $\text{CaO-2Al}_2\text{O}_3$ a été observée et l'équilibre n'était pas atteint, même à 100 heures. Dans le cas d'un équilibre conduisant majoritairement au $\text{CaO-2Al}_2\text{O}_3$, l'équilibre était atteint après environ 44 heures. Par ailleurs, la diffraction en température confirme les résultats sur les phases présentes et sur la rapidité des cinétiques de dissolution/précipitation.

Ce travail ouvre des perspectives intéressantes et permettra de prédire les cinétiques de corrosion des réfractaires au contact des laitiers liquides.

[1] B. Hallstedt, The Journal of the American Ceramic Society, **73**, 15-23, (1990).

[2] J. Berjonneau, P. Prigent, J. Poirier, Ceramics International, **35**, 623-635, (2009).

AF-16-431

Matériaux ultraréfractaires pour des applications aéronautiques

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-431

A. Julian-Jankowiak, J.F. Justin.

Onera - Châtillon (France).

De plus en plus d'applications, comme les avions du futur prévus pour des vols hypersoniques ou des véhicules de rentrée atmosphérique, nécessitent l'utilisation de matériaux résistants aux atmosphères oxydantes, pour des températures supérieures à 2000°C et parfois pour des temps longs d'utilisation. Les céramiques très hautes températures, plus connues sous le nom UHTC, sont d'excellents candidats. Parmi ces matériaux les plus prometteurs sont ceux à base de diborures de zirconium ou d'hafnium.

Ainsi, plusieurs études menées actuellement à l'Onera, portent sur l'élaboration et la caractérisation de matériaux ZrB_2/SiC ou HfB_2/SiC envisagés pour des vols hypersoniques, par exemple comme bord d'attaque effilé, entrée d'air ou même comme composants de chambre à combustion. Etant données les vitesses de vol envisagées, des températures très élevées seront atteintes au niveau des bords d'attaque et des entrées d'air. Dans ce contexte, une partie des caractérisations concerne la résistance à l'oxydation de ces matériaux au-delà de 2000°C et dans des atmosphères oxydantes. Pour ce faire, le laboratoire dispose d'un moyen spécifique qui permet d'atteindre rapidement 2500°C dans des atmosphères plus ou moins riches en vapeur d'eau. La présence de vapeur d'eau est néfaste car des espèces volatiles ($Si(OH)_4$, $SiO(OH)_2$,...) se forment et favorisent l'apparition de l'oxydation active du SiC à plus basse température que sous air. Une étude sur l'influence de la composition et notamment sur la nature des ajouts (Y_2O_3 , La_2O_3 ,...) a été menée et certaines compositions semblent particulièrement intéressantes avec une bonne résistance à l'oxydation jusqu'à 2300°C, même sous vapeur d'eau.

AF-16-433

Production de dihydrogène sous irradiation de géopolymères. Effet de la porosité.

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-433

F. Chupin ¹, A. Dannoux-Papin ¹, J.B. D'espinoze De Lacaille ².

¹Laboratoire de Chimie des Fluides complexes et Irradiation, CEA Marcoule, DEN/DTCD/SPDE - Bagnols Sur Cèze (France), ²Laboratoire de Sciences et Ingénierie de la Matière Molle, ESPCI - Paris (France).

De nouvelles matrices d'enrobage sont à l'étude dans le cadre de la gestion des déchets radioactifs spécifiques pour lesquels les formulations cimentaires conviennent peu. Les géopolymères sont notamment étudiés pour l'immobilisation des déchets magnésiens. Ce sont des matériaux inorganiques alumino-silicatés, amorphes et mésoporeux[1]. Leur structure est composée de silicates (SiO_4) et d'aluminates (AlO_4). La charge négative du groupement AlO_4 est compensée par un cation alcalin.

L'objectif de cette étude est de déterminer l'impact des irradiations (α , β , γ) sur les géopolymères et de comprendre l'influence des paramètres de formulation et d'irradiation sur les mécanismes radicalaires et les modifications structurales sous irradiation. Pour cela, plusieurs formulations de géopolymères sont irradiées en faisant varier la dose, le débit de dose et la nature de l'irradiation.

Le dihydrogène est un produit de la radiolyse de l'eau[2]. Une attention particulière lui est portée du fait du risque explosif qu'il engendre. Les premiers résultats concernent le rendement radiolytique de production de dihydrogène ($G(\text{H}_2)$) et les porosités de géopolymères au sodium, potassium et césium synthétisés et irradiés au gamma à 500 et 750kGy.

La valeur du $G(\text{H}_2)$ d'un géopolymère au sodium est quatre fois inférieure à celle d'un géopolymère au césium. Ce facteur n'est que de deux entre un géopolymère au sodium et au potassium. Dans des géopolymères synthétisés à partir d'un mélange équimolaire de cations alcalins, les $G(\text{H}_2)$ varient selon une loi de mélange. Les résultats de mesure de porosité montrent que les $G(\text{H}_2)$ augmentent avec la surface spécifique. Ce phénomène a déjà été observé dans les verres à porosité contrôlée

(CPG)[3] et dans les zircons mésoporeuses[4]. Dans un cas, l'émission de dihydrogène proviendrait de transferts d'énergie à l'interface solide/liquide. Dans l'autre, c'est la diffusion d'électrons Compton supplémentaires qui entraînerait une dose déposée plus importante au sein de l'eau confinée et donc une formation accrue de dihydrogène.

D'autres expériences ont été menées sur l'effet du transfert d'énergie linéique lors d'irradiation aux ions lourds et sur la mise en évidence du phénomène conduisant au dégagement supplémentaire de dihydrogène.

[1] Duxson et al (2005), Colloids and Surfaces A, 269 47-58

[2] Z.D. Draganic, I.G. Draganic, (1971) J. Phys. Chem. 75 3950

[3] Le Caër (2005). ChemPhysChem, 6, 2585-2596

[4] Doucet (1994) Note Technique CEA/SECC/94/097A

AF-16-511

DECOMPOSITION THERMIQUE DE CARBURES M_7C_3 ET ηM_6C FORMES DANS LES COMPOSITES DE TYPE : Co-Cr-Ni-W-C

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-511

S. Lebaili, A. Sellidj.

USTHB , Fac de Génie Mécanique et Procédés BP 32 El Alia 16111 Bab Ezzouar
- Alger (Algérie).

Les alliages complexes Co-Cr-Ni-W-C de type composites sont utilisés en dépôts massifs sur des aciers pour combattre l'usure agressive et la corrosion à des températures élevées. Le matériau est caractérisé par une microstructure constituée majoritairement de la solution solide (γ) primaire de forme dendritique et des carbures eutectiques γ - M_7C_3 et γ - ηM_6C .

Nous nous sommes intéressés à l'évolution microstructurale des carbures sous cyclage thermique proche des conditions d'un mode de leur fonctionnement ; déposés sur la surface active de soupapes mécaniques. Les techniques expérimentales utilisées sont : l'élaboration d'alliages, la solidification contrôlée par ATD, le dépôt oxyacétylénique, les traitements thermiques cycliques et la caractérisation physicochimique (MEB-EDS, Microsonde Castaing, MET-EELS) et mécanique (Profils de microduretés à chaud et à l'ambiante).

A partir de 12 cycles de traitement à 700°C, la décomposition du carbure eutectique ηM_6C débute et se poursuit en continu selon la réaction :



Le carbure M_7C_3 présente deux comportements en fonction de la température du traitement. Il reste stable durant les vieillissements cycliques inférieurs à 800°C. A partir de cette température, il commence sa décomposition en donnant des carbures instables, moins riches

en carbone, selon les réactions : $M_7C_3 \rightarrow M_6C + Me \rightarrow M_{12}C + Me \rightarrow M_xC + Me$.

Une augmentation de la dureté de l'alliage de 450 à 515 Hv200 au cours des vieillissements jusqu'à 700°C a été constatée. Les températures seuil et les étapes successives des transformations sont déterminées.

CI-16-576

Ablation de composites sous l'impact de gouttes d'alumine générées par torche à plasma.

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CI-16-576

P. Fuzet ¹, S. Goutier ¹, P. Aubrun ², E. Mariage ², F. Plazanet ², Y. Talamoni ², N. Cesco ³, P. Supie ³.

¹SPCTS - Limoges (France), ²herakles - Le Haillan (France), ³CNES - Paris (France).

La protection thermique des tuyères utilisées dans les moteurs à propergol solide, est en partie assurée par des matériaux composites thermo-ablatifs de type carbone/phénolique. L'ablation thermo-chimique de ces matériaux absorbe l'énergie thermique issue des gaz de combustion et isole thermiquement les pièces à protéger. Certains propergols, tel que ceux utilisés dans les boosters d'Ariane V, sont chargés en particules d'aluminium afin d'augmenter le rendement des moteurs. La combustion des particules d'aluminium produit des gouttes d'alumine dont la majeure partie impacte les tuyères. Ces impacts contraignent mécaniquement et chimiquement la surface des composites thermo-ablatifs ; ils provoquent une ablation additionnelle et altèrent les propriétés d'isolation du matériau.

Un banc de test expérimental a été développé au SPCTS, afin d'étudier et quantifier les phénomènes d'ablation mis en jeu par les impacts de gouttes d'alumine.

Ce banc est composé de deux torches à plasma d'arc disposées dans une enceinte refroidie. Elles permettent d'accélérer et de fondre des particules d'alumine en moins d'une milliseconde. La récession de la surface des matériaux testés est mesurée in-situ grâce à un système de régulation de la position de la surface du matériau. La température de la surface (>2000°C) est mesurée par pyrométrie et la vitesse et la température des particules sont estimées par un système d'imagerie couplé à un pyromètre bicolore rapide.

Ce test d'ablation à hautes températures permet :

- D'étudier l'influence de la structure des matériaux composites sur leur résistance à l'ablation sous impact d'alumine.
- D'estimer la vitesse d'ablation et le comportement thermique des matériaux testés.

Ce travail est cofinancé par le CNES (Centre National d'Etudes Spatiales) et Herakles (Safran).

AF-16-578

Endommagement sous irradiation électronique des phases silicatées du ciment anhydre

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-578

M.N. De Noirfontaine ¹, F. Dunstetter ², D. Gorse-Pomonti ¹, M. Courtial ³, M. Signes-Frehel ², G. Wang ⁴.

¹Laboratoire des Solides Irradiés, CNRS-Ecole Polytechnique - Palaiseau (France), ²Laboratoire des Solides Irradiés, CEA-Ecole Polytechnique - Palaiseau (France), ³Université d'Artois - Béthune (France), ⁴Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, Université Paris-Diderot - Paris (France).

Les bétons modernes à ultra-hautes performances (BUHP), à base de ciment Portland, offrent des propriétés remarquables dues à la faible teneur en eau du matériau comparée aux bétons ordinaires : résistances mécaniques élevées, très faible perméabilité et faible teneur en hydrogène réduisant ainsi les effets de radiolyse. L'optimisation de la composition de ces bétons pour des applications dans le domaine du génie civil et nucléaire se poursuit. Pour l'instant, très peu d'études ont porté sur les effets d'endommagement de ces matériaux sous irradiation. Ces bétons contiennent encore une large fraction de ciment anhydre qui, du fait de son très fort module d'Young, contribue à l'amélioration des propriétés mécaniques. Les deux phases majoritaires du ciment anhydre sont des orthosilicates (ions SiO_4^{4-} isolés) de calcium Ca_3SiO_5 (C_3S) et Ca_2SiO_4 (C_2S), qui présentent tous deux un polymorphisme complexe en fonction de la température et des impuretés. Nous présentons ici des premiers résultats d'une étude des effets structuraux de l'irradiation électronique sur C_3S de synthèse, ciment anhydre et BUHP.

Deux expériences ont été réalisées. Aux faibles doses, des échantillons industriels de ciment anhydre (C_3S polymorphe monoclinique M3) et de BUHP (polymorphe monoclinique M1 du C_3S et polymorphe monoclinique β du C_2S) ont été placés dans le faisceau de l'accélérateur SIRIUS du LSI (2.5MeV) jusqu'à obtention d'une dose de l'ordre du GGy. Aux plus fortes doses, un échantillon de synthèse du polymorphe monoclinique M3 du C_3S a été placé dans le faisceau d'un microscope électronique à transmission (MET, 200 keV). Pour toutes les expériences, les échantillons ont été analysés avant irradiation par diffraction des rayons X. Pour l'expérience sur SIRIUS,

l'évolution structurale a été analysée après irradiation par diffraction de rayons X. Les échantillons placés dans le microscope ont été observés in situ.

Sur SIRIUS, on n'observe pas d'évolution structurale des orthosilicates dans l'un ou l'autre des échantillons. On observe seulement des effets thermiques sur les phases hydratées (gypse, ettringite, portlandite). Au MET, où le débit de dose est nettement plus important, on observe de façon reproductible une décomposition des orthosilicates en nano-cristaux de chaux CaO, effet également observé dans l'olivine ; on n'observe aucun composé cristallin à base de silicium : ceux-ci sont probablement sous forme amorphe dans une phase dont la nature reste à identifier.

AF-16-610

Influence des gaz de fission sur l'état mécanique du combustible nucléaire irradié

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-610

C. Cagna¹, **I. Zacharie-Aubrun**¹, **P. Bienvenu**¹, **L. Barrallier**², **B. Michel**¹.

¹CEA, DEN, Département d'Etudes des Combustibles - Saint-Paul-Lez-Durance (France), ²Arts et Métiers ParisTech, MécaSurf Laboratory - Aix-En-Provence (France).

Lors de leur fonctionnement en Réacteurs à Eau Pressurisée, les combustibles oxydes sont soumis à différentes sollicitations, mécaniques et thermiques principalement, qui couplées aux effets de l'irradiation modifient leur comportement. Certains des produits de fission créés sont gazeux (Xe, Kr) et forment des bulles réparties de façon hétérogène au sein des pastilles de combustible. La pression interne des bulles est élevée. Elle peut atteindre des valeurs supérieures au GPa pour les bulles inférieures à 10 nm [1] et soumet le combustible à des contraintes internes qui engendrent des déformations au voisinage des bulles.

Dans le cadre d'une thèse menée en collaboration entre le CEA, EDF, AREVA et l'ENSAM ParisTech, des travaux de recherche ont été engagés pour développer des méthodes qui permettent d'étudier la relation entre le champ de déformation mesuré et la valeur de pression des bulles à l'origine de cette déformation.

Un premier volet consiste à développer, sur matériaux modèles, une méthodologie de mesure par EBSD, Electron BackScatter Diffraction, du champ de déformation autour d'une bulle. Les diagrammes de diffraction sont analysés par un traitement d'images (cross-correlation) pour obtenir les tenseurs de déformations élastiques et de rotations [2]. Les matériaux modèles, possédant des bulles pressurisées dont la pression est estimée, sont des céramiques d'UO₂ implantées en gaz (Xe, He) et des céramiques telles que CeO₂ obtenues par frittage sous pression d'argon en Compression Isostatique à Chaud.

Le second volet est la mesure de la pression interne des bulles dans le combustible irradié, par une méthode en développement et basée sur le couplage de trois

techniques [3]. Le SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry, détermine la quantité de xénon dans la matrice et les bulles. L'EPMA, Electron Probe Micro Analyser, étalonne le SIMS. Le MEB, Microscope Electronique à Balayage, donne accès à la géométrie des bulles. Ce travail est effectué sur un combustible d'UO₂ irradié possédant des bulles pressurisées de différentes tailles et de différents niveaux de pression.

Ces données expérimentales apporteront de nouveaux points de validation pour les modèles prédictifs du comportement du combustible en irradiation de base et en situation accidentelle.

[1] K. Nogita, K. Une, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 141, 481-486, 1998

[2] A. Wilkinson, Ultramicroscopy, 62, 237-247, 1996

[3] J. Lamontagne et al., Microchimica Acta, 155, 183–187, 2006

CM-16-634

Etude microstructurale de l'UO₂ implanté aux ions

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-634

C. Onofri ¹, C. Sabathier-Devals ¹, H. Palanchar ¹, G. Carlot ¹, S. Miro ², Y. Serruys ², E. Bordas ², M. Legros ³.

¹CEA/DEN/DEC - St Paul Lez Durance (France), ²CEA/DEN/SRMP - Gif-Sur-Yvette (France), ³CEMES/CNRS - Toulouse (France).

Afin de modéliser le combustible en condition normale d'utilisation en réacteur, il est essentiel de décorréliser les phénomènes qui ont lieu en son sein sous irradiation. En effet, des mécanismes complexes et concomitants de diffusion, précipitation, température et relâchement des produits de fission (Kr, Xe...) sont mis en jeu. Pour identifier ces différents mécanismes, une étude à effets séparés a été mise en œuvre au laboratoire.

Pour simuler l'effet de l'irradiation dans l'UO₂, des implantations/ irradiations aux ions ont été réalisées sur la plateforme JANNuS Saclay sur du combustible appauvri vierge. Ces irradiations ont été effectuées en température à 600°C pour une fluence de $5 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻² avec un faisceau d'ions krypton d'énergies 4 et 27 MeV.

Des caractérisations DRX et MET de ces échantillons seront présentées et comparées avec des irradiations réalisées à température ambiante avec des ions Kr 4 MeV à $5 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻² et suivies d'un recuit thermique à 600°C pendant 12h. Ces études montreront l'effet des différents paramètres, température, énergie, sur l'évolution de la microstructure du matériau (micro-distorsion par Williamson Hall, déformation et boucles de dislocations).

CM-16-668

Modélisation 2D de la durée de vie d'un CMC à matrice auto-cicatrisante

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-668

G. Perrot ¹, G. Couégnat ², M. Ricchiuto ³, G.L. Vignoles ⁴.

¹LCTS/INRIA - Pessac (France), ²LCTS - Talence (France), ³INRIA - Talence (France), ⁴LCTS - Pessac (France).

Les matériaux composites à matrice auto-cicatrisante sont constitués d'un arrangement de fibres de SiC protégées par une interphase de pyc et d'une matrice composée de différentes couches de SiC et de BxC, les couches borées produisant un oxyde liquide au dessus de 450°C qui va ralentir l'oxydation des fibres en créant un bouchon dans les fissures. La modélisation présentée montre la cicatrisation d'une fissure dans un fil et son comportement au cours du temps. Dans un premier temps, le fil est soumis à une traction dans la direction des fibres, modélisé par un code d'analyse élastique 3D par éléments finis (EF). Lorsqu'une fissure apparaît, sa hauteur est calculée et un modèle 2D de la fissure calcule la croissance d'oxyde par une méthode EF, ainsi que la diffusion d'oxygène, afin de permettre la visualisation de l'effet de barrière lorsque la fissure est bouchée. Le modèle calcule également la hauteur de pyrocarbone consommée, la quantité d'oxyde formée et son étalement dans la fissure. Grâce au calcul de la quantité d'oxygène atteignant les fibres au cours du temps, il est possible de calculer leurs baisses de propriétés mécaniques, utilisées pour calculer la probabilité de rupture des fibres à l'aide d'une loi de Weibull. Ces ruptures entraînent une augmentation locale de la hauteur de fissure et permet ainsi la reprise de l'oxydation. Les résultats obtenus sont comparés aux modèles 0D [1] et 1D [2] existants. Enfin les intérêts d'une modélisation 2D de la cicatrisation sont présentés.

Références

- [1] C. Cluzel, E. Baranger, P. Ladevèze, A. Mouret, Mechanical behaviour and lifetime modelling of self-healing ceramic-matrix composites subjected to thermomechanical loading in air, *Composites: Part A* 40 (2009) 976–984
- [2] F. Rebillat, Original 1D oxidation modeling of composites with complex architectures, *Procs. HTCMC* 5, pp. 315-320 (2004)

CM-16-697

Etude du comportement endommageable de composites thermoplastiques en dynamique rapide

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-697

Z. Jendli ¹, J.C. Walrick ¹, J. Fitoussi ².

¹CERIE-Pôle Mécanique, ESTACA - Laval (France), ²PIMM, ENSAM - Paris (France).

L'étude concerne l'application d'une démarche expérimentale optimisée et dédiée à la caractérisation macroscopique du comportement mécanique dynamique de matériaux composites thermoplastiques à renfort continu. L'objectif est de rendre compte de l'effet de la vitesse de sollicitation sur la réponse du matériau tout en s'affranchissant des perturbations de mesures dans l'éprouvette inhérentes à ce type de test. La méthodologie est appliquée lors d'essais de traction simple jusqu'à la rupture de l'éprouvette, pour une gamme de vitesse de déformation allant du quasi-statique jusqu'à 200 s⁻¹, sur un composite stratifié tissé sergé. Le matériau est composé d'une matrice PA66 renforcée de fibres de carbone tissées selon deux configurations 0° / 90° et ± 45°. Les plaques sont constituées de 10 plis présentant un taux volumique de renfort moyen de 48%. Ces matériaux sont destinés à des applications automobiles pour des fonctions très structurelles telles que les éléments du châssis.

Les résultats obtenus sur le composite, suivant les directions principales des renforts, à 0° et 90°, confirment un effet relativement faible de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique marqué par une évolution de la déformation et la contrainte à rupture. Les essais réalisés suivant l'orientation à ± 45°, montrent une évolution très marquée sur les niveaux de contrainte seuil et de rupture. Les effets visqueux liés au comportement de la matrice et à l'endommagement restent relativement limités lorsque les essais sont réalisés dans la direction des fibres. Par contre, dans le cas d'un cisaillement dans le plan du pli, l'effet de vitesse influe sur les seuils et les cinétiques d'endommagement et apparaît ainsi comme le phénomène prépondérant. Les analyses réalisées à différentes échelles mettent en évidence les phénomènes à l'origine de l'influence de la vitesse de sollicitation sur le comportement mécanique de ce matériau. En l'occurrence, il s'agit de :

- 1- Comportement viscoplastique visco-endommageable de la matrice thermoplastique,
- 2- Visco-endommagement de l'interface fibre-matrice,
- 3- Développement de zones micro-ductiles aux abords des interfaces fibre-matrice plus ou moins développées en fonction de la vitesse du chargement.

La principale perspective étant d'établir une quantification de l'influence de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique et l'intégrer dans les lois matériaux composites comprises dans les codes de dimensionnement Eléments Finis.

CM-16-727

Prévision de la durée de vie de composites à matrice céramique sollicités en fatigue

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-727

N. Godin, M. R'mili, P. Reynaud, G. Fantozzi.

INSA de Lyon MATEIS - Villeurbanne (France).

La durabilité et la fiabilité sont deux facteurs clés dont la maîtrise est essentielle en vue de l'utilisation des composites à matrice céramique (CMC) pour des applications aéronautiques. Il est nécessaire pour cela de pouvoir estimer la durée de vie des structures en service. Cela requiert de quantifier l'endommagement mais aussi d'identifier les différents mécanismes qui en sont à l'origine et d'établir leur chronologie. L'Emission Acoustique (EA) est une technique qui permet de répondre à cette problématique. En effet, les mécanismes d'endommagement s'accompagnent de libération d'énergie sous forme d'ondes élastiques transitoires. Des essais de fatigue statique ou cyclique ont été réalisés à 450°C et 500°C sur des composites SiCf / [Si-B-C].

Une première méthode consiste à expliciter l'évolution de l'activité acoustique. Elle vise à détecter une augmentation significative d'activité en termes d'énergie libérée. Le coefficient d'émission RAE a été défini. Il représente l'incrément d'énergie libérée pendant un incrément de temps fixé. Le tracé de l'évolution du coefficient RAE montre un minimum indiquant le début de la phase d'endommagement menant à la rupture autour de 60% de la durée de vie, et ce avec une très bonne reproductibilité indépendamment des conditions de température et de niveau de contrainte appliquée.

De plus, une méthode permettant d'estimer les effets d'atténuation liés à la croissance de l'endommagement a été développée. Elle conduit à évaluer un coefficient d'atténuation B à partir de l'énergie des sources d'EA générées par le matériau. Le coefficient d'atténuation B croît de manière significative durant la première moitié des essais puis atteint un plateau autour de 50% du temps à rupture. L'évolution caractéristique du coefficient d'atténuation B permet également d'envisager la détection d'un plateau sur la courbe comme indicateur pour l'évaluation de la durée de vie restante. L'évolution de B met en évidence un point

caractéristique se situant à environ 50% du temps à rupture. Jusqu'à ce point critique, les fissures matricielles s'ouvrent, induisant un flux d'oxygène de plus en plus important au sein du composite. Au-delà de 50% du temps à rupture, le comportement mécanique est contrôlé par les fibres. Au-delà de ce temps caractéristique, l'énergie libérée peut être modélisée avec des lois de types puissance afin de prévoir la durée de vie.

CM-16-734

Ablation de composites C/C : Influence de l'écoulement du fluide environnant sur la morphologie et la récession de surface

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-734

C. Levet ¹, M. Besnier ¹, L. Duquesne ¹, G. Perrot ¹, J. Mathiaud ², J.F. Epherre ², G.L. Vignoles ¹.

¹LCTS, Université de Bordeaux - Pessac (France), ²CEA/DAM, CESTA - Le Barp (France).

Du fait de leur extraordinaire résistance à l'ablation dans des environnements extrêmes, les composites C/C sont fréquemment employés comme matériaux de protection thermique. Leur utilisation couvre divers domaines : la rentrée atmosphérique, les cols de tuyère (propulsion spatiale) et la première paroi des Tokamak. La compréhension de l'évolution de la rugosité et de son impact sur la réactivité est un point crucial pour le design des composites C/C ablatifs. L'approche présentée se focalise sur le matériau. La rugosité est provoquée à la fois par la structure du matériau et par la compétition entre le transfert d'espèces chimiques dans la phase fluide et la réaction à la surface du matériau. Un modèle multi-échelle basé sur ces principes a été développé. Il permet de reproduire numériquement avec succès les morphologies observées et de donner des lois de réactivité effective du composite en fonctions des réactivités de ses composantes élémentaires.

On propose de discuter du rôle de l'écoulement fluide au-dessus de la surface. Un couplage numérique entre code d'écoulement et code de récession de surface a été effectué ; des exemples numériques seront montrés et discutés.

CM-16-786

Modélisation multi-échelle basée images de la dilatation thermique des composites carbone/carbone

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-786

M. Charron ¹, O. Caty ¹, G. Couegnat ¹, A. Gillard ¹, P. Engerand ², A. Dekeyrel ³, B. Reignier ², G.L. Vignoles ¹.

¹Université Bordeaux, Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS) - Pessac (France), ²Herakles-Safran, LCTS - Pessac (France), ³Herakles-Safran - Le Haillan (France).

L'une des principales propriétés des composites C/C 2.5D utilisés pour les tuyères de fusées est le coefficient d'expansion thermique (CET). Ce coefficient est difficile à estimer par une approche dite de « matériau virtuel » ou par la théorie classique des stratifiés pour des structures très complexes de renforcements fibreux – ici, des tissus aiguilletés. Nous présentons une modélisation basée sur le traitement d'images à plusieurs échelles utilisant des micrographies en lumière polarisée à 40 nm/pixel et des tomographies aux rayons X à différentes résolutions (1 à 5 $\mu\text{m}/\text{voxel}$). Les propriétés locales des fibres et de la matrice sont mesurées ou obtenues dans la littérature. A l'échelle locale (~ 100 nm), la modélisation se base sur des micrographies 2D transverses du matériau afin de calculer les propriétés thermomécaniques locales, relatives aux quantités observables (principalement des fractions volumiques de fibres et de matrice). A l'échelle intermédiaire (~ 1 μm) et plus, l'orientation des faisceaux de fibres est détectée localement dans la tomographie complète. Ensuite les propriétés tensorielles locales (CET et rigidité) sont affectées voxel par voxel, en utilisant les orientations, les densités relatives (calculées à partir des niveaux de gris) ainsi que les données mécaniques calculées à l'échelle précédente. Une solution numérique par éléments finis du problème thermoélastique est ensuite réalisée suivant une approche voxelisée. Des résultats préliminaires et quelques validations seront présentés et discutés durant l'exposé.

CM-16-813

Caractérisation thermomécanique de tubes de SiC monolithiques élaborés par CVD

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-813

P. Drieux ¹, T. Calais ¹, S. Jacques ¹, G. Chollon ¹, S. Jouannigot ¹, G. Couégnat ¹, P. David ².

¹CNRS - Université de Bordeaux - LCTS - Pessac (France), ²CEA - Centre Le Ripault - Monts (France).

Les composites SiC/SiC possèdent un très bon comportement mécanique à chaud et sous irradiation neutronique. Cependant en raison de leur porosité, ils ne peuvent pas être envisagés seuls comme gaines de combustible pour les futurs réacteurs nucléaires. Une couche supplémentaire en SiC monolithique résistante et étanche aux gaz pourrait être un bon complément au composite pour jouer le rôle de barrière capable de contenir les produits de fission.

Des revêtements tubulaires de 8 mm de diamètre et quelques centaines de micromètres d'épaisseur ont été produits par dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique à partir d'un mélange $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2/\text{H}_2$. Le procédé permet de réaliser au défilé des tubes de SiC de plusieurs dizaines de centimètres de long et libres de leur substrat.

Pour évaluer les propriétés thermomécaniques des tubes, des éprouvettes de type C-ring ont été découpées et ont été soumises, en complément d'essais de nanoindentation, à des tests de compression à température ambiante (Figure) et à haute température. Les éprouvettes présentent un comportement singulier lié à leur structure bicouche due au dépôt réalisé au défilé. La juxtaposition de ces deux couches concentriques de compositions et de coefficients de dilatation thermique différents génère notamment des contraintes résiduelles importantes lors du refroidissement après dépôt. Un calcul par éléments finis montre que la distribution des contraintes résiduelles après découpe des éprouvettes est à l'origine d'un effet bilame. Lors des essais en température, la relaxation de ces contraintes résiduelles, par des effets thermoélastiques et éventuellement visqueux, entre en concurrence avec les phénomènes de fluage au-delà de 1100°C.

CM-16-866

Influence des transformations de phase de la zirconie sur le comportement thermomécanique de réfractaires électrofondus à haute teneur en zirconie

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-866

F. Gouraud, R. Guinebretière, M. Huger, T. Chotard.

SPCTS UMR CNRS 7315 - Limoges (France).

L'évolution perpétuelle des applications verrières implique le développement de nouveaux réfractaires électrofondus à haute teneur en zirconie. Dans ce contexte, de nouvelles compositions sont étudiées dans le programme ANR ASZTech. Ces réfractaires élaborés de façon similaire aux procédés de fonderie présentent une microstructure peu commune pour une céramique, des dendrites de zirconie au sein d'une phase vitreuse.

L'objectif de cette étude vise à comprendre les effets mécaniques induits par la transformation de phase de la zirconie lors de l'étape critique de refroidissement des blocs mais aussi lors de leur mise en température de fonctionnement.

L'étude des propriétés mécaniques à haute température repose sur la caractérisation des propriétés d'élasticité par échographie ultrasonore couplée à de l'émission acoustique afin d'identifier l'endommagement induit par la transformation de la zirconie ainsi que par les différentiels de dilatation thermique entre les phases. Les lois de comportement contrainte=f(déformations) ont été établies afin de déterminer la transition fragile ductile de ces matériaux à haute température. La compréhension des relations entre le comportement thermomécanique et la microstructure nécessite des analyses de l'échelle locale à l'échelle globale. Des observations microstructurales par microscopie électronique à balayage et la diffraction d'électrons rétrodiffusés complètent les essais mécaniques.

CM-16-878

Synthèse réactive de composites à matrice Al et renfort particulaire TiC de dimension nanométriques

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-878

N. Samer ¹, J. Andrieux ¹, B. Gardiola ¹, L. Chaffron ², S. Gourdet ³, N. Karnatak ⁴, O. Martin ⁴, O. Dezellus ¹.

¹Université Lyon 1 - Lyon (France), ²CEA-Saclay - Gif Sur Yvette (France),

³EADS France, IW - Suresnes (France), ⁴MECACHROME - Amboise (France).

Contexte

En raison de leurs propriétés spécifiques élevées, les composites à matrice métallique représentent toujours des matériaux d'intérêt pour des applications de haute technologie et notamment dans les domaines aéronautique et aérospatiale où l'allègement est une problématique centrale. Pour de telles applications, les matrices métalliques les plus classiques sont les alliages légers à base de Al, Mg ou Ti tandis que les renforts sont bien souvent des carbures tels que SiC.

Les deux voies de synthèse les plus courantes pour les CMM à matrice Al sont la métallurgie des poudres et la voie liquide. Dans les deux cas, l'une des principales difficultés rencontrées est associée à la formation de cluster lorsque le taux de renfort augmente, induisant une fragilité croissante du composite. Des voies de synthèse originales telles que la synthèse réactive, conduisant à la formation in-situ du renfort peuvent être envisagées pour contre-venir à ces difficultés.

Expérimental

Dans cette étude, un composite à matrice Al et renfort TiC est produit par une voie de métallurgie des poudres classiques à partir d'un mélange Al_3Ti+C . La voie de synthèse inclut cependant une étape réactive de type flash à 1000°C au cours de laquelle la matrice Al et les renforts TiC nanométriques sont formés.

Les propriétés obtenues pour un composite Al-22vol.%TiC obtenu par cette voie de synthèse sont prometteuses avec notamment un allongement à rupture de 6% et une énergie à rupture élevée qui sont confirmés par un faciès de rupture plutôt ductile. Au

regard du taux de renfort élevé, ces résultats sont remarquables lorsqu'ils sont comparés à la littérature existante.

Discussion

La caractérisation du matériau révèle que l'excellent compromis obtenu entre les propriétés de résistance et d'endommagement résulte de la microstructure particulière obtenue à la suite de la synthèse réactive. Malgré le taux de renfort élevé, les particules de renfort de TiC sont nanométriques (taille moyenne de 80nm) et ne forment jamais de cluster, la matrice Al restant percolante. Par ailleurs, la synthèse réactive permet de s'affranchir des films d'oxydes et d'assurer ainsi une interface de bonne qualité. La combinaison de ces caractéristiques explique les bonnes propriétés et justifie l'intérêt d'étudier la synthèse réactive pour d'autres composites comme les composites à matrice Al et renfort B₄C.

CM-16-924

Comportement de réservoirs composites sous pression à des impacts hypervéloces

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-924

P.L. Hereil, J. Mespoulet, F. Plassard.

THIOT INGENIERIE - Puybrun (France).

Dans le contexte de la réduction des risques liés aux impacts de débris spatiaux et de micrométéorites sur les satellites et les engins spatiaux, cet article présente la vulnérabilité de réservoir sous pression à l'impact de projectiles hypervéloces.

Les vitesses d'impact sont de 4,4 km/s et les projectiles des billes en aluminium de 8 mm de diamètre.. Les réservoirs testés sont composés d'un liner métallique en aluminium et de quatre couches de matériaux composites avec différents types d'enroulement. Le premier et le troisième sont des enroulements circonférentiels de fibres de carbone. Le second et le quatrième sont des enroulements croisés (-45/+45) respectivement de fibres de carbone et de fibre de silice.

Les essais d'impact réalisés sur des réservoirs non pressurisés et pressurisés mettent en évidence l'effet de la pression de gaz sur le ralentissement du nuage de débris générés par l'impact. Les clichés RX montrent la forme de l'onde de choc dans le gaz qui précède le nuage de débris et les mesures de vitesse particulaire donnent des informations essentielles sur la propagation des ondes de compression et de détente ainsi que celle des débris générés par l'impact.

D'un point de vue comportement de matériaux, il est montré que la rupture de la précontrainte exercée par les fibres circonférentielles conduit à la rupture du liner en aluminium. L'endommagement des fibres en composite et les ruptures du liner en aluminium sont d'autant plus importantes que la pression du réservoir est élevée.

La simulation numérique de cette configuration a été réalisée au moyen du logiciel de calcul LSDYNA avec un couplage de solveurs. Les propriétés standards des matériaux (aluminium et composites) ont conduit à une première restitution des principaux phénomènes physiques et à une première estimation des seuils acceptables d'endommagement et de rupture de ces matériaux.

CM-16-934

Modélisation 2D et 3D de l'endommagement induit lors du processus de formation de copeaux en usinage des matériaux composites à matrice polymère et fibres longues de carbone

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-934

S. Zenia, L. Ben Ayed, M. Nouari, A. Delamézière.

LEMETA - Saint-Dié-Des-Vosges (France).

L'usinage des matériaux composites à matrice polymère et à fibre longue FRP est un procédé très délicat, qui engendre une usure prématurée des outils ainsi qu'un endommagement en subsurface de la pièce. Dans ce travail, un modèle éléments finis a été proposé pour simuler le procédé d'usinage dans le cas des matériaux composites à fibres longues de carbone et matrice polymère (CFRP). Compte tenues des fortes interactions entre le procédé de fabrication et le comportement hétérogène des matériaux composites, une approche mécanique complète a été développée, couplant le comportement elastoplastique, l'endommagement et la chute de rigidité des propriétés mécaniques de chaque élément du composite (fibre, matrice et interface). De plus, la plasticité engendrée par les déformations permanentes dues principalement à la décohésion fibre-matrice et la fissuration de la matrice, ont été prises en compte. Comme première application du modèle proposé, un pli unidirectionnel a été étudié en considérant l'endommagement à l'échelle mésoscopique. L'approche proposée est principalement axée sur la compréhension des fortes interactions entre l'orientation des fibres, le processus d'usinage et les phénomènes physiques qui régissent la formation des copeaux. L'analyse de ces derniers, des efforts de coupe générés et de l'endommagement induit a été faite par le biais de simulations numériques 2D et 3D. La Figure 1 illustre quelques exemples de simulations qui montrent la formation et l'évacuation des copeaux composites. Pour réaliser ces calculs, une subroutine utilisateur VUMAT a été développée pour implémenter le modèle d'endommagement elastoplastique dans le code EF Abaqus/Explicit. Des résultats numériques satisfaisants ont été obtenus dans le cas

de la coupe orthogonale et une bonne corrélation a été trouvée avec les résultats expérimentaux de la littérature.

CM-16-1027

Comportement de composites multicouches à matrice minérale soumis à haute température

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1027

M. Michel, E. Prud'homme, J. Ambroise.

LGCIE-INSA-UCBL - Villeurbanne (France).

Les matériaux coupe-feu actuels se présentent soit sous la forme de mortier à projeter, soit sous la forme de plaques. Dans tous les cas de figure, pour assurer une finition répondant à des critères d'aspect de surface, de résistance aux salissures... il est nécessaire de rapporter un parement.

Les caractéristiques d'un composite multicouches, minéral, qui répondent à la double contrainte esthétique – résistance au feu sont présentées. Après un séjour d'une heure dans un four à une température de 950°C, la matrice qui constitue la peau conserve son intégrité géométrique après refroidissement et a une résistance résiduelle en traction par flexion de 2.3 MPa (cf. fig. 1). Pour caractériser le pouvoir isolant des composites, ils sont soumis à une montée en température suivant la courbe ISO 834 (cf. fig. 2). L'isolation thermique est définie comme le temps au bout duquel la température mesurée sur la face froide atteint 140°C en moyenne ou 180°C en un point. L'isolation thermique est modulable en fonction des charges utilisées, de la constitution et de l'épaisseur des multicouches.

CM-16-1043

Caractérisations in situ par diffusion Raman des nanotubes de carbone multi-parois en condition plasma

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1043

M.R. Ammar ¹, A. Canizares ¹, T. Labbaye ², M. Gaillard ², E. Kovacevic ², N. Raimboux ¹, P. Simon ¹, G. Guimbretiere ¹, C. Boulmer-Leborgne ².

¹CNRS, CEMHTI UPR3079, Univ. Orléans, F-45071 - Orléans (France), ²GREMI, Université-CNRS, BP6744, 45067 - Orléans (France).

Aujourd'hui, la spectroscopie Raman est devenue la technique de choix pour caractériser les matériaux carbonés en raison de sa grande sensibilité aux différentes structures sp². Parmi ces structures, les nanotubes de carbone continuent à susciter un énorme intérêt dans le monde de la recherche, autant fondamentale qu'appliquée car ils possèdent des propriétés qui les rendent uniques dans un large domaine d'applications.

La caractérisation in situ lors des phases de croissance et/ou de fonctionnalisation représente un défi technologique large dans un milieu extrême (plasma et température comme conditions de croissance et distance d'analyse relativement importante). La spectroscopie de diffusion Raman, grâce à sa haute sensibilité, permet d'offrir une performance de pointe, par la mise en œuvre d'une sonde déportée au moyen de fibre optique. En outre, cette caractérisation in situ doit être à la fois rapide et quantitative en raison du processus rapide de croissance et/ou de fonctionnalisation. Dans cette présentation, nous allons exposer les différentes étapes qui consiste à suivre in situ la croissance des nanotubes de carbone par CVD assistée par plasma (PECVD) avec un focus particulier sur l'influence de la température de la croissance, la nature du substrat et du catalyseur sur la cinétique et la structure des nanostructures obtenues.

CM-16-1067

Influence de la colémanite sur le comportement au feu de composites EVA/hydroxydes métalliques

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1067

A. Viretto, F. Cavodeau, B. Otazaghine, R. Sonnier, G. Le Saout, J.M. Lopez-Cuesta.

C2MA, Ecole des Mines d'Alès - Alès (France).

Les matériaux polymères ont pris une place considérable dans notre quotidien, du fait de leurs nombreux avantages : un coût matière abordable, une facilité de mise en œuvre et une large gamme de propriétés (mécaniques, chimiques, électriques et thermiques). Cependant, le caractère inflammable de ces matériaux reste un frein à leur utilisation dans certains domaines (bâtiment, transport, ameublement, équipements E&E...). Pour cette raison, des efforts considérables en R&D ont été menés afin d'améliorer la résistance au feu de ces matériaux, notamment grâce à l'utilisation de retardateurs de flamme (RF). Ces RF ont la faculté d'influencer à différents niveaux le processus de dégradation. Les charges minérales hydratées (ATH, MDH) sont très largement utilisées pour l'ignifugation des composés thermoplastiques, et ce notamment dans le domaine de la câblerie, où elles sont incorporées à des taux très élevés (jusqu'à 65%) [1]. Ces charges agissent comme RF et suppresseur de fumée grâce à leur décomposition endothermique à haute température (TATH=180-200°C et TMDH=300-330°C). La colémanite est un borate de calcium hydraté qui se déshydrate également à haute température (T=350°C) [2]. Cette charge minérale peut également réduire l'inflammabilité du matériau par fusion et formation d'une couche barrière à l'oxygène à la surface de l'échantillon [3]. L'étude présentée ici, a permis de montrer que lors d'essais au cône calorimètre, la substitution d'une fraction d'ATH par de la Colémanite (10%) permet d'améliorer significativement le comportement au feu de l'EVA (diminution du pHRR, effet barrière plus efficace...) comme le montre la Figure 1.

[1]: T. R. Hull et al. Polym. Degrad. Stab.

[2]: I. Waclawska et al. Thermo. Acta, 126 (1988), 307-318

[3]: U. Atikler et al. Polym. Degrad. Stab., 91 (2006), 1563-1570

CI-16-1100

Matériaux céramiques pour les procédés innovants de valorisation des déchets par la voie thermo-chimique (keynote)

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CI-16-1100

J. Poirier ¹, G. Thévenin ², R. Boigelot ², T. Richard ².

¹CEMHTI et univ Orleans - Orléans (France), ²CEMHTI - Orléans (France).

A l'heure où le monde moderne devient de plus en plus attentif aux enjeux énergétiques et environnementaux, la valorisation matière/énergie des déchets par la voie thermo-chimique est devenue un enjeu crucial.

Les procédés industriels de transformation de ces déchets à haute température provoquent des changements de phases et d'états de la matière, généralement accompagnés d'émanations de gaz et de particules volatiles, qui évoluent en quantité et en composition au cours de la réaction. La complexité des transformations augmente avec la diversité des espèces présentes dans les réactions. Ces procédés tels que : la gazéification, la vitrification, l'incinération imposent des températures élevées pour garantir une efficacité suffisante. Dans toutes ces technologies innovantes, les matériaux céramiques constituant les revêtements intérieurs des réacteurs constituent un élément clé des procédés. L'association « méthodes expérimentales et outils thermodynamiques » permettent d'aborder ces problématiques matériaux avec un regard nouveau et de donner naissance à des approches en rupture. Des exemples pratiques illustreront cette démarche.

CM-16-1102

Composite à matrice métallique Titane renforcée par des particules de TiC: étude de la cinétique de mise à l'équilibre lors de la synthèse.

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1102

J. Andrieux ¹, J. Roger ², B. Gardiola ¹, N. Peillon ³, S. Saunier ³, C. Desrayaud ³, O. Martin ⁴, N. Karnatak ⁴, S. Gourdet ⁵, J.C. Viala ¹, O. Dezellus ¹.

¹Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) UMR CNRS n°5615 - Villeurbanne (France), ²Université de Bordeaux, CNRS, Laboratoire des Composites ThermoStructuraux UMR 5801 - Pessac (France), ³Laboratoire Claude Goux, UMR CNRS 5146, Ecole des Mines - St-Etienne (France), ⁴Mecachrome - Vibraye (France), ⁵EADS France, EADS Innovation Works - Suresnes (France).

Les composites à matrice titane renforcée par des particules de TiC (CMM-Ti/TiC) sont étudiés en vue d'applications de haute technologie comme dans l'aéronautique et l'aérospatiale, d'une part pour leur légèreté et leur tenue en température, mais aussi pour leur comportement en fatigue-fretting. La synthèse d'un CMM-Ti/TiC par métallurgie des poudres se base sur du Titane pur et du TiC stœchiométrique [1]. Après broyage mécanique, une étape haute température permet le frittage des poudres et l'obtention d'un massif de CMM-Ti/TiC. Cependant, lors de cette étape, la composition du carbure évolue pour aboutir, à l'équilibre thermodynamique, à un TiC sous-stœchiométrique suivant la réaction 1 :



Le but principal de ce travail est d'étudier la cinétique de mise à l'équilibre (réaction 1). Des traitements thermiques isothermes à 920°C de compacts de poudre Ti-TiC ont été réalisés pour des durées allant de 1.5 à 20 min. L'évolution des particules de TiC a été caractérisée par ICP-AES, MEB et DRX. En parallèle, la cinétique de la réaction a été étudiée par DRX in-situ en température sur la ligne de lumière ID15B (ESRF, Grenoble). L'évolution du paramètre de maille et de la stœchiométrie de TiC au cours de traitements thermiques a été suivie par affinement Rietveld séquentiel.

L'étude expérimentale montre que la cinétique de la réaction est rapide : un taux d'avancement de 50% est observé après seulement 1.5 min et 75% atteint après 5 min à 920°C. Après réaction, le paramètre de maille de TiC aboutit à 4.316 nm, ce qui est en bon accord avec la stœchiométrie obtenue par affinement rietveld ($\text{TiC}_{0.66}$) et la littérature [2]. De plus, le suivi in-situ en condition anisotherme ($25\text{-}920^\circ\text{C}@10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) a montré que la température de début de réaction est d'environ 400°C. Une évolution continue du paramètre de maille et de la stœchiométrie de TiC jusqu'à TiC_y a aussi été observée. Ces résultats expérimentaux sont confrontés à des simulations thermocinétiques réalisées à l'aide des logiciels ThermoCalc et DICTRA.

La mise en évidence d'une cinétique de réaction élevée et l'évolution des particules de TiC seront discutées du point de vue de la mise en œuvre de CMM-Ti/TiC.

[1] G. Liu, D. Zhu and J.K. Shang, *Scr. Metall. Mater.*, 28 (1993) 729.

[2] S. S. Kiparisov, V. K. Narva, and S. Y. Kolupaeva, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 14 (1975) 549.

CM-16-1104

Evolution des propriétés de lubrification des stéarates en température et sous irradiation

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1104

J. Gracia ¹, R. Rambier ¹, F. Audubert ¹, X. Colin ².

¹CEA, DEN, Cadarache - Saint Paul Lez Durance (France), ²Arts et Métiers ParisTech - Paris (France).

Diverses études sont menées en France sur le développement des Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au Sodium (RNR-Na). Le combustible de référence pour les RNR-Na est un oxyde mixte (U,Pu)O₂ obtenu par co-broyage avec une teneur importante en plutonium (jusqu'à 30%) dont la proportion d'isotopes émetteurs alpha, tels que le ²³⁸Pu, sera bien supérieure à celle du combustible MOX actuel. La présence de ces isotopes conduit à une augmentation de l'irradiation alpha et potentiellement de la température des poudres, qui peut nécessiter des adaptations à la mise en forme des pastilles. En effet dans le domaine nucléaire, le pressage met en œuvre l'ajout d'un lubrifiant organique, classiquement le stéarate de zinc, qui possède une température de fusion relativement faible (120°C).

Ce travail de recherche a pour but d'étudier et de quantifier les effets de l'irradiation et de la température sur les propriétés de lubrification du stéarate de zinc, mais également d'autres stéarates à température de fusion supérieure. Des échantillons ont été irradiés en externe par rayonnement gamma. L'irradiation gamma conduit à une irradiation homogène de toute l'épaisseur de l'échantillon et par conséquent, permet la mesure ultérieure des propriétés des poudres irradiées. Les irradiations ont été réalisées à IONISOS (Dagneux) sous air à température ambiante sur des stéarates de zinc, de calcium et de lithium (dose de 500 kGy et 1000 kGy environ), mais aussi du stéarate de magnésium (dose de 500 kGy, 1000 kGy et 4000 kGy environ).

Des tests de compressibilité ont ensuite été réalisés sur des mélanges de poudres d'oxydes, préalablement calcinées pendant 5 h à différentes températures, lubrifiées avec 0,3% en masse de stéarate non irradié et irradié, et l'indice de friction a été déterminé tout au long du cycle de pressage. En parallèle, des caractérisations physico-chimiques ont été menées pour étudier les évolutions morphologiques,

chimiques et/ou structurales des stéarates en fonction de la température et de la dose d'irradiation.

Les principaux résultats de cette étude seront présentés et discutés.

CM-16-1113

Cinétique d'oxydation à haute température d'alliages à base de cobalt, de nickel ou de fer riches en chrome et renforcés par carbures HfC

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1113

E. Conrath, P. Berthod.

Institut Jean Lamour (UMR 7198), Faculté des Sciences et Technologies,
Université de Lorraine, B.P. 70239 - Vandoeuvre-Lès-Nancy (France).

Le hafnium est un élément souvent additionné aux superalliages pour améliorer leur comportement en oxydation à haute température. Les teneurs en Hf restent en général inférieures à 1% massique. Présent en plus grande quantité dans des alliages contenant aussi du carbone, il peut conduire à des carbures HfC susceptibles d'améliorer leurs propriétés mécaniques à chaud [1]. En revanche, il peut être craint que si cet élément actif est trop présent dans la composition chimique, il puisse conduire à une dégradation du comportement en oxydation à haute température.

Dans ce travail, neuf alliages de fonderie contenant des carbures interdendritiques de hafnium ont été testés en oxydation à l'air à 1000, 1100 et 1200°C pendant une cinquantaine d'heures.

Ces alliages sont de type M-25Cr- {0,25 ou 0,50}C - {4 à 7}Hf (% massiques) avec M=Co, Ni ou Fe. Il leur a été additionné des alliages ternaires M-25Cr- {0,25 ou 0,50}C pour comparaison.

Les essais, faits en thermo-balance, ont conduit à des courbes de prise de masse qui ont été analysées en vue d'en extraire les constantes cinétiques d'oxydation K_p (parabolique) et K_v (volatilisation de la chromine) suivant la méthode $\{m \times dm/dt = K_p - K_v \times m\}$. Les échantillons oxydés ont ensuite fait l'objet d'une caractérisation métallographique post-mortem en microscopie électronique à balayage et spectrométrie de dispersion d'énergie.

Les résultats obtenus montrent que ces alliages très riches en hafnium ne sont pas meilleurs que les alliages ternaires correspondants pour les mêmes températures de test. Ce n'est pas ce qui était recherché puisque ces taux de hafnium particulièrement élevés visent à obtenir des carbures renforçant mécaniquement les alliages à haute température. En revanche, certains de ces alliages renforcés par carbures HfC présentent un bon comportement en oxydation à haute température : les alliages à base de Ni [2]. Leur cinétique d'oxydation est meilleure que celle de leurs homologues base Fe (qui sont eux-mêmes supérieurs aux alliages base Co [3]). Ce qui permet de profiter en l'état du renforcement à haute température apporté par ces carbures. Les deux autres familles d'alliages, surtout ceux à base de cobalt, nécessitent d'être enrichis en chrome.

Références :

[1] Patrice Berthod, Journal of Alloys and Compounds, 2009, 481, 746-754.

[2] Elodie Conrath, Patrice Berthod, Oxidation of Metals, 2014, 81, 393-405.

[3] Elodie Conrath, Patrice Berthod, Corrosion Engineering, Science and Technology, 2014, 49(1), 45-54.

AF-16-1118

Comportement en oxydation à haute température d'alliages à base cobalt, nickel ou fer riches en chrome et contenant de très fortes fractions de carbures de tantale

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-1118

L. Corona ¹, K. Duretz ¹, G. Pierson ¹, E. Conrath ², P. Berthod ².

¹Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, B.P. 70239 - Vandoeuvre-Lès-Nancy (France), ²Institut Jean Lamour (UMR 7198), Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, B.P. 70239 - Vandoeuvre-Lès-Nancy (France).

Les matériaux à matrice métalliques fortement durcis par carbures de chrome sont souvent utilisés en tant que revêtements anti-usure. Ils peuvent être potentiellement remplacés par des alliages basés sur les mêmes éléments de base (Co, Ni ou Fe) toujours riches en chrome mais durcis par des carbures de tantale [1-3]. Ces carbures utilisent moins de carbone et permettent de mieux résister à l'oxydation pendant l'échauffement lors de la friction en service. De tels alliages ont été élaborés par fonderie en vue d'en mesurer la dureté mais aussi la cinétique d'oxydation à haute température. Ainsi des essais en four ont été réalisés à des températures s'échelonnant entre 1000 et 1200°C (alliages de type M-30Cr-1C-15Ta avec M=Co, Ni ou Fe). D'autres essais ont eu lieu en thermo-balance sur des alliages de type MM'-30Cr-1C-15Ta (avec M=Co, Ni ou Fe et M' un autre des deux autres métaux) pour mesurer leur cinétique de prise de masse. Les échantillons oxydés ont été examinés post-mortem après préparation métallographique spécifique.

Globalement ces alliages se comportent plutôt bien en oxydation à ces températures pourtant élevées. En effet, les cinétiques de prise de masse sont contenues et les alliages présentent un comportement chromino-formeur.

Références :

[1] Laura Corona, Patrice Berthod, *Materials Science: An Indian Journal*, 2014, 10(4), 152-159.

[2] Laura Corona, Patrice Berthod, *Materials Science: An Indian Journal*, 2014, 10(5), 165-172.

[3] Laura Corona, Patrice Berthod, *Materials Science: An Indian Journal*, 2014, 10(7), 247-256.

CM-16-1136

Effet de la vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation à haute température d'alliages de fonderie à base de cobalt, de nickel ou de fer riches en chrome

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1136

A. Leroy ¹, A. Navet ¹, T. Schweitzer ², L. Aranda ², P. Berthod ², E. Conrath ².

¹Lycée Henri Loritz, 27 rue des jardiniers - Nancy (France), ²Institut Jean Lamour (UMR 7198), Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, B.P. 70239 - Vandoeuvre-Lès-Nancy (France).

Effet de la vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation à haute température d'alliages de fonderie à base de cobalt, de nickel ou de fer riches en chrome

Albert Leroy, Alexandre Navet, Thierry Schweitzer, Lionel Aranda, Patrice Berthod et Elodie Conrath

Institut Jean Lamour (UMR 7198), Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, B.P. 70239, 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

La vapeur d'eau est très souvent présente dans les atmosphères à haute température dans lesquelles sont utilisés des superalliages. Elle participe activement dans les mécanismes d'oxydation des alliages. Notamment en formant des oxyhydroxydes volatils, par exemple de type $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ (gaz) pour les alliages chromino-formeurs qui constituent une famille importante des superalliages. Des phénomènes similaires se rencontrent aussi pour des alliages alumino-formeurs et silico-formeurs. L'influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température des alliages à base de nickel ou à base de fer riches en chrome a déjà fait l'objet de nombreux travaux. L'objet de la présente étude est d'apporter une contribution supplémentaire pour des alliages base nickel et base fer ainsi que de présenter de premiers résultats sur des alliages base cobalt, famille moins étudiée de ce point de vue jusqu'à présent.

Des alliages base nickel (Ni-25 ou 30Cr) et base fer (Fe-30Cr) binaires, et trois alliages base cobalt Co-10Ni-30Cr, Co-10Ni-30Cr-0.5C et Co-10Ni-30Cr-0.5C-7.5Ta (% massiques) ont été élaborés par fonderie et fait l'objet d'oxydation isotherme sur une cinquantaine d'heures à 1000, 1100 et 1200°C, sous air sec et sous air additionné de 59 ou 179mbars H₂O. Les prises de masses ont été analysées par la méthode $\{m \times dm/dt = K_p - K_v \times m\}$.

Dans le cas des alliages à base de nickel il a été trouvé que la présence de vapeur d'eau accélérât la volatilisation de la chromine (K_v plus grande) mais pas vraiment la vitesse d'oxydation (K_p corrigée légèrement plus faible). L'oxyde formé en surface observé au MEB en mode électron secondaires est de structure plus fine et l'oxyde formé essentiellement constitué de chromine alors qu'en air sec l'oxyde NiO peut être présent. Les alliages oxydés sous air humide ont de plus montré une meilleure adhérence de la couche d'oxyde.

Références :

[1] Patrice Berthod, Lionel Aranda, Stéphane Mathieu, Michel Vilasi

Oxidation of Metals (Embiez 2012), 2013, 79, 517-527.

CI-16-1139

Interaction plasma-paroi dans les tokamaks: érosion et dépôt de carbone dans Tore Supra

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CI-16-1139

C. Martin ¹, N. Mellet ¹, B. Pégourié ², G. Giacometti ¹, C. Pardanaud ¹, Y. Addab ¹, P. Roubin ¹.

¹Laboratoire PIIM, Aix-Marseille université, CNRS, UMR 7345 - Marseille (France), ²CEA, IRFM, - Saint Paul-Lez-Durance (France).

Les tokamaks visent à réaliser la fusion contrôlée de noyaux de deutérium et de tritium par le confinement magnétique d'un plasma chaud. L'interaction entre le plasma et les parois a été étudiée en détail pour le tokamak Tore Supra. Au cours des décharges, le plasma interagit fortement avec le limiteur, formé de milliers de tuiles en composite carbone/carbone (flux thermique $\sim 5 \text{ MW/m}^2$, flux de particules $\sim 10^{24} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$). L'érosion de ces tuiles par les flux de particules du plasma mène à la formation de co-dépôts de carbone et de deutérium qu'il est essentiel de limiter.

Nous avons effectué une étude multi-échelle, principalement avec les différents outils de la microscopie électronique, sur des tuiles provenant du limiteur de Tore Supra. Une analyse des co-dépôts a permis de mettre en évidence leur topographie en forme de pointes, orientées dans une même direction quelque soit la position de la tuile sur le limiteur [1]. L'étude de la surface de tuiles appartenant à des zones majoritairement érodées a révélé la présence d'une striation périodique de surface [2]. Ces deux phénomènes ont été mis en relation avec la direction des flux et l'effet de la gaine faiblement magnétisée de Tore Supra a été mis en évidence. L'analyse des dépôts présents dans les interstices entre les tuiles a révélé une physique propre à ces interstices permettant la formation de dépôts en profondeur. Des nanoparticules graphitiques sphériques ont été observées, signe d'une croissance homogène locale en phase plasma [3]. Nous avons développé des méthodes de mesure des volumes de dépôt et des volumes érodés, menant à l'établissement d'un bilan carbone et à l'évaluation de la masse de deutérium piégé, en bon accord avec les mesures in situ réalisées dans Tore Supra [4].

Nous présenterons plus particulièrement les résultats concernant la rugosité des surfaces érodées. La striation observée présente une orientation oblique par rapport au champ magnétique, sa largeur caractéristique est de l'ordre de grandeur du diamètre des fibres. Grâce à des expériences en laboratoire et à des simulations nous montrerons comment les paramètres du plasma de bord mais aussi les caractéristiques des composites jouent un rôle déterminant sur la formation de cette striation.

1. M. Richou et al., Carbon, 45, p2723 (2007)
2. C. Martin et al., Physica Scripta, T145, 014024 (2011)
3. P. Roubin et al., Journal of Nuclear Materials, 390-391, p49 (2009)
4. C. Martin et al., Journal of Nuclear Materials, 438, p771 (2013)

CM-16-1152

Nouvelle approche expérimentale de l'oxydation du carbure de silicium

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1152

M. Brisebourg, F. Rebillat, F. Teyssandier.

LCTS - Pessac (France).

L'étude du comportement sous corrosion du carbure de silicium à très haute température a déjà fait l'objet de nombreuses études antérieures, majoritairement au-dessous de 1700°C et essentiellement par analyse thermo-gravimétrique (ATG). Un moyen expérimental original a été développé afin d'étudier avec une plus grande précision les débuts de l'oxydation du carbure de silicium entre 1600°C et 2200°C. Ce dispositif qui permet de suivre l'oxydation active et l'oxydation passive permet d'obtenir des données quantitatives in-situ sur les cinétiques d'oxydation. Grâce à la modélisation et à la simulation numérique du dispositif expérimental, les résultats expérimentaux d'une grande variété de mélanges gazeux pouvant contenir des espèces oxydantes de natures différentes ont été analysés. L'identification des domaines de température et de composition de la phase gazeuse correspondant à l'observation de chacun de ces modes d'oxydation et en particulier la transition active/passive sont revisités grâce à cette nouvelle approche.

CI-16-1180

Comportement des espèces inorganiques et interactions avec les matériaux réfractaires lors de la gazéification de biomasse

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CI-16-1180

K. Froment ¹, J. Poirier ².

¹CEA - Grenoble (France), ²CEMHTI - Orléans (France).

Dans le contexte de la baisse des ressources fossiles, accompagnée de l'accroissement de la demande énergétique, une manière de répondre partiellement à cette demande tout en diminuant l'empreinte carbone et donc les rejets de gaz à effet de serre est d'utiliser au mieux l'énergie contenue dans la biomasse (bois, co-produits agricoles, cultures énergétiques...) mais aussi dans les déchets (déchets ménagers, déchets industriels, boues d'épurations...). Il est en particulier possible, par des procédés thermo-chimiques, de valoriser la part organique de ces ressources en un gaz de synthèse utilisable pour différentes applications. La part minérale des mêmes ressources, qui augmente considérablement quand on passe du bois aux boues d'épurations (d'environ 0.5% à 40% massique), constitue un verrou majeur pour les procédés. A haute température (entre 1000 et 1400°C), ces éléments inorganiques contenus dans les cendres (Na,K,Si,Ca,P..) forment des phases solides, liquides ou gazeuses pouvant être des oxydes, des chlorures ou d'autres formes plus complexes. La condensation de ces espèces pose de nombreux problèmes dans le procédé (risque de corrosion, de bouchage, pollution, contamination des catalyseurs, etc...). Les travaux présentés concernent le comportement de ces espèces en atmosphère de gazéification (études thermodynamiques et expérimentales), des résultats expérimentaux de condensation d'espèces chlorées dans des conditions expérimentales représentatives, ainsi que des essais d'interaction avec des matériaux réfractaires utilisables dans les procédés : différentes céramiques commerciales ont été portées à 1500°C en présence de cendres de boues d'épuration pendant plusieurs heures. Les examens post mortem montrent que la présence de silice dans le réfractaire ralentit la pénétration des cendres liquides. Des recommandations sur le choix des céramiques présentant la meilleure durée de vie sont proposées. Enfin, un modèle de fonctionnement d'un réacteur à flux entraîné incluant le rôle et le comportement

des cendres sera également exposé. L'ensemble de ces travaux ont été menés dans le cadre de deux projets ANR, INORGANIKUES et SLUGAS.

CI-16-1187

Le Réacteur Jules Horowitz – Développement et qualification spécifiques des matériaux de structures internes

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CI-16-1187

B. Maugard.

CEA/DEN/CAD/DER - St Paul Lez Durance (France).

Le réacteur Jules Horowitz (RJH) est un réacteur d'irradiation en cours de réalisation sur le site CEA de Cadarache. Il remplacera le réacteur OSIRIS (Site CEA de Saclay) dans le courant de cette décennie. Il sera utilisé pour mener un grand nombre d'expériences dédiées à l'étude du comportement des matériaux et des combustibles sous irradiation, avant leur utilisation dans les réacteurs électrogènes.

Le RJH est destiné à irradier les échantillons à des niveaux atteignant jusqu'à deux fois ceux du réacteur OSIRIS. Ce réacteur sera légèrement pressurisé. Ses structures internes (casier combustible, cuve...) sont réalisées à partir d'un matériau spécifique, transparent aux neutrons, bon conducteur de la chaleur, et susceptible de supporter des niveaux élevés de rayonnement. En particulier, la cuve du réacteur, soumise à une grande fluence neutronique, doit résister de surcroît à des chargements mécaniques et thermiques significatifs. Pour ce faire, l'alliage d'aluminium 6061-T6 à durcissement microstructural a été choisi pour ces composants.

Les principaux risques associés à ce matériau et aux composants utilisés sont une baisse de ductilité sous irradiation, une réduction de ténacité conduisant à un matériau plus susceptible à la rupture brutale, et un fluage d'irradiation et un gonflement entraînant des modifications dimensionnelles des composants et des contraintes complémentaires associées.

Pour ce faire une qualification anticipée a été engagée depuis 2002 et a permis à la fois une maîtrise du procédé de fabrication des composants, une compréhension des liens entre procédé d'élaboration et microstructure, puis entre microstructure et

propriétés mécaniques. Les comportements de ce matériau sous irradiation, et vis-à-vis de la corrosion ont été investigués.

CM-16-1190

Dissolution des oxydes mixtes à base d'uranium : rôle des lacunes en oxygène et des réactions redox.

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1190

F. Tocino, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Dacheux.

ICSM/LIME, UMR 5257 CEA / CNRS / UM2 / ENSCM , Bât 426 - Bp 17171-30207
Bagnols Sur Cèze Cedex (France).

La dissolution de l'oxyde d'uranium en milieu acide est souvent gouvernée par l'oxydation de l'U(IV) en U(VI) à l'interface solide-liquide, donc dépend fortement de la concentration en espèces oxydantes au sein de la solution. Par ailleurs, la vitesse de dissolution de $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ ou de $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ augmente fortement avec le taux d'incorporation en éléments lanthanide trivalents en raison de la présence concomitante de lacunes en oxygène, laquelle conduit à une nette diminution de l'énergie de cohésion du cristal. Dans le but de comparer l'influence de ces deux paramètres, des expériences de dissolution ont été menées, en conditions dynamiques, sur différentes pastilles frittées (de compositions $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$, $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$, $Th_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ et $U_{0,75}Ln_{0,25}O_{1,875}$ avec $Ln = Nd, Gd$) dans plusieurs milieux acides (HNO_3 10^{-2} M - 4 M) et à différentes températures (22°C - 90°C). Cette étude multiparamétrique a permis de déterminer l'ordre partiel par rapport à l'activité en H_3O^+ , n , et l'énergie d'activation de la réaction de dissolution. Les résultats obtenus ont confirmé la très forte dépendance de la vitesse de dissolution avec la concentration d'acide nitrique. En effet, pour les concentrations supérieures à 2 M, le mécanisme de dissolution paraît contrôlé par l'oxydation de l'U(IV) en U(VI) tandis que l'effet des lacunes en oxygène devient prépondérant pour des concentrations inférieures à 0,5 M. Dans ces dernières conditions, les systèmes contenant des éléments trivalents présentent les durabilités chimiques les plus faibles. Pour $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$ la valeur de n atteint 2,1 et demeure constante sur toute la gamme d'acidités étudiée. Pour les solutions solides $U_{0,75}Ln_{0,25}O_{1,875}$, la variation de n , observée en fonction de l'acidité du milieu, suggère la prédominance de différentes réactions contrôlant le mécanisme de dissolution : réaction de surface impliquant H_3O^+ à faible acidité (pour $C \leq 0,5$ M) et oxydation de l'U(IV) pour $C \geq 1$ M.

CM-16-1193

Compréhension élémentaire des propriétés physiques des matériaux composites réfractaires à matrice carbonée

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1193

D. Dupuy ¹, P. Guillo ², C. Peyratout ³, M. Huger ¹, T. Chotard ¹.

¹SPCTS UMR CNRS 7315 - Limoges (France), ²Vesuvius - Feignies (France), ³GEMH-ENSCI Centre Européen de la Céramique - Limoges (France).

De nos jours, la production d'acier avec des propriétés améliorées devient essentielle, mais presque impossible sans le progrès dans la connaissance des matériaux réfractaires à matrice carbonée. Ces matériaux sont confrontés à des conditions sévères d'utilisations et font face à des contraintes thermomécaniques élevées et à la corrosion de l'acier en fusion. Ils doivent donc avoir des propriétés spécifiques telles qu'une faible dilatation en température et un module d'Young peu élevé, une haute conductivité thermique et une faible réactivité chimique avec l'acier afin d'avoir une bonne résistance aux chocs thermiques. Certaines familles de réfractaires notamment celles à matrice carbonée présentent un comportement mécanique non-linéaire en service, du fait de leur structure spécifique, même lorsque ces matériaux sont testés à température ambiante. Comparativement à des matériaux ayant un comportement mécanique linéaire, cette caractéristique entraîne une valeur élevée de la déformation à la rupture, couplée avec une contrainte à la rupture plus faible. Par conséquent, une meilleure compréhension de ces matériaux, en particulier des interactions entre leurs différents composants et de leur influence sur les propriétés thermo-physiques macroscopiques est vital.

Afin de parvenir à cette compréhension, des matériaux modèles à matrice carbonée, utilisant des précurseurs organiques pour la matrice et des oxydes comme charge minérale ont été élaborés, en vue de comprendre les interactions entre la matrice carbonée et les particules d'oxyde. Les matériaux ont été étudiés grâce à différentes méthodes de caractérisation, telles que la microscopie électronique à balayage, la mesure de module d'Young et l'analyse de dilatation thermique. En fonction de la fraction volumique d'oxyde, il apparaît deux types de structures différentes : la première consiste en une matrice carbonée amorphe contenant des particules d'oxyde bien dispersées et l'autre est un réseau de particules d'oxyde connectées

entre elles, liées par le carbone amorphe. En raison de la différence de dilatation entre le carbone amorphe et les particules d'oxyde, des microfissures se sont développées dans la microstructure soit au niveau des interfaces carbone/oxyde, soit au sein de la matrice carbonée elle-même. Les résultats présentés sur ces matériaux modèles ont révélés que les propriétés thermomécaniques de ces matériaux peuvent être conçues en adaptant la microstructure.

CM-16-1194

Transformations et transferts de matière et de chaleur induits par l'arc électrique dans le milieu granulaire d'un fusible

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1194

X. Just ¹, J.M. Chaix ², R. Dendievel ¹, J.L. Gelet ³, O. Bonnefoy ⁴, G. Thomas ⁴.

¹Univ. Grenoble Alpes, SIMAP - Grenoble (France), ²CNRS, SIMAP - Grenoble (France), ³MERSEN - Saint Bonnet De Mure (France), ⁴ENSMSE, LGF - Saint-Etienne (France).

Un fusible industriel est constitué d'un élément métallique noyé dans un milieu constitué de sable de silice compacté dans une enveloppe céramique. En cas de court-circuit, l'échauffement rapide du métal conduit à sa fusion et à sa dispersion, ce qui coupe le circuit électrique. Le circuit extérieur comportant des effets d'inductance et de condensateur, un courant se maintient momentanément par la formation d'un arc électrique accompagné d'un certain nombre de phénomènes : formation de gaz et de plasma, expulsion de liquide, montée rapide en pression, échanges thermiques, dispersion des différentes phases dans le milieu granulaire, fusion locale du milieu granulaire et déplacement des liquides formés, solidification... Ces phénomènes contribuent à faire passer un courant, créer localement de la chaleur, absorber l'énergie produite, ce qui conduit à l'extinction de l'arc et à l'arrêt du courant. L'objectif est de comprendre le comportement du milieu granulaire soumis à ces conditions extrêmes en temps (0.1 à quelques msec) et en température (plus de 10 000K au cœur de l'arc).

Ce travail est la première étape d'un projet visant à décrire ces phénomènes couplés et établir la chaîne des causes et des conséquences. Il s'appuie sur une démarche expérimentale comprenant des analyses macro et microstructurales (métallographie, MEB, tomographie RX) sur des fusibles à différents stades de développement de l'arc et des expériences spécifiques visant à isoler les phénomènes physiques mis en jeu. On présentera les premières analyses et modèles simples utilisés pour évaluer les échelles de temps et d'espace et ébaucher la description des mécanismes.

Figure. Section au voisinage du canal d'arc : expulsion de l'argent (blanc) dans les pores (noir) du réseau granulaire, fusion et infiltration de silice (gris) fondue contenant de l'argent dispersé, fracturation des particules de silice.

CM-16-1197

Apport de la spectroscopie Raman à l'étude à haute température des matériaux céramiques

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1197

N. Bost ¹, M.R. Ammar ¹, A. Canizarès ¹, M.L. Bouchetou ¹, F. Foucher ², P. Simon ¹, J. Poirier ¹.

¹CNRS UPR 3079 CEMHTI - Orleans (France), ²CNRS UPR 4301 CBM - Orleans (France).

Le développement instrumental en spectroscopie Raman a connu un essor important, et devient aujourd'hui une technique de mesure relativement simple à mettre en œuvre dans des conditions extrêmes. Elle intervient avec succès dans l'analyse d'un grand nombre de matériaux céramiques sans préparations préalables et avec des résolutions spatiales de l'ordre du micron. Or, l'étude des changements de phases est un point clé dans la compréhension du comportement des matériaux céramiques en fonction de la température et sous atmosphère agressive (e.g. alcalins).

Nous proposons de mettre à profit le développement de la spectroscopie et de l'imagerie Raman en température et sous atmosphères agressives pour étudier en détail les transformations de l'andalousite, matière première essentielle de l'industrie des matériaux réfractaires. Ce silicate d'alumine présente des phases secondaires facilement identifiables par cartographie Raman. A titre d'exemple la fig. 1 montre une section de chiastolite, variété d'andalousite, contenant des inclusions sombres de graphite. L'imagerie révèle la présence de grains d'anatase de quelques microns (en rouge sur la fig. 1b). L'intérêt de la spectroscopie Raman pour l'étude des matériaux céramiques en milieu extrême sera présenté à travers plusieurs exemples :

. L'étude *in situ* de la transformation de l'andalousite naturelle en mullite par augmentation de la température;

- Le comportement de l'andalousite soumise à des gaz agressifs.

Figure 1 : Section polie de chiastolite. a- Microphotographie en lumière réfléchie. On note la présence d'oxyde en haut à droite ainsi qu'une croix au départ des angles. b- Cartographie Raman associée (orange : andalousite, vert : graphite et rouge : anatase, flèche blanche). La zone riche en oxyde n'est pas observée du fait de l'important bruit de fond associé. *Paramètres expérimentaux: laser 532 nm, puissance : 1 mW.*

CI-16-1201

Approches physico-chimiques pour le développement de matériaux réfractaires : cas des alliages base Niobium

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CI-16-1201

M. Vilasi ¹, S. Mathieu ¹, L. Portebois ¹, M. François ¹, S. Knittel ².

¹Université de Lorraine - Nancy (France), ²SNECMA-SAFRAN - Villaroche (France).

Dans de nombreuses applications industrielles, notamment celles qui concernent la production et la maîtrise de l'énergie, les matériaux sont soumis à des conditions sévères voire extrêmes qui les amènent à la limite de leur stabilité. Il s'agit par exemple :

- des hautes températures rencontrées dans les réacteurs nucléaires actuels et futurs (génération IV, ITER), dans les parties chaudes des moteurs aéronautiques et spatiaux (chambres de combustion, turbine haute pression,...)....,
- des sollicitations mécaniques induisant des endommagements par fluage, érosion, fatigue ...,
- des environnements gazeux et/ou liquides chimiquement corrosifs.

Dans ce cadre, la présente communication abordera la problématique « matériau » en centrant le propos sur le développement d'alliages de niobium. Elle aura pour vocation de présenter la démarche multiéchelle adoptée pour définir de nouvelles gammes de matériaux de « structure et de revêtement » en considérant des contraintes physico-chimiques particulières. En l'occurrence, il s'agira des caractéristiques de l'environnement turboréacteur aéronautique dans la mesure où les alliages de niobium considérés ici sont des candidats intéressants au remplacement des superalliages base nickel qui constituent actuellement ces dispositifs. La présentation tentera de démontrer comment les études thermodynamique, cristallographique, de diffusion à l'état solide et de cinétique

d'oxydation, menées en parallèle, ont permis d'aboutir à l'optimum de la composition et de la microstructure des systèmes « substrat-revêtement ».

CM-16-1215

Study on thermal radiative properties of a phonolitic glass/melt and anorthoclase crystal from Erebus Volcano

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1215

H. Li ¹, J. Andújar ², D. De Sousa Meneses ¹, B. Scaillet ², P. Echegut ¹.

¹CNRS, CEMHTI UPR3079, Univ. Orléans, F-45071 Orléans, France - Orléans (France), ²Université d'Orléans, ISTO, UMR 7327, 45071, Orléans, France ; CNRS/INSU, ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans, France ; BRGM, ISTO, UMR 7327, BP 36009, 45060 Orléans, France - Orléans (France).

Real time thermal remote sensing of active volcanic systems is a crucial technique for understanding the behavior and eruptive activity of hot magmatic bodies. Such measurements rely on determining the thermal infrared emissivity of the magma, a parameter that is important for understanding the heat transfer and radiative cooling of the system. Nevertheless, previous works have shown that the thermal emissivity of a silicate melt is strongly affected by changes in the composition, melt structure, presence of crystals or existence of a glassy crust. Hence, small changes on these parameters will have an important impact on retrieved temperatures (i.e., Lee et al. 2013). Within this context we have performed in-situ thermal emission spectroscopy measurements on three different samples: 1) a natural crystal from Erebus phonolitic lave 2) a natural phonolitic glass/melt from Erebus and 3) an haplo-phonolitic synthetic glass/melt. We used a direct method to obtain a spectrum in the wavenumber range from 400 to 13000 cm⁻¹; the samples were heated up from room temperature to 1600K with a CO₂ laser and data were collected during the heating stage with a FTIR spectrometer. The first results show that all samples have a different emissivity during heating process. Whereas the synthetic sample shows no big variation in emissivity while heated, the natural Erebus glass and crystal sample, however, experienced a sudden jump in emissivity (from 0.7 to 0.95 for glass sample and 0.7 to 0.8 for crystal sample) beyond 2000 cm⁻¹ near 950K. After this point, emissivity decreases with increasing temperature. We have also explored the thermal behavior of the natural phonolite during cooling. A low cooling rate increases sample emissivity to values that are similar to those at 950K (from 0.8 to 0.95) but beyond this temperature, emissivity remains constant at 0.95 and does not change

further, even if temperature is achieved 700K. In contrast, with a high cooling rate from 1500K to 700K the final emissivity of 700K is equal to that obtained before the heating process (0.7).

Our results thus indicate that our samples have a different emissivity behavior depending on the cooling rate and the emissivity is affected by the composition and the state of matter. These results are important to determining the accurate temperature of the magma and better understanding the behavior.

References

Lee et al. 2013. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 118, 1968–1983

CI-16-1224

Evolution structurale à haute température de céramiques (Si)-B-C élaborées par CVD

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CI-16-1224

G. Chollon ¹, C. Pallier ¹, J.M. Leyssale ², P. Weisbecker ¹, F. Teyssandier ¹, C. Gervais ³, L. Truflandier ⁴, H.E. Fisher ⁵, F. Sirotti ⁶.

¹LCTS-CNRS - Pessac (France), ²LCTS-CNRS - PESSAC (France), ³LCMCP-UPMC-Université Paris 6 - Paris (France), ⁴ISM-Université Bordeaux 1 - Talence (France), ⁵ILL - Grenoble (France), ⁶SOLEIL - Gif-Sur-Yvette (France).

Les matrices céramiques autocicatrisantes sont constituées d'une alternance de couches de SiC, B-C et Si-B-C, déposées par voie gazeuse (CVD). Les couches borées (Si)-B-C sont amorphes après élaboration et leur structure évolue à haute température ($T \geq 1000$ °C).

Diverses caractérisations (XRD, spectroscopie Raman, NMR, diffusion des neutrons, XANES) ont permis de préciser la structure locale des céramiques brutes d'élaboration. Celle-ci a par la suite été validée par des simulations par dynamique moléculaire ab initio. Elle est constituée de motifs icosaédriques, similaires à ceux de B₄C, mais fautés et reliés entre eux par des environnements tétravalents \underline{CB}_4 et trivalents \underline{BC}_3 . Dans le cas des matériaux Si-B-C, cette même phase amorphe forme un continuum incluant des clusters de SiC.

L'évolution structurale de ces céramiques sous atmosphère inerte a été étudiée en fonction de la température ($1100^\circ\text{C} \leq T \leq 1400$ °C) et du temps ($t \leq 1$ h). Le caractère métastable des matériaux induit une cinétique de réorganisation rapide. L'évolution structurale se traduit successivement, à T et t croissants, par l'apparition de carbone libre sp², la cristallisation de B₄C, ainsi que la croissance de nanocristallites de SiC dans les matériaux Si-B-C.

Les propriétés mécaniques ont également été caractérisées à haute température à l'aide d'essais sur microcomposites Cf/(Si)-B-Cm. Les matériaux font preuve d'un comportement transitoire complexe et fortement dépendant de la température du fait de leur évolution structurale.

La figure ci-dessous montre la composition et les spectres MAS NMR ^{11}B et ^{29}Si de diverses céramiques (Si)-B-C brutes et traitées thermiquement (HT = 1300°C/2h/Ar)

CM-16-1301

Fabrication de pastilles de carbure mixte d'uranium et de plutonium avec une teneur en oxygène faible et une porosité majoritairement ouverte

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1301

C. Duguay, G. Pelloquin.

CEA/DEN/DEC - Saint-Paul-Lez-Durance (France).

Le carbure mixte d'uranium et de plutonium est étudié depuis de nombreuses années comme combustible avancé et alternatif à l'oxyde mixte pour les Réacteurs à Neutrons Rapides à caloporteur gaz et sodium de 4ème génération, en raison de sa conductivité thermique et de sa densité en atomes lourds élevées.

Le processus de fabrication d'un combustible carbure conforme aux spécifications visées (parmi lesquelles figurent une teneur en oxygène inférieure à 1000 ppm et une porosité majoritairement ouverte) est plus complexe que celui d'un combustible oxyde.

Du fait de sa forte réactivité vis-à-vis de l'oxygène et de l'humidité, le carbure est fabriqué et manipulé en boîtes à gants maintenues sous flux d'azote avec des teneurs en oxygène et en humidité inférieures à 50 ppm, conformes à celles requises par la sûreté. Une prise d'oxygène pendant la mise en œuvre du carbure est toutefois inévitable, même à température ambiante, et doit donc être limitée par l'application de protocoles opératoires adaptés.

Les étapes principales de la fabrication des pastilles de carbure sont les suivantes:

- Synthèse carbothermique sous vide primaire du carbure à 1620°C à partir d'un mélange de poudres d'UO₂, de PuO₂ et de graphite, pressé sous forme de comprimés,
- Concassage et broyage du carbure brut,

- Pressage de la poudre de carbure et frittage des comprimés à 1750°C sous Ar+5%H₂.

Un produit porogène (comme le stéarate de zinc, utilisé aussi comme lubrifiant) est ajouté à la poudre de carbure avant frittage pour obtenir la masse volumique spécifiée pour les pastilles frittées (80% de la masse volumique théorique).

La teneur en oxygène dans la poudre de carbure après broyage joue un rôle important. Elle peut varier sur une large gamme de valeurs, ce qui peut affecter les masses volumiques crue et frittée des pastilles de carbure. Une transition brutale d'un taux de porosité majoritairement ouverte vers un taux de porosité majoritairement fermée, suivant une courbe sigmoïde, est mise en évidence dans un domaine de masse volumique donné. Cette transition se décale avec l'augmentation de la teneur en oxygène après broyage, des masses volumiques les plus faibles vers les masses volumiques les plus élevées.

L'addition de stéarate de zinc, en quantité appropriée, à la poudre de carbure conduit à l'obtention de microstructures à porosité majoritairement ouverte. Une porosité ouverte élevée contribue à minimiser la teneur en oxygène résiduel dans les pastilles de carbure frittées.

CI-16-1306

Graphites nucléaires irradiés : de l'étude de leur organisation nanostructurale à un procédé original de décontamination de leur 14C

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CI-16-1306

J.N. Rouzaud ¹, J. Pageot ², D. Deldicque ³.

¹CNRS - Paris (France), ²ANDRA - Châtenay-Malabry (France), ³ENS - Paris (France).

Les graphites nucléaires, vierges comme irradiés, sont caractérisés par une organisation multi-échelles (μm - nm). Cette organisation multi-échelles a enregistré les conditions de leur formation et notamment les dégâts d'irradiation neutronique. Elle permet aussi de mieux comprendre leurs propriétés globales, comme leur réactivité. Mieux connaître cette organisation est donc un outil essentiel en science des matériaux. La Microscopie Electronique en Transmission (MET) permet de la visualiser directement. Nous la couplons systématiquement avec la microspectrométrie Raman afin d'accéder à des caractérisations structurales plus quantitatives.

Le graphite nucléaire est un composite carbone-carbone fortement graphitisé. Il a été utilisé entre 1956 et 1994 comme modérateur de neutrons dans les réacteurs nucléaires français du type Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG). En effet, il possède sous irradiation de bonnes propriétés mécaniques et thermiques et absorbe peu les neutrons. Aujourd'hui, ces réacteurs sont en cours de démantèlement, ce qui générera environ 23 000 tonnes de graphite irradié, très enrichi en carbone 14. Nous travaillons sur des échantillons carottés post mortem dans le cœur des réacteurs.

Le couplage MET-Raman nous permet de visualiser directement la dégradation de leur organisation sous l'effet de l'irradiation aux neutrons mais également de la température de fonctionnement. Dans les graphites les plus irradiés, nous avons mis en évidence la formation d'une phase très désordonnée, de nanostructure nanoporeuse. C'est dans cette phase que le 14C s'est très probablement préférentiellement formé puisque teneur en 14C et dégradation

nanostructurale sont fortement corrélées. L'élimination préférentielle de ces zones dégradées pourrait donc permettre une décontamination de ces déchets nucléaires. Par analogie à la gazéification des coques désordonnés dans un haut-fourneau de graphite, nous avons proposé un procédé original de gazéification de ces graphites. Elle consiste à les gazéifier partiellement à l'aide de CO₂ afin d'en extraire sélectivement le ¹⁴C sans brûler la totalité du matériau. En comparant l'organisation d'analogues non radioactifs avant et après gazéification partielle, les conditions opératoires d'une sélectivité optimale ont pu être précisées. Les premiers résultats sur des déchets de graphite irradiés réels sont très prometteurs. 25 % du ¹⁴C peut être extrait de ces déchets pour seulement quelques pourcents de perte de masse.

AF-16-1317

Etude des propriétés mécaniques à haute température de composites particuliers ZrC-SiCp obtenus par la voie polymère précéramique

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-1317

D. Ohin, G. Antou, R. Lucas, G. Trolliard, S. Foucaud, A. Maître.

SPCTS - UMR CNRS 7315 - Limoges (France).

Dans le domaine des matériaux de structure destinés à des applications thermomécaniques sous conditions extrêmes, les carbures de métaux (silicium et zirconium) sont de bons candidats étant donné la nature à la fois métallique et covalente de leurs liaisons.

Afin d'élaborer des composites particuliers ZrC-SiCp en contrôlant leur composition chimique à l'échelle atomique et leur nanostructuration, et donc leurs performances thermomécaniques, la voie d'élaboration choisie dans cette étude est l'approche « Precursor Derived Ceramics » (PDCs). Cette voie permet notamment d'enrober des particules de carbure de zirconium par un polymère précurseur de SiC de type polycarbosilane, puis à les mettre en forme et à les consolider par frittage « flash » ou « Spark Plasma Sintering » pour produire des matériaux composites nanostructurés.

La nuance de composition 70%_mZrC-30%_mSiC a été retenue dans un premier temps. Les propriétés mécaniques de ce composite ont été déterminées de l'ambiante à haute température. Les mêmes essais mécaniques ont été réalisés sur le monolithe de carbure de zirconium afin de déterminer l'influence de l'ajout de carbure de silicium sur le comportement (thermo-)mécanique.

Les mesures par nano-indentation et échographie ultrasonore révèlent des propriétés élastiques quasi-similaires des deux matériaux. Cependant, la résistance mécanique est nettement améliorée dans le cas du composite ce qui se traduit par un gain en ténacité de 80% et une augmentation de la résistance à la rupture de 87%.

En outre, le comportement en fluage compression jusqu'à 1 600°C sous atmosphère d'argon a été étudié. Les deux matériaux présentent des vitesses de fluage stationnaire similaires. D'après les paramètres clés de fluage identifiés, il apparaît que le fluage de ZrC semble contrôlé par un mécanisme de mouvements de

dislocations (exposant de contrainte de 3) et l'énergie d'activation de ce mécanisme est proche de l'énergie de diffusion en volume de l'atome métallique Zr dans la maille de ZrC. Le mécanisme de fluage du composite semble également limité par des mouvements de dislocations (exposant de contrainte de 3-4). L'analyse des mécanismes viscoplastiques induits est accompagnée par des observations microstructurales fines des grains et des joints de grains menées par microscopie électronique à transmission.

CM-16-1360

Prédire le comportement des matériaux en conditions extrêmes avec le principe du maximum de production d'entropie.

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1360

L. Desgranges.

CEA-DEN - Saint-Paul Lez Durance (France).

La prédiction du comportement des matériaux en conditions extrêmes est un enjeu industriel majeur. Mais elle se heurte au fait qu'on ne dispose aujourd'hui que de très peu d'éléments théoriques qui permettent d'appréhender les mécanismes se produisant loin de l'équilibre thermodynamique. Dans cette présentation, on se propose d'utiliser le principe du maximum de production d'entropie comme méthode de prédiction du comportement des matériaux en conditions extrêmes. Ce principe est reconnu dans d'autres domaines scientifiques, notamment la science du climat, mais n'a pas encore été appliqué au domaine des matériaux. Il s'énonce de la manière suivante : si les forces thermodynamiques qui s'appliquent à un système sont fixées, alors les flux thermodynamiques associés donnent la valeur maximale de la densité de production d'entropie. Ce principe est un principe local, c'est-à-dire qu'il s'applique dans un volume et une durée suffisamment courte pour garantir des forces thermodynamiques constantes. En ce sens, il est particulièrement adapté à la description des mécanismes d'irradiation dans lesquels le dépôt d'énergie se fait à l'échelle atomique pendant des temps de l'ordre de la femto-seconde. Il peut aussi être en œuvre pour des réactions chimiques se produisant dans un gradient de température : on ne cherchera plus à minimiser l'énergie libre du système comme on le fait habituellement en thermochimie, mais à maximiser la production d'entropie. Des exemples de ces deux types d'application seront présentés.

CM-16-1361

Comportement thermomécanique et chimique de Cs₂MoO₄ : conséquences dans les scénarii d'accident d'un réacteur à neutrons rapides

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1361

G. Wallez ¹, P.E. Raison ², A.L. Smith ².

¹UPMC-Chimie ParisTech - Paris (France), ²European Commission, Joint Research Centre, Institute for Transuranium Elements - Karlsruhe (Allemagne).

Cs et Mo comptent parmi les produits de fission les plus abondants de ²³⁵U. Dans le combustible d'un réacteur à neutrons rapides (RNR) dont le cœur atteint 2000 °C, leurs oxydes respectifs, Cs₂O et MoO₃ s'évaporent vers la zone périphérique (~ 700 °C) et forment Cs₂MoO₄, seul molybdate de césium solide à cette température. Lorsque le taux de combustion devient élevé, un film de 0,2 mm se développe à la surface du combustible. Il pose alors les problèmes cruciaux de son comportement thermomécanique et de sa réactivité avec le sodium refroidisseur en cas de rupture de gaine. Jusqu'ici, seules la forme orthorhombique *Pnma* ambiante (*o*) de Cs₂MoO₄ et sa dilatométrie jusqu'à 500 °C étaient connues, par ailleurs, sa stabilité vis-à-vis de Na₂O était inconnue. Issu d'une recommandation de la Commission Européenne, ce programme est le premier à explorer le comportement structural, chimique et dilatométrique de Cs₂MoO₄ à la température de surface d'un RNR.

Une transition à 568 °C mène à une phase hexagonale *P6₃/mmc* (*h*) qui présente un important désordre des tétraèdres MoO₄, dont les rangées [O-Mo-O₃-Cs-] s'orientent aléatoirement selon *c* ou $-c$ et dont l'oxygène apical se délocalise circulairement. La faiblesse de la réticulation selon l'axe *c* lui donne un caractère bidimensionnel et des facteurs d'agitation thermique très élevés ($4 < B < 11 \text{ \AA}^2$). L'évolution thermique des paramètres de maille suivie par diffraction X jusqu'à 900 °C révèle en conséquence une très forte dilatation thermique axiale de $100 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$. La dilatation globale de *h*-Cs₂MoO₄ dans le domaine des températures de surface d'un RNR ($70 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$) est très supérieure à celle du combustible (U,Pu)O₂ ($10 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$) ; par ailleurs, la transition *o-h* s'accompagne d'une variation volumique importante (+1,3 %). En conséquence, la cohésion du film superficiel serait fortement compromise en cas de variations thermiques du combustible.

Les réactions entre Cs_2MoO_4 et Na_2O mènent à la formation de bronzes de molybdène $(\text{Cs}, \text{Na})_x\text{MoO}_3$ qui montrent qu'un échange Na-Cs s'opère et laissent prévoir une contamination du circuit de refroidissement primaire par les radioisotopes ^{135}Cs et ^{137}Cs en cas de contact sodium-combustible.

Ce programme de recherche bénéficie de l'aide de la Chaire Areva-Chimie ParisTech.

CM-16-1373

Autodiffusion de l'oxygène dans l'oxyde mixte (U_{0,55}Pu_{0,45})O₂ polycristallin

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1373

R. Vauchy ¹, A.C. Robisson ¹, P. Bienvenu ¹, I. Roure ¹, F. Hodaj ², P. Garcia ¹.

¹CEA/DEN/DEC Centre d'études nucléaires de Cadarache - 13108 Saint-Paul-Lez-Durance (France), ²SIMaP, CNRS UMR 5266 – UJF/INP-Grenoble - 38402 Saint-Martin-D'hères (France).

Les propriétés de transport atomique dans les oxydes mixtes d'uranium et plutonium ont d'importantes répercussions sur le comportement du combustible nucléaire. La redistribution de l'oxygène est, par exemple, responsable des interactions pastille/gaine et de la redistribution des actinides sous irradiation. De nombreuses propriétés essentielles (*e.g.* conductivité thermique) sont également intimement liées à la teneur locale en oxygène.

La diffusion dans les oxydes non-stœchiométriques est régie par les concentrations et le comportement des défauts ponctuels. Dans ces systèmes, les caractéristiques de ces défauts sont déterminées par les conditions d'équilibre avec l'activité local d'oxygène qui, dans un système ouvert, peut être contrôlée via la pression partielle d'oxygène (pO_2) de la phase gazeuse. Dans le cas des oxydes d'actinides, l'écart à la stœchiométrie est supportée par le sous-réseau anionique (*i.e.* d'oxygène) ce qui signifie que l'écart à la stœchiométrie est directement proportionnel à la concentration en défauts majoritaires. Un contrôle fin de la stœchiométrie n'étant pas possible aux compositions proches de O/M = 2,000, maîtriser la pression partielle d'oxygène garantit le maintien de la composition du matériau lors d'une expérience de diffusion.

De nombreuses études de détermination de coefficients d'autodiffusion de l'oxygène ont été menées dans UO₂ mais très peu sur PuO₂. Une infime minorité d'entre elles a été réalisée en contrôlant pO_2 , les autres utilisant l'écart à la stœchiométrie, méthode conduisant à des dispersions importantes. A notre connaissance, aucune étude relative à la mesure de coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans (U_{1-y}Pu_y)O₂ n'est disponible.

Le présent travail contribue à l'identification des mécanismes régissant l'autodiffusion de l'oxygène dans les oxydes mixtes d'uranium et de plutonium. Pour cela, des disques monophasés et denses ($U_{0,55}Pu_{0,45}O_2$) ont été fabriqués. Suite à un premier équilibrage à deux températures (1073 et 1273 K) sous $Ar/H_2 + x$ ppm $H_2^{16}O$, un échange isotopique a été réalisé aux mêmes températures sur les échantillons en infusant Ar/H_2 dans $H_2^{18}O$. Des profils de diffusion ont ensuite été enregistrés par SIMS permettant la détermination des coefficients d'autodiffusion de l'oxygène en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène.

Les données expérimentales uniques et fondamentales obtenues dans la présente étude seront présentées et discutées.

CM-16-1387

Elaboration, frittage et caractérisation d'oxydes mixtes $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ pour la réalisation de sondes électrochimiques pour l'oxygène

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1387

M. Gabard ¹, J.C. Prele ¹, N. Clavier ², C. Steil ³, N. Dacheux ², J. Fouletier ³, L. Brissoneau ¹.

¹CEA/DEN/DTN/SMTA/LIPC - St-Paul-Lez-Durance (France), ²ICSM - UMR 5257 CEA/CNRS/UM2/ENSCM - Bagnols / Cèze (France), ³LEPMI - Grenoble (France).

Les réacteurs électronucléaires à neutrons rapides et à caloporteur sodium (RNR-Na) constituent l'un des concepts de quatrième génération les plus prometteurs. Une telle technologie requiert néanmoins un contrôle précis de la teneur en oxygène dans le fluide caloporteur afin de limiter la corrosion des éléments de structure. Pour compléter les systèmes existants et apporter une information spécifique et plus précise, une sonde potentiométrique à oxygène est en cours de développement, en portant une attention particulière au matériau électrolyte dont dépendent essentiellement la robustesse et les performances de la sonde.

Déjà utilisée dès les années 1970, la thorie yttrée apparaît comme un bon candidat en tant qu'électrolyte solide pour le développement de telles sondes. Ses propriétés en conditions d'usage dépendent néanmoins fortement de la microstructure du matériau céramique, et de ses caractéristiques chimiques, notamment concernant la répartition des cations au sein de la structure et la présence d'impuretés.

L'élaboration, la caractérisation et l'étude de la densification d'oxydes mixtes de formule générale $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ a donc été entreprise. Dans un premier temps, la préparation de solutions solides monophasées et homogènes a été étudiée via la précipitation initiale de précurseurs de type oxalate. Leur conversion thermique à différentes températures a par la suite permis d'optimiser les caractéristiques de la poudre d'oxyde finale, dont la surface spécifique et la taille des cristallites. Une attention particulière a par ailleurs été portée à l'influence de la teneur en yttrium sur la morphologie des échantillons obtenus in fine.

Lors d'une seconde étape, la densification des solutions solides $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ a été examinée. Quelle que soit la composition chimique envisagée, les études dilatométriques ont permis de déterminer la température optimale de frittage, voisine de 1600°C . Des analyses complémentaires par EDS ont par ailleurs montré une homogénéisation de la distribution cationique au cours du traitement thermique tandis que l'analyse des micrographies enregistrées par MEB n'a pas permis de mettre en évidence d'influence significative de la teneur en yttrium sur la microstructure, et en particulier sur la taille des grains.

Enfin, des premières mesures par spectroscopie d'impédance ont permis de vérifier le comportement principalement ionique des échantillons préparés, en bon accord avec les données reportées dans la littérature.

CM-16-1396

Effet de la température sur les propriétés radiatives de matrices thermoplastiques jusqu'à leurs fusions

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1396

V. Le Nader, D. Hakoume, D. Delaunay, B. Rousseau.

Laboratoire de Thermocinétique de Nantes (LTN) - UMR6607, rue Christian Pauc - BP50604, 44306 Nantes cedex 3 - Nantes (France).

Depuis quelques années les matériaux composites à matrices thermoplastiques (polyétheréthercétone: PEEK, polyacrylate: PA, polypropylène: PP) font l'objet d'une utilisation croissante dans divers domaines technologiques. De plus en plus de procédés de mise en forme reposent sur des dispositifs de chauffage infrarouge (jusqu'à $T = 700$ K). La caractérisation des propriétés radiatives des thermoplastiques connaît un intérêt grandissant dans un domaine où l'empirisme est de mise. Dans ce travail nous nous proposons d'étudier le comportement radiatif dans le domaine de l'infrarouge de plusieurs polymères thermoplastiques d'intérêt tels que le PP, le PEEK et le PA. Nous présenterons les méthodes utilisées pour préparer des échantillons de polymères sous forme de lames à face parallèles avec différents taux de cristallinité. Dans le but d'étudier le comportement radiatif de ces échantillons en fonction de la température, un dispositif innovant de caractérisation en température ($\rightarrow 700$ K) couplé à un spectromètre infrarouge a été mis en place. Ce dispositif, permettant la mesure dans le domaine de l'infrarouge de la transmittance et de la réflectance en mode bidirectionnel, sera décrit. A partir des spectres de réflectance et de transmittance obtenus nous exposerons comment les propriétés radiatives intrinsèques à savoir les indices de réfraction complexes peuvent être extraits^{1,2}. Enfin une grande partie de l'exposé sera consacrée l'analyse des propriétés radiatives intrinsèques des lames de PEEK, PA et PP à face parallèles. La discussion du comportement radiatif de ces trois polymères sera orientée sur l'influence de la température à laquelle sont soumis les polymères thermoplastiques, du taux de cristallinité³ des thermoplastiques et de leur composition chimique. Enfin en nous référant au corps noir, nous dégagerons les conséquences que les propriétés radiatives intrinsèques des thermoplastiques ont sur le comportement radiatif et la mise en forme des matériaux composites tels que le PEEK à renfort de fibre de carbone ou le PP à renfort de fibre de verre.

1. J. R. Howell, R. Siegel and P. Mengüç, Thermal Radiation Heat Transfer, Fifth Edition. (Taylor & Francis Group, United States of America, 2011).
2. S. Y. El-Zaiat, Optik - International Journal for Light and Electron Optics 124 (2), 157-161 (2013).
3. X. Tardif, B. Pignon, N. Boyard, J. W. P. Schmelzer, V. Sobotka, D. Delaunay and C. Schick, Polymer Testing (2014).

CM-16-1425

Modélisation de la contamination moléculaire des instruments spatiaux

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1425

D. Faye, P. Guigue.

CNES - Toulouse (France).

L'espace est un environnement hostile pour tous les matériaux dont l'exposition au vide, aux cyclages thermiques ou aux rayonnements peut entraîner des dégradations irréversibles. Les concepteurs d'instruments et de véhicules spatiaux doivent donc considérer, très tôt dans le développement d'un projet, les effets néfastes de cet environnement et en particulier le dégazage des matériaux polymères. En effet, les espèces chimiques libérées peuvent contaminer les surfaces sensibles (optiques, contrôle thermique, panneaux solaires...)

Afin de maintenir les performances d'un satellite en orbite, la prévention des risques de dégradation passe par le contrôle de la contamination : sélection sévère des matériaux, identification des surfaces fonctionnelles, intégration en salle propre et aussi prétraitements thermiques pour certains équipements critiques définis grâce à des calculs prédictifs.

Pour ce faire, il a été développé un modèle géométrique (code éléments finis) et physique (COMOVA) qui tient compte des paramètres cinétiques de dégazage et de réémission des matériaux, du transport et de la fixation des espèces dégazées. Ces différentes grandeurs sont définies par un protocole expérimental.

Une maquette d'une taille représentative d'un instrument embarqué sur satellite et de géométrie évolutive a été conçue pour valider les modélisations. Elle est constituée d'une plaque émettrice intégrant le matériau polymère à étudier et de plusieurs cavités régulées thermiquement. L'évolution des dépôts de contaminants est suivie à l'aide de plusieurs microbalances à quartz.

Après une introduction sur le comportement des matériaux polymères en environnement spatial, la méthodologie des études de cinétiques de dégazage sera abordée. A partir de la comparaison de résultats expérimentaux et des cartographies de dépôt théoriques, la validation de la modélisation et ses limites seront discutées

CM-16-1434

Analyse Thermique Différentielle sous haute pression : caractérisation in-situ de transitions de phases en conditions extrêmes

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1434

C. Goujon ¹, M. Legendre ¹, P. Plaindoux ¹, A. Prat ¹, R. Bruyère ¹, J.L. Garden ¹, Y. Suffren ², C. Darie ¹, I. Gautier-Luneau ¹.

¹Institut NEEL, CNRS/UJF - Grenoble (France), ²Université de Genève - Genève (Suisse).

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) et la Calorimétrie Différentielle à Balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC) sont des méthodes de mesure « in-situ » qui consistent à suivre les changements enthalpiques que subissent un échantillon et un matériau de référence lors d'un chauffage ou d'un refroidissement contrôlé. L'ATD mesure une différence de température et donne accès aux températures de transitions de phase du 1^{er} ordre. La DSC, plus sensible, permet de caractériser les transitions du 2nd ordre et les transitions vitreuses et de quantifier les données thermodynamiques. Si ces techniques d'analyse thermique à pression ambiante sont aujourd'hui bien connues et largement utilisées en science des matériaux, peu de montages, notamment en milieu solide, ont été développés pour les étendre aux hautes pressions (> 1 GPa) [1-6].

Un nouveau dispositif d'ATD sous haute pression adapté aux enclumes toroïdales de type « Conac » [7,8] et permettant des mesures jusqu'à 6 GPa et 1500°C a récemment été mis au point à l'Institut Néel, Grenoble [9]. Le système réalise une mesure différentielle de la force électromotrice entre 2 thermocouples placés respectivement au contact de l'échantillon et d'une référence, l'ensemble étant disposé dans un joint en calcite, milieu transmetteur de pression. Les caractéristiques de ce nouvel assemblage seront détaillées ainsi que les résultats obtenus sur le point de fusion et les transitions du premier ordre en phase solide de corps purs [9,10]. Les perspectives d'évolution d'un tel dispositif vers un montage de DSC haute pression seront ensuite présentées.

Références :

- [1] G.C. Kennedy and R.C. Newton, in *Solids under Pressure*, McGraw-Hill Book Company, New York, NY (1963) 163-178.
- [2] L.H. Cohen, J.W. Klement, and G.C. Kennedy, *J. Phys. Chem. Solids* 27 (1966) 179-186.
- [3] C. Susse, R. Epain, and B. Vodar, *C.R. Acad. Sci. (Paris)* 258 (1964) 4513-4516.
- [4] L.G. Khvostantsev and V.A. Sidorov, *Phys. Stat. Sol (a)* 82 (1984) 389-398.
- [5] V.A. Sidorov, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2174-2175.
- [6] R.P. Rapp and A. Navrotsky, *PAGEOPH* 141 (1993) 615-629.
- [7] N.A. Nikolaev and M.D. Shalimov, Patent SU1332598, 1990.
- [8] L.G. Khvostantsev, V.N. Slesarev and V.V. Brazhkin, *High Pressure Res.* 24:3 (2004) 371-383
- [9] C. Goujon, M. Legendre, P. Plaindoux, A. Prat, and R. Bruyère, *High Pressure Res.* 31:3 (2011) 375-387.
- [10] Y. Suffren, I. Gautier-Luneau, C. Darie, C. Goujon, M. Legendre, O. Leynaud, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 3526-3532.

AF-16-1501

Equipement innovant pour la caractérisation thermique de matériaux grenus hétérogènes : application aux objets de la mine urbaine

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-1501

A. Seron, P. Galle, N.E. Menad, Y. Menard.

BRGM - Orléans (France).

La caractérisation avancée des matériaux représente, pour de nombreux projets de recherche, une donnée essentielle à la levée de verrous scientifiques. Pour autant, celle-ci butte fréquemment sur le caractère grossier et hétérogène des objets et sur la difficulté à obtenir des échantillons représentatifs. Cette problématique est récurrente dans le domaine de la caractérisation des matériaux issus de la mine urbaine qui sont par nature extrêmement hétérogènes et souvent difficiles à broyer du fait de la présence de polymères, de métaux, ...

Afin de contourner ces difficultés, le BRGM a lancé une étude visant à mettre au point un équipement permettant l'étude du comportement thermique d'échantillons de gros volume ou de grande, voire très grande masse (relativement à la taille des échantillons caractérisable à ce jour par Analyse ThermoGravimétrique (ATG)/ Analyse ThermoDifférentielle (ATD)). Ces travaux ont conduit à la mise au point et au développement d'un équipement original travaillant jusqu'à 1100°C sous atmosphère gazeuse contrôlée. Il permet, entre autres, de caractériser des échantillons de grande taille (jusqu'à des masses de 100g) dans des conditions physico-chimiques spécifiques (température, atmosphères gazeuses,...) en suivant leur comportement thermique en termes de variation de masse et de génération d'espèces gazeuses mais aussi de réaliser une étude des phénomènes thermiques en lien avec leurs processus de décomposition, autant de verrous jusqu'alors impossible à lever pour des échantillons grenus hétérogènes.

L'étude de matériaux modèles a permis de valider le principe de fonctionnement de l'équipement en termes de réponse ATG et ATD mais des échantillons issus de la mine urbaine (Résidus de Broyage Automobile, aimants de petits appareillages, déchets de béton, ..) ont aussi été étudiés mettant ainsi en exergue l'intérêt d'un tel

équipement. Un dispositif installé en sortie de l'équipement permet la collecte des condensats liquides et solides dont la quantification et l'analyse donnent accès à des données qui s'avèrent précieuses pour la compréhension des processus réactionnels mis en œuvre. De même l'analyse des gaz en sortie d'équipement complète les données expérimentales et permet consécutivement une meilleure compréhension des phénomènes réactionnels.

Au-delà de ces fonctionnalités, un accessoire mis en place dans l'équipement permet, par ailleurs, de déterminer la température de Curie d'aimants permanents sans préparation préalable.

AF-16-1527

Caractérisation non destructive au choc thermique d'un béton réfractaire à base de chamotte de Kaolin algerien.

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-1527

H. Belhouchet ¹, F. Benali ², M. Hamidouche ³, N. Bouaouadja ², G. Fantozzi ⁴.

¹Laboratoire des Matériaux Non Métalliques, Institut d'optique et de mécanique de précision, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algérie. - M'sila (Algérie), ²Laboratoire des Matériaux Non Métalliques, Institut d'optique et de mécanique de précision, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algérie. - Sétif (Algérie), ³Unité de Recherche Matériaux Emergents, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algérie. - Sétif (Algérie), ⁴Université de Lyon, INSA-Lyon, MATEIS CNRS-UMR 5510, 69621 Villeurbanne, France. - Lyon (France).

Les bétons réfractaires à prise hydraulique sont généralement utilisés dans plusieurs installations à hautes températures, par exemples dans les aciéries, l'industrie cimentaire, la pétrochimie et le nucléaire. Ces matériaux sont soumis à des sollicitations thermomécanique sévères ; à savoir aux chocs thermiques. Le choc thermique induit au cours des premiers instants du remplissage des sollicitations critiques pour la tenue des bétons réfractaires. Dans ce travail, nous avons élaboré un béton réfractaire en utilisant des matières premières locales, puis une étude à la résistance au choc thermique, ainsi que son influence sur l'évolution du module de Young a été entreprise en utilisant la méthode de propagation d'ondes ultra sonore. Des matériaux recyclés (andalousite comme fine et chamotte de kaolin comme agrégats) ont été mélangé à un ciment hydraulique réfractaire (Gorkal40®). Les résultats obtenus montrent une dégradation assez conséquente du module de Young lors de plusieurs essais de choc thermique sévère. La dégradation de la résistance mécanique (de 26,01 MPa jusqu'à 7,40 MPa) après 80 cycles de trempe à l'eau. A partir de ces résultats on peut dire que notre réfractaire a une bonne tenue vis-à-vis la fatigue thermique. D'après plusieurs auteurs notre réfractaire est classé dans la catégorie de très bon réfractaire. L'observation micrographique montre que la rupture s'était effectuée majoritairement par voie inter-granulaire.

CM-16-1561

Comportement de céramiques à base de zircon et d'oxyde d'hafnium en milieu sodium liquide

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1561

F. Macia ¹, M.C. Steil ², J. Fouletier ², V. Ghetta ³, A. Muccioli ⁴, V. Lorentz ⁴, J.L. Courouau ⁴.

¹Univ. Grenoble Alpes, CNRS, LEPMI - Saint Martin D'hères (France), ²Univ. Grenoble Alpes, CNRS, LEPMI - Saint Martin D'hères (France), ³CNRS, LPSC - Grenoble (France), ⁴CEA, DEN, DPC, SCCME, Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse - Gif-Sur-Yvette (France).

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet de Réacteur à Neutrons Rapides à caloporteur sodium, et notamment en soutien au prototype ASTRID, prévu pour une mise en service en 2020. Des systèmes de mesure de l'activité de l'oxygène par pile galvanique à courant nul ont été développés par le passé (Westinghouse, HARWELL-UKAEA, etc.) et, notamment, utilisés sur les boucles d'essais du CEA durant plus de 2 décennies. Ces sondes qui mettaient en œuvre des céramiques de thorine yttrée étaient néanmoins particulièrement fragiles aux chocs thermiques, rendant difficile leur emploi sur réacteur.

Cependant, les céramiques conductrices ioniques ont connu une évolution très significative, en particulier en termes de pureté, de sorte qu'aujourd'hui, d'autres céramiques pourraient être envisagées pour la réalisation de sondes à oxygène en milieu sodium, en remplacement de la thorine yttrée. Des solutions solides à base de zircon et d'oxyde d'hafnium ont été étudiées.

La solution solide $Hf_{1-x}Y_xO_2$ (x entre 0 et 0,10) a été synthétisée par mise en suspension de la poudre HfO_2 (CEZUS - AREVA) dans une solution de nitrate d'yttrium dans l'éthanol. La poudre est calcinée à 800°C et mise en forme sous forme de pastille par pressage uniaxiale suivi de pressage isostatique à 2500 bar. Les échantillons ont été frittés entre 1600°C et 1700°C. Les pastilles obtenues ont des densités supérieures à 96 %.

Des tests de compatibilité en sodium ont été effectués. Les échantillons ont été analysés avant et après immersion dans le sodium.

Les différents travaux réalisés ont permis de mettre en évidence les points suivants :

- La microstructure en termes de densité des céramiques, d'homogénéité des matériaux et d'absence de phases secondaires (solubilisation complète des éléments d'addition) est un paramètre essentiel pour la tenue en sodium.
- Les premiers essais de sondes mettant en œuvre la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium sont encourageants du point de vue de la mesure. Cependant, la durée de vie reste un point faible.
- L'étude de la solution solide $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$ a permis de sélectionner deux compositions en termes de stabilité de la phase et de conductivité présentant une bonne tenue en sodium.

CM-16-1642

Etude du dépôt de carbure de silicium par le procédé de densification rapide par caléfaction, pour la réalisation de composites SiC/SiC

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1642

A. Serre ¹, P. David ¹, J. Blein ¹, S. Bonnamy ², F. Audubert ³, Y. Pierre ¹, F. Warmont ⁴, F. Schuster ⁵.

¹CEA - DAM Le Ripault - Monts (France), ²CRMD/CNRS/Université - Orleans (France), ³CEA - DEN, Cadarache - Saint-Paul-Lez-Durance (France), ⁴CRMD/CNRS/Université - Monts (France), ⁵CEA - DEN, Saclay - Gif-Sur-Yvette (France).

Un procédé original de fabrication de matériaux composites a été mis au point au CEA pour fabriquer des composites carbone/carbone. Il présente l'avantage essentiel, par rapport aux autres techniques (Infiltration Chimique en Phase Vapeur, imprégnation de brai/carbonisation), de permettre la réalisation de pièces en quelques jours au lieu de plusieurs mois. Les travaux menés pour l'étude et le développement du procédé, en France et à l'étranger, ont principalement porté sur la réalisation de dépôt de matrice en carbone. Depuis quelques années des études ont également été réalisées au CEA pour transposer le procédé au dépôt de carbure de silicium, pour des applications pour les réacteurs nucléaires à neutrons rapides de 4ème Génération [1]. Celles-ci ont été menées à la fois sur une mini installation à chauffage résistif dont il a fallu optimiser le contrôle, pour le test de différents précurseurs (dépôts sur fils ou barreaux de carbone), et aussi sur une installation de plus grande dimension, avec des pièces chauffées par induction haute fréquence (dépôts dans des structures fibreuses de 6 cm de diamètre). Le methyltrichlorosilane (MTS), précurseur de référence pour l'Infiltration Chimique en Phase Vapeur, a conduit à l'obtention de dépôts en général inhomogènes et contenant des excès de carbone. L'emploi de nouveaux précurseurs (Hexaméthylidisilazane, polycarbosilane (CVD 4000)), ne contenant pas d'élément halogéné, a permis des améliorations de la qualité des dépôts. Pour l'ensemble des précurseurs chimiques testés les cinétiques de dépôt ou densification obtenues ont, comme dans le cas des dépôts de carbone, été extrêmement élevées, avec un gain d'un facteur 10 à 30, par rapport aux procédés classiques. Les densités des matériaux composites SiC/SiC obtenus

dépendent fortement des types de structures fibreuses employées et de leurs taux de fibres.

Référence

[1] Study of the silicon carbide matrix elaboration by film boiling process, A. Serre, J. Blein, Y. Pierre, P. David, F. Audubert, E. Bruneton and S. Bonnamy, *Ceramic Engineering and Science* 33, 9, 2012.

CM-16-1643

Effets des paramètres structuraux et microstructuraux sur la dissolution d'oxydes d'actinides : conséquences sur l'évolution de la surface réactive.

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#CM-16-1643

N. Dacheux, F. Tocino, L. Claparede, D. Horlait, N. Clavier, A. Mesbah, S. Szenknect.

ICSM - UMR 5257 CEA/CNRS/UM2/ENSCM - Site de Marcoule - Bagnols Sur Ceze (France).

Les oxydes d'actinides sont souvent considérés comme des combustibles de référence ou des matrices d'incinération potentielles des actinides mineurs (notamment comme couvertures fertiles) pour plusieurs générations de réacteurs nucléaires. Sur la base d'un retraitement potentiel ou d'un stockage direct, les conséquences, sur leur durabilité chimique, de paramètres structuraux et microstructuraux, inhérents à leur cycle de vie (incluant synthèse, mise en forme et conditions usage) doivent être considérés avec attention.

Cette étude a d'abord porté sur la dissolution d'échantillons de $(M^{IV}, Ln^{III})O_2$ et $(M^{IV}, M^{IV})O_2$ (où $M^{IV} = Th, U, Ce$; $Ln^{III} = La-Yb$), en tant que composés modèles. Elle a d'abord souligné le rôle important de paramètres conventionnels comme la température, l'acidité ou la nature du milieu de dissolution. Elle a aussi démontré une nette augmentation de la vitesse de dissolution normalisée liée à l'incorporation d'éléments trivalents au sein de CeO_2 ou de ThO_2 (en raison de la formation simultanée de lacunes en oxygène, lesquelles affaiblissent le réseau cristallin) [1,2] ou à l'hétérogénéité (e.g. distribution cationique à l'échelle micrométrique) pour plusieurs systèmes.

Par ailleurs, une attention particulière a porté sur l'effet des paramètres structuraux (composition chimique, homogénéité, structure cristalline) et microstructuraux (état de cristallisation, taux de densification, porosité, ...). Ces derniers sont notamment apparus importants pour les solides de forte résistance à la dissolution (i.e. ThO_2 , CeO_2 et solutions solides associées) [2,3]. Ainsi, la présence de défauts cristallins affecte la durabilité chimique de manière significative tandis que la taille des cristallites,

des grains et le taux de densification demeurent des paramètres de second ordre. Les observations menées par ESEM dans le cadre d'expériences *operando* de la dissolution, ont souligné le rôle capital de tels paramètres, d'identifier les zones préférentielles de dissolution (jonctions triples, joints de grains, puits de corrosion intragranulaires, hétérogénéité cationique, ...) puis d'en évaluer les nets effets en terme de topologie du matériau et de surface réactive [4].

References

- [1] D. Horlait et al., *Inorg. Chem.*, 51, 3868 (2012).
- [2] S. Szenknect et al., *J. Phys. Chem. C*, 116, 12027 (2012).
- [3] L. Claparede et al., *Inorg. Chem.*, 50, 11702 (2011).
- [4] D. Horlait et al., *J. Mater. Chem. A*, 2, 5193 (2014).

AF-16-1756

CARACTERISATION THERMOMECHANIQUE DES COMPOSITES SIC/SIC

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-1756

N. Sassane ¹, H. Serrar ², A. Benfoughal ².

¹Etudiante Doctorante - Annaba (Algérie), ²Chercheur - Annaba (Algérie).

Les composites thermostrostructuraux à matrice céramique (CMC) sont utilisés dans l'industrie aéronautique et spatiale pour des applications structurales à haute température. Leur emploi est envisagé dans certaines pièces de moteurs d'avions civils comme alternative aux solutions métalliques.

En raison de leurs propriétés de légèreté, de rigidité et de résistance spécifique, les matériaux composites sont utilisés de nos jours dans un nombre croissant d'applications dans des domaines de plus en plus étendus, allant de la recherche aérospatiale aux articles de sport grand public.

Dans cet optique, il est de venu inévitable d'avoir une meilleure connaissance possible de ces matériaux, en terme de microstructure et de propriétés thermomécaniques, afin de pouvoir suivre l'évolution de ces derniers sous l'action des sollicitations mécaniques et thermiques pour identifier les phénomènes d'endommagement, leurs initiation et leurs développement jusqu'à la rupture.

AF-16-1771

Structural Modeling of Water in a Reverse Monte Carlo (RMC) Simulation

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-1771

B. Kerboua.

Université - Tlemcen (Algérie).

Structural Modeling of Water in a Reverse Monte Carlo (RMC) Simulation

Mohammed Kotbi¹, Bachir Kerboua²

¹ corresponding author, Laboratoire de Physique Théorique (LPT), Université de Tlemcen 13000 (Algérie), m_kotbi_dz@yahoo.com

² Département de Mécanique, Université de Tlemcen 13000 (Algérie)

A Reverse Monte Carlo (RMC) [1] simulation based on experimental data, applicable without interaction potential, is used to study structural behavior of pure water at ambient temperature and aqueous electrolyte by a structural modeling.

The method of simulation Reverse Monte Carlo or RMC (3) presents the interest being applicable without specifying interactions (intra and/or intermolecular). It describes a three dimensional system on the atomic level based on the available experimental data and some geometric criteria's. Instead of introducing the interaction potential as in the classical methods (MD, MC), one computes a statistical parameter X^2 representing the difference between the calculated structure function and that are of the experiment. .

Experimental results obtained by the technique of neutron diffusion [2,3] are used. It is first achieved a RMC simulation on pure water [4,5] at ambient temperature, for which all three applied pair distribution functions $g_{ij}(r)$ ($i, j = O, H$) are

available and partial distribution ones for the electrolyte aqueous LiCl-6H₂O in its two thermodynamic states: Liquid at 300K and vitreous 120K. Functions of pair distribution calculated by RMC, oxygen - oxygen $g_{OO}(r)$ and center - center $g_{CC}(r)$ between two molecules, are chosen to observe the temperature effect. These functions show some similar results . One can observe, from a correlation distance $r = 4.4\text{\AA}$ until about 10\AA , that functions $g_{OO}(r)$ (resp. $g_{CC}(r)$) correspondent to water at the ambient temperature, and the vitreous solution oscillate in phase, while no order is observed in the liquid solution.

References

- [1] R .L. Mc Greevy, M.A. Howe and J.D. Wicks, RMCA Version 3, Oct. 1993.
- [2] J.F. Jal, K. Soper, P. Carmona, J. Dupuy, J. Phys. Cond. Matter (3) 551-567, 1991.
- [3] B. Prével, J.F. Jal, J. Dupuy-Philon, A.K. Soper, 1995, J. Chem. Phys., 103, 1986
- [4] M. Habchi, S.M. Mesli, M. Kotbi and H. Xu, Eur. Phys. J. B (2012) 85: 255.
- [5] P. Bopp, G. Jancsó, K. Heinzinger, Phys. Chem. Letters, No 2, Vol. 98(1983).

AF-16-1777

Nanocomposite à matrice aluminium renforcé par nanoTiC préparé par broyage et frittage réactif

16 - Matériaux en conditions extrêmes

#AF-16-1777

H. Kurita ¹, N. Samer ², J. Andrieux ², O. Dezellus ², S. Gourdet ³, T. Miyazaki ⁴, O. Martin ⁵, L. Chaffron ¹.

¹CEA, DEN/DANS/DMN/SRMA/LTME_x - Gif-Sur-Yvette (France), ²Laboratory of multi-materials and interfaces, University of Claude Bernard Lyon 1 - Villeurbanne (France), ³Airbus group innovations - Suresnes (France), ⁴Division Technique, École d'ingénierie, Université de Tohoku - Sendai (Japon), ⁵Mecachrome - Amboise (France).

Le développement de l'industrie aéronautique requiert l'utilisation de nouveaux matériaux métalliques présentant des propriétés spécifiques supérieures aux matériaux existants. Les Composites à Matrice Métallique (CMM) à nano-renforts sont particulièrement intéressants car les nano-renforts leur donnent une excellente usinabilité. Par contre, l'utilisation de nanoparticules dans l'industrie est problématique à cause des contraintes de sécurité liées à leur taille. Nous avons choisi le système aluminium/carbone/titane dans lequel nous avons montré la possibilité de générer des nanoparticules de carbure de titane par réaction au cours d'un frittage flash de précurseurs bien choisis. Il a également été montré que la taille des nanoparticules de TiC peut être contrôlée par la durée du traitement thermique. On observe une structure dual constituée d'une matrice d'aluminium et de grains composites, eux-mêmes constitués d'aluminium enrobant les nanoparticules de TiC. Par microscopie électronique en transmission, on observe les nanoparticules de TiC sont distribuées individuellement sans agglomération et que l'interface Al/nano TiC est propre. L'évaluation des propriétés mécaniques montrent une résistance à la traction du composite Al-34vol% nano TiCs supérieure à 600 MPa avec un allongement de 4.2% soit au-delà du critère d'emploi des CMM. Les veines d'Al qui ont été observées sur le faciès de rupture indiquent que l'aluminium pur contribue à l'allongement du composite Al-nano TiC. Ce taux d'allongement atteint 8% pour une teneur en renforts de 27 % volumique.

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

Index des auteurs

Index des auteurs :

A

Addab Y. [01139](#) | CI-16-1139
Alfano D. [00222](#) | CM-16-222
Ambroise J. [01027](#) | CM-16-1027
Ammar M.R. [00049](#) | CM-16-49, [01043](#) | CM-16-1043, [01197](#) | CM-16-1197
Andrieux J. [00878](#) | CM-16-878, [01102](#) | CM-16-1102, [01777](#) | AF-16-1777
Andújar J. [01215](#) | CM-16-1215
Antou G. [01317](#) | AF-16-1317
Aranda L. [01136](#) | CM-16-1136
Aubrun P. [00576](#) | CI-16-576
Audubert F. [01104](#) | CM-16-1104, [01642](#) | CM-16-1642

B

Balat-Pichelin M. [00089](#) | CM-16-89, [00222](#) | CM-16-222, [00307](#) | CM-16-307
Barrallier L. [00610](#) | AF-16-610
Beche E. [00222](#) | CM-16-222
Belhouchet H. [01527](#) | AF-16-1527
Ben Ayed L. [00934](#) | CM-16-934
Benali F. [01527](#) | AF-16-1527
Benfoughal A. [01756](#) | AF-16-1756
Berthod P. [01113](#) | CM-16-1113, [01118](#) | AF-16-1118, [01136](#) | CM-16-1136
Bertrand R. [00266](#) | AF-16-266
Besnier M. [00734](#) | CM-16-734
Bienvenu P. [00610](#) | AF-16-610, [01373](#) | CM-16-1373
Blein J. [00299](#) | CM-16-299, [01642](#) | CM-16-1642
Boigelot R. [01100](#) | CI-16-1100
Bonnamy S. [01642](#) | CM-16-1642
Bonnefoy O. [01194](#) | CM-16-1194
Bordas E. [00634](#) | CM-16-634
Bost N. [01197](#) | CM-16-1197
Bouaouadja N. [01527](#) | AF-16-1527
Bouchetou M.L. [01197](#) | CM-16-1197
Boulmer-Leborgne C. [01043](#) | CM-16-1043
Bouvry B. [00413](#) | CM-16-413
Brisembourg M. [01152](#) | CM-16-1152
Brissonneau L. [01387](#) | CM-16-1387
Bruyère R. [01434](#) | CM-16-1434

C

Cabodi I. [00117](#) | CM-16-117
Cagna C. [00610](#) | AF-16-610
Calais T. [00813](#) | CM-16-813
Camus G. [00266](#) | AF-16-266
Canizares A. [00049](#) | CM-16-49, [01043](#) | CM-16-1043
Canizarès A. [01197](#) | CM-16-1197
Carlot G. [00634](#) | CM-16-634
Castanié S. [00262](#) | CM-16-262
Caty O. [00786](#) | CM-16-786
Cavodeau F. [00174](#) | CM-16-174, [01067](#) | CM-16-1067
Cesco N. [00576](#) | CI-16-576
Chaffron L. [00878](#) | CM-16-878, [01777](#) | AF-16-1777
Chaix J.M. [01194](#) | CM-16-1194
Charpentier L. [00089](#) | CM-16-89
Charron M. [00786](#) | CM-16-786
Chazot O. [00089](#) | CM-16-89
Chollon G. [00813](#) | CM-16-813, [01224](#) | CI-16-1224
Chotard T. [00866](#) | CM-16-866, [01193](#) | CM-16-1193
Chupin F. [00433](#) | AF-16-433
Claparede L. [01643](#) | CM-16-1643

Clavier N. [00262](#) | CM-16-262, [00294](#) | AF-16-294, [01387](#) | CM-16-1387, [01643](#) | CM-16-1643
Colin X. [01104](#) | CM-16-1104
Conrath E. [01113](#) | CM-16-1113, [01118](#) | AF-16-1118, [01136](#) | CM-16-1136
Corona L. [01118](#) | AF-16-1118
Couégnat G. [00786](#) | CM-16-786
Couégnat G. [00668](#) | CM-16-668, [00813](#) | CM-16-813
Courouau J.L. [01561](#) | CM-16-1561
Courtial M. [00578](#) | AF-16-578

D

Dacheux N. [00262](#) | CM-16-262, [00294](#) | AF-16-294, [01190](#) | CM-16-1190, [01387](#) | CM-16-1387, [01643](#) | CM-16-1643
Dannoux-Papin A. [00433](#) | AF-16-433
Darie C. [01434](#) | CM-16-1434
David P. [00299](#) | CM-16-299, [00813](#) | CM-16-813, [01642](#) | CM-16-1642
De Bilbao E. [00419](#) | CM-16-419
De Noirfontaine M.N. [00578](#) | AF-16-578
De Sousa Meneses D. [00413](#) | CM-16-413, [01215](#) | CM-16-1215
Dekeyrel A. [00786](#) | CM-16-786
Del Campo L. [00413](#) | CM-16-413
Delaite C. [00174](#) | CM-16-174
Delamézière A. [00934](#) | CM-16-934
Delaunay D. [01396](#) | CM-16-1396
Deldicque D. [01306](#) | CI-16-1306
Dendievel R. [01194](#) | CM-16-1194
Desgranges L. [01360](#) | CM-16-1360
D'espinoze De Lacaille J.B. [00433](#) | AF-16-433
Desrayaud C. [01102](#) | CM-16-1102
Dezellus O. [00878](#) | CM-16-878, [01102](#) | CM-16-1102, [01777](#) | AF-16-1777
Dombrowski M. [00419](#) | CM-16-419
Drieux P. [00813](#) | CM-16-813
Duguay C. [01301](#) | CM-16-1301
Duguet T. [00222](#) | CM-16-222
Dunstetter F. [00578](#) | AF-16-578
Dupuy D. [01193](#) | CM-16-1193
Duquesne L. [00734](#) | CM-16-734
Duret K. [01118](#) | AF-16-1118

E

Echegut R. [00413](#) | CM-16-413
Echegut P. [00413](#) | CM-16-413, [01215](#) | CM-16-1215
Engerand P. [00786](#) | CM-16-786
Epherre J.F. [00734](#) | CM-16-734
Esvan J. [00222](#) | CM-16-222

F

Fantozzi G. [00230](#) | CM-16-230, [00727](#) | CM-16-727, [01527](#) | AF-16-1527
Faye D. [01425](#) | CM-16-1425
Fisher H.E. [01224](#) | CI-16-1224
Fitoussi J. [00697](#) | CM-16-697
Flaud V. [00222](#) | CM-16-222
Foucaud S. [01317](#) | AF-16-1317
Foucher F. [01197](#) | CM-16-1197
Fouletier J. [01387](#) | CM-16-1387, [01561](#) | CM-16-1561
François M. [01201](#) | CI-16-1201
Froment K. [01180](#) | CI-16-1180
Fuzet P. [00576](#) | CI-16-576

G

Gabard M. [01387](#) | CM-16-1387
Gaillard M. [01043](#) | CM-16-1043
Galle P. [01501](#) | AF-16-1501
Garcia P. [01373](#) | CM-16-1373
Garden J.L. [01434](#) | CM-16-1434
Gardiola B. [00878](#) | CM-16-878, [01102](#) | CM-16-1102
Gaubil M. [00413](#) | CM-16-413
Gautier-Luneau I. [01434](#) | CM-16-1434
Gelet J.L. [01194](#) | CM-16-1194
Gervais C. [01224](#) | CI-16-1224
Ghetta V. [01561](#) | CM-16-1561
Giacometti G. [01139](#) | CI-16-1139
Gillard A. [00786](#) | CM-16-786
Godin N. [00230](#) | CM-16-230, [00727](#) | CM-16-727
Gorondy Novak S. [00298](#) | AF-16-298, [00301](#) | CM-16-301
Gorse-Pomonti D. [00578](#) | AF-16-578
Goujon C. [01434](#) | CM-16-1434
Gouraud F. [00866](#) | CM-16-866
Gourdet S. [00878](#) | CM-16-878, [01102](#) | CM-16-1102, [01777](#) | AF-16-1777
Goutier S. [00576](#) | CI-16-576
Gracia J. [01104](#) | CM-16-1104
Guigue P. [01425](#) | CM-16-1425
Guillo P. [01193](#) | CM-16-1193
Guimbretiere G. [01043](#) | CM-16-1043
Guinebretière R. [00866](#) | CM-16-866

H

Hakoume D. [01396](#) | CM-16-1396
Hamidouche M. [01527](#) | AF-16-1527
Hereil P.L. [00924](#) | CM-16-924
Hodaj F. [01373](#) | CM-16-1373
Horlait D. [01643](#) | CM-16-1643
Huger M. [00866](#) | CM-16-866, [01193](#) | CM-16-1193

I

Iacono J. [00307](#) | CM-16-307

J

Jacques P. [00049](#) | CM-16-49
Jacques S. [00813](#) | CM-16-813
Jendli Z. [00697](#) | CM-16-697
Jérôme M. [00294](#) | AF-16-294
Jomard F. [00298](#) | AF-16-298, [00301](#) | CM-16-301
Jouannigot S. [00813](#) | CM-16-813
Julian-Jankowiak A. [00431](#) | AF-16-431
Just X. [01194](#) | CM-16-1194
Justin J.F. [00431](#) | AF-16-431

K

Karnatak N. [00878](#) | CM-16-878, [01102](#) | CM-16-1102
Kerboua B. [01771](#) | AF-16-1771
Knittel S. [01201](#) | CI-16-1201
Kovacevic E. [01043](#) | CM-16-1043
Kurita H. [01777](#) | AF-16-1777

L

Labbaye T. [01043](#) | CM-16-1043
Le Nader V. [01396](#) | CM-16-1396
Le Saout G. [01067](#) | CM-16-1067
Lebailly S. [00511](#) | AF-16-511
Lechelle J. [00294](#) | AF-16-294

Lechevalier D. [00413](#) | CM-16-413
Lefaix-Jeuland H. [00298](#) | AF-16-298, [00301](#) | CM-16-301
Legendre M. [01434](#) | CM-16-1434
Legros M. [00634](#) | CM-16-634
Leroy A. [01136](#) | CM-16-1136
Levet C. [00734](#) | CM-16-734
Leyssale J.M. [01224](#) | CI-16-1224
Li H. [01215](#) | CM-16-1215
Lopez-Cuesta J.M. [00174](#) | CM-16-174, [01067](#) | CM-16-1067
Lorentz V. [01561](#) | CM-16-1561
Lorrette C. [00266](#) | AF-16-266
Lucas R. [01317](#) | AF-16-1317

M

Macia F. [01561](#) | CM-16-1561
Maître A. [01317](#) | AF-16-1317
Mané Z. [00230](#) | CM-16-230
Mariage E. [00576](#) | CI-16-576
Martin O. [00878](#) | CM-16-878, [01102](#) | CM-16-1102, [01777](#) | AF-16-1777
Martin C. [01139](#) | CI-16-1139
Mathiaud J. [00734](#) | CM-16-734
Mathieu S. [01201](#) | CI-16-1201
Maugard B. [01187](#) | CI-16-1187
Mear F. [00262](#) | CM-16-262
Mellet N. [01139](#) | CI-16-1139
Menad N.E. [01501](#) | AF-16-1501
Menard Y. [01501](#) | AF-16-1501
Mesbah A. [01190](#) | CM-16-1190, [01643](#) | CM-16-1643
Mespoulet J. [00924](#) | CM-16-924
Michel B. [00610](#) | AF-16-610
Michel M. [01027](#) | CM-16-1027
Michel R. [00049](#) | CM-16-49
Miro S. [00634](#) | CM-16-634
Miyazaki T. [01777](#) | AF-16-1777
Montagne L. [00262](#) | CM-16-262
Muccioli A. [01561](#) | CM-16-1561

N

Navet A. [01136](#) | CM-16-1136
Nickel K. [00089](#) | CM-16-89
Nkou Bouala G. [00262](#) | CM-16-262
Nkou Bouala G.I. [00294](#) | AF-16-294
Nouari M. [00934](#) | CM-16-934

O

Ohin D. [01317](#) | AF-16-1317
Omaly P. [00307](#) | CM-16-307
Onofri C. [00634](#) | CM-16-634
Oppetit A. [00230](#) | CM-16-230
Otazaghine B. [00174](#) | CM-16-174, [01067](#) | CM-16-1067

P

Pageot J. [01306](#) | CI-16-1306
Palancher H. [00634](#) | CM-16-634
Pallier C. [01224](#) | CI-16-1224
Panerai F. [00089](#) | CM-16-89
Papet P. [00117](#) | CM-16-117
Pardanaud C. [01139](#) | CI-16-1139
Patrick S. [00049](#) | CM-16-49
Pedraza F. [00262](#) | CM-16-262
Pégourié B. [01139](#) | CI-16-1139
Peillon N. [01102](#) | CM-16-1102
Pelloquin G. [01301](#) | CM-16-1301

Perarnau D. [00222](#) | CM-16-222
Perrot G. [00668](#) | CM-16-668, [00734](#) | CM-16-734
Peyratout C. [01193](#) | CM-16-1193
Pierre Y. [00299](#) | CM-16-299, [01642](#) | CM-16-1642
Pierson G. [01118](#) | AF-16-1118
Pillière H. [00419](#) | CM-16-419
Plaindoux P. [01434](#) | CM-16-1434
Plassard F. [00924](#) | CM-16-924
Plazanet F. [00576](#) | CI-16-576
Podor R. [00262](#) | CM-16-262, [00294](#) | AF-16-294
Poirier J. [00419](#) | CM-16-419, [01100](#) | CI-16-1100,
[01180](#) | CI-16-1180, [01197](#) | CM-16-1197
Portebois L. [01201](#) | CI-16-1201
Prat A. [01434](#) | CM-16-1434
Prele J.C. [01387](#) | CM-16-1387
Prima F. [00301](#) | CM-16-301
Prud'homme E. [01027](#) | CM-16-1027

R

Raimboux N. [01043](#) | CM-16-1043
Raison P.E. [01361](#) | CM-16-1361
Rambier R. [01104](#) | CM-16-1104
Ravaux J. [00262](#) | CM-16-262
Rebillat F. [01152](#) | CM-16-1152
Reignier B. [00786](#) | CM-16-786
Reynaud P. [00230](#) | CM-16-230, [00727](#) | CM-16-727
Ricchiuto M. [00668](#) | CM-16-668
Richard T. [01100](#) | CI-16-1100
R'mili M. [00230](#) | CM-16-230, [00727](#) | CM-16-727
Robisson A.C. [01373](#) | CM-16-1373
Rochais D. [00299](#) | CM-16-299
Roger J. [01102](#) | CM-16-1102
Romain L. [00294](#) | AF-16-294
Roubin P. [01139](#) | CI-16-1139
Roure I. [01373](#) | CM-16-1373
Rousseau B. [01396](#) | CM-16-1396
Rouzaud J.N. [01306](#) | CI-16-1306

S

Sabathier-Devals C. [00634](#) | CM-16-634
Samer N. [00878](#) | CM-16-878, [01777](#) | AF-16-1777
Sassane N. [01756](#) | AF-16-1756
Sauder C. [00266](#) | AF-16-266
Saunier S. [01102](#) | CM-16-1102
Scaillet B. [01215](#) | CM-16-1215
Schuster F. [01642](#) | CM-16-1642
Schweitzer T. [01136](#) | CM-16-1136
Sciti D. [00222](#) | CM-16-222
Sellidj A. [00511](#) | AF-16-511

Seron A. [01501](#) | AF-16-1501
Serran H. [01756](#) | AF-16-1756
Serre A. [01642](#) | CM-16-1642
Serruys Y. [00634](#) | CM-16-634
Signes-Frehel M. [00578](#) | AF-16-578
Simon P. [01043](#) | CM-16-1043, [01197](#) | CM-16-1197
Sirotti F. [01224](#) | CI-16-1224
Smith A.L. [01361](#) | CM-16-1361
Sonnier R. [00174](#) | CM-16-174, [01067](#) | CM-16-1067
Steil C. [01387](#) | CM-16-1387
Steil M.C. [01561](#) | CM-16-1561
Suffren Y. [01434](#) | CM-16-1434
Supie P. [00576](#) | CI-16-576
Szenknect S. [01190](#) | CM-16-1190, [01643](#) | CM-16-1643

T

Talamoni Y. [00576](#) | CI-16-576
Teyssandier F. [01152](#) | CM-16-1152, [01224](#) | CI-16-1224
Thévenin G. [01100](#) | CI-16-1100
Thomas G. [01194](#) | CM-16-1194
Tocino F. [01190](#) | CM-16-1190, [01643](#) | CM-16-1643
Trolliard G. [01317](#) | AF-16-1317
Trufflandier L. [01224](#) | CI-16-1224

V

Vauchy R. [01373](#) | CM-16-1373
Véron E. [00049](#) | CM-16-49, [00419](#) | CM-16-419
Viala J.C. [01102](#) | CM-16-1102
Vignoles G. [00337](#) | CM-16-337
Vignoles G.L. [00668](#) | CM-16-668, [00734](#) | CM-16-734,
[00786](#) | CM-16-786
Vilasi M. [01201](#) | CI-16-1201
Viretto A. [01067](#) | CM-16-1067

W

Wallez G. [01361](#) | CM-16-1361
Walrick J.C. [00697](#) | CM-16-697
Wang G. [00578](#) | AF-16-578
Warmont F. [01642](#) | CM-16-1642
Weisbecker P. [01224](#) | CI-16-1224

Z

Zabiego M. [00299](#) | CM-16-299
Zacharie-Aubrun I. [00610](#) | AF-16-610
Zenja S. [00934](#) | CM-16-934