Journée des doctorants 2éme année
Jeudi 05 janvier 2017
UPS Amphi Baillaud

À partir de 8h30 accueil des participants autour d'un café, d'un jus de fruit…

09:00	**Introduction**	**Ch. LAURENT**		
09:05		**BARTHELEMY**	**Inthuga**	Etude de matériaux oxydes de type delafossite pour des propriétés thermoélectriques
09:20		**BEAUX**	**Jordan**	Utilisation d'une amine filmante pour la protection des aciers au carbone : Application à l'industrie nucléaire
09:35		**BEDEL**	**Vincent**	Analyse du comportement électrique de polymères chargés en particules conductrices pour un revêtement protection foudre
09:50		**BOISSON**	**Marylou**	Étude des effets d'irradiation sur les premiers stades d'oxydation des aciers inoxydables austénitiques de type 316L
10:05		**BOYER**	**Quentin**	Formulation d'un nouveau traitement de conversion exempt de Chrome pour application sur alliage d'aluminium aéronautique
10:20		**CHATTI**	**Fedhel**	Modélisation numérique d'un matériau fibreux à base des fibres enchevêtrées
10:35	**Pause**			
10:55		**COULSON**	**Mike**	Propriétés thermiques de matériaux composite à matrice polymère et carbone vitreux
11:10		**DAVID**	**Matthieu**	Approche multi-échelle de l'influence des impuretés sur la solubilité de l'oxygène dans le nickel
11:25		**EBEL**	**André**	Effect of water vapor on high temperature oxidation of austenitic cast stainless steel for exhaust applications
11:40		**FERRAGE**	**Loïc**	Assemblage céramique-métal élaboré par fusion/frittage sélectif (ve) par laser d'un lit de poudre
11:55		**GENTY**	**Sébastien**	Physico-chimie d'adhésifs polymérisés par voies non conventionnelles et adhérence sur alliages base aluminium
12:10	**Pause Déjeuner**			

14:00		**HERNANDEZ LOPEZ**	**Ana-Maria**	Impact of secondary phases on the dielectric properties of multilayer ceramic capacitors based on barium titanate
14:15		**IERMAKOVA**	**Daria**	Advanced electrodes for energy storage applications
14:30		**LAVEISSIERE**	**Marie**	Elaboration de revêtements par oxydation micro-arcs sur alliage de titane TA6V
14:45		**LELEU**	**Samuel**	Caractérisation de la résistance à la corrosion d'alliages de magnésium par spectroscopie d'impédance électrochimique
15:00		**MILANESE**	**Julien**	Rupture inter granulaire assistée par l'oxydation et corrosion sous contrainte de produits minces en alliages 718 : Rôle de la microstructure et de la chimie des joints de grains
15:15	**Pause**			
15:35		**MOTSI**	**Glenda Tsholofelo**	Spark Plasma Sintering of Titanium based Composites reinforced with Carbides nanoparticles
15:50		**OGER**	**Loïc**	Fragilisation par l'hydrogène des alliages d'aluminium sans Cu de la série 7000 pour des applications dans le secteur automobile
16:05		**PIERRE**	**Camille**	Elaboration, caractérisation et étude des propriétés de revêtements bioactifs à la surface d'implants dentaires
16:20		**RADINGOANA**	**Precious Manti**	Spark Plasma Sintering of Metal Oxides Nanoparticles Dispersed in a Polymer Matrix for Thermoelectric Applications
16:35		**ROUMANILLE**	**Pierre**	Nouveaux matériaux sans plomb pour le packaging électronique à basse température
16:50		**SEVERAC**	**Laura**	Métacomposites métal-oxyde élaborés par frittage flash (SPS)
17:05	**Conclusion de la Journée**			

Résumés des présentations

1. Etude de matériaux oxydes de type delafossite pour des propriétés thermoélectriques

I. BARTHELEMY

Dans le cadre des enjeux éco énergétiques actuels, la thermoélectricité qui permet la conversion directe et réciproque de l'énergie thermique en énergie électrique, apparaît comme un sujet de recherche prometteur. Pour améliorer le rendement énergétique et pour miniaturiser les dispositifs thermoélectriques, plusieurs axes de recherches sont actuellement suivis dont le développement de matériaux sous forme de couches minces. En effet, pour qu'un matériau thermoélectrique soit performant, il faut qu'il ait une conductivité électrique élevée, un coefficient de Seebeck élevé et une conductivité thermique faible. Il est possible de « contrôler » la variation de ces grandeurs physiques à l'échelle nanométrique notamment avec l'épaisseur et la nanostructuration.

Les oxydes fortement dopés, dégénérés et à large gap sont des bons candidats dans la recherche des nouveaux matériaux thermoélectriques notamment à haute température du fait de leur stabilité chimique. De ce fait, nous nous intéressons dans notre étude à des oxydes, plus particulièrement à des oxydes de type delafossite comme le $CuCrO_2$ dopé avec Mg. Les résultats significatifs obtenus à ce jour seront présentés.

2. Utilisation d'une amine filmante pour la protection des aciers au carbone : Application à l'industrie nucléaire

J. BAUX

L'industrie nucléaire est en constante recherche de voies d'optimisation afin d'améliorer la disponibilité des centrales. Concernant le circuit secondaire des réacteurs à eau sous pression (REP), les exploitants cherchent à limiter voire stopper les phénomènes de corrosion pouvant affecter les matériaux en acier au carbone, composant en grande majorité ce circuit. En effet, lors des phases d'arrêt, la corrosion généralisée de l'acier au carbone peut conduire à la dégradation de certains composants. En fonctionnement, les tuyauteries en acier au carbone subissent un phénomène de corrosion-érosion conduisant à diminuer leur épaisseur et engendrer la présence de produits de corrosion dans l'écoulement.

L'optimisation du conditionnement chimique du circuit secondaire en fonctionnement et des conditions de conservation lors des arrêts fait l'objet de recherches continues au sein d'EDF. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion, respectueux de l'environnement, de type amines filmantes (AF) constitue une voie d'étude intéressante afin de protéger les composants en acier au carbone en particulier lors des phases d'arrêt.

Le but de ce travail de thèse est d'étudier le comportement et l'efficacité d'une amine filmante pour la protection des aciers au carbone dans les conditions représentatives des centrales REP. Pour ce travail, les outils électrochimiques sont tout à fait adaptés pour identifier et caractériser l'adsorption d'un inhibiteur sur des surfaces métalliques en fonction des conditions de dépôt, choisies de manière à se rapprocher des conditions réelles.

Ainsi, il est par exemple possible de suivre par spectroscopie d'impédance électrochimique l'influence de paramètres physico-chimiques (pH, concentration en AF, température, vitesse d'écoulement) sur l'efficacité de l'inhibiteur vis-à-vis de la corrosion. Ces résultats seront

complétés par des observations au microscope optique, des mesures d'angles de gouttes et autres caractérisations physiques afin de faire le lien entre morphologie, caractère hydrophobe et efficacité inhibitrice des films formés.

3. Analyse du comportement électrique de polymères chargés en particules conductrices pour un revêtement protection foudre

V. BEDEL

Les composites à matrice polymère sont de plus en plus utilisés en aéronautique du fait de leur faible masse. Les composites poly (époxy) renforcés par des fibres de carbone possèdent un niveau de conductivité électrique insuffisant pour dissiper les courants engendrés par un impact foudre. Ce faible niveau de conduction est liée au caractère isolant de la matrice et peut conduire à la dégradation du composite sous forme de brûlures et de délaminages. La protection actuelle des fuselages est assurée par un grillage métallique déployé, généralement en cuivre (ECF), disposé comme dernier pli de la structure composite. Cette solution efficace présente cependant quelques inconvénients tels qu'un surplus de masse non négligeable, des difficultés de mise en œuvre dues à la rigidité du grillage métallique, ainsi que les faibles possibilités de réparation en cas de détérioration suite à un impact foudre.

Les revêtements polymères composites conducteurs faiblement chargés (<5% volumique) peuvent être utilisés pour améliorer la conductivité électrique de surface de la structure. Ce type de matériaux est obtenu par l'insertion de charges conductrices de haut facteur de forme. L'utilisation de fils submicroniques d'argent possédant un facteur de forme (L/D) proche de 250 conduit à des valeurs de seuil de percolation électrique théorique inférieur à 1% volumique.

Ce type de composite conducteur a été obtenu avec des matrices polymères thermoplastiques et présente un seuil de percolation expérimental inférieur à 1% volumique pour une conductivité électrique transverse de 10^2 $S.m^{-1}$, soit dix mille fois plus importante que celle d'un composite polymère renforcé par des fibres de carbone. A partir de ces résultats, nous proposons de réaliser un revêtement composite conducteur électrique à matrice thermodurcissable poly (époxy) afin d'améliorer la conductivité électrique de surface des structures aéronautiques et de réduire la masse globale du système de protection contre la foudre.

4. Étude des effets d'irradiation sur les premiers stades d'oxydation des aciers inoxydables austénitiques de type 316L

M. BOISSON

L'irradiation neutronique provoque des évolutions microstructurales (création de boucles de dislocations, de blacks dots, ségrégation induite par l'irradiation…) au sein des composants internes des cuves Reacteurs à Eau sous Pression (REP). Ces modifications ont pour conséquences de faire évoluer les propriétés mécaniques des aciers utilisés. Elles semblent être à l'origine d'une sensibilisation à la corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation (IASCC) qui peut mener à la fissuration de certains composants comme les vis d'internes. Afin de mieux comprendre l'interaction entre la corrosion et l'irradiation, des échantillons d'alliage 316L vont être irradiés aux protons avant d'être oxydés dans un milieu REP simulé (de 2 min à 24h d'oxydation). Les oxydes formés vont voir leur épaisseur, structure,

composition et morphologies étudiés, d'une échelle macroscopique (Raman, GXRD, MEB) à l'échelle nanoscopique (MET, STEM, HRTEM, HREELS,). L'orientation cristallographique du grain de métal sous-jacent sera prise en compte pour observer l'impact de celle-ci sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde. Un intérêt particulier sera porté sur les joints de grains.

5. Formulation d'un nouveau traitement de conversion exempt de Chrome pour application sur alliage d'aluminium aéronautique

Q. BOYER

En vue de répondre aux exigences des réglementations environnementales, de nouvelles protections anticorrosion doivent être développées. Cette thèse vise à formuler un nouveau traitement de conversion sans chrome, le chrome VI étant visé par la réglementation REACH du fait de sa très forte toxicité. Pour cela, plusieurs inhibiteurs de corrosion sont à l'étude. Les réactions de surface et d'interface sont étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Des méthodes de caractérisation complémentaires telles que le MEB/FIB et le MET permettent d'étudier la morphologie et la composition de ces couches dans le but de proposer des mécanismes de protection et de discriminer les systèmes.

6. Modélisation numérique d'un matériau fibreux à base des fibres enchevêtrées

F.CHATTI

Les structures sandwichs sont largement utilisées dans les applications aérospatiales grâce à leur bon rapport rigidité sur masse, mais elles ont l'inconvénient de présenter un faible amortissement vibratoire. Dans le but d'améliorer cet amortissement, un matériau d'âme à base de fibres enchevêtrées a été développé.

Ce matériau fibreux est élaboré à partir de différents types de fibres tels que le carbone, le verre ou un mélange entre les deux. En plus de son bon amortissement vibratoire, ce matériau offre d'autres propriétés intéressantes telles que la porosité ouverte, la possibilité d'intégrer des propriétés multifonctionnelles et d'épouser des formes complexes.

Durville a développé une approche éléments finis basée sur la discrétisation des zones d'interactions à partir d'une géométrie intermédiaire afin de simuler le comportement mécanique des poutres croisées. Beil et Roberts ont présenté une simulation numérique de la compression d'un réseau de fibres composé de 50 fibres générées aléatoirement dans un VER. Le contact des fibres a été modélisé à partir des forces de friction et de répulsion.

Récemment, un modèle analytique a été proposé dans le but de modéliser son comportement mécanique en compression et de l'optimiser. Une autre étude [6] a été consacrée au comportement de ces matériaux en cisaillement.

L'objectif principal de ce travail consiste à modéliser par éléments finis le comportement du matériau enchevêtré à base d'un seul type de fibres ou à base d'un mélange de plusieurs types.

Un modèle numérique 3D a été développé pour représenter le comportement en compression d'un réseau de fibres d'une fraction volumique initiale de 6%.

Dans un premier temps, les fibres sont générées de façon aléatoire dans un volume élémentaire représentatif (VER). Une étude a également été menée sur l'isotropie morphologique et mécanique de ce VER.

Les résultats des simulations numériques montrent une bonne concordance avec les courbes expérimentales de compression.

Le modèle proposé est utilisé pour mieux comprendre le comportement mécanique des fibres enchevêtrées et en particulier pour mettre en évidence les effets des différents paramètres morphologiques (longueur, types des fibres et diamètre des fibres...) et les paramètres mécaniques (densité initiale, coefficient de frottement ...).

7. Propriétés thermiques de matériaux composite à matrice polymère et carbone vitreux

M. COULSON

L'allègement des structures est un point capital dans l'industrie de l'aéronautique et du spatial. Les matrices polymères thermoplastiques, comme les PEKKs (PolyEtherKetoneKetone), qui présente une densité inférieur à celle des métaux répondent bien aux exigences techniques, économiques et environnementales.

Le comportement des matrices PEKK a été étudié par Analyse Mécanique Dynamique et par Calorimétrie Différentielle à Balayage. Des matériaux composites PEKK/Carbone Vitreux ont été élaborés dans le but de mesurer la conductivité thermique et la conductivité électrique.

Plusieurs méthodes de mesure de la conductivité thermique existent, soit en condition de mesure stationnaire, soit en conditions transitoires. La méthode avec un flux de chaleur stationnaires dite 'méthode des plaques chaudes gardées' requière un équilibre thermique et donc un temps de mesure élevé. Le flux de chaleur doit être également unidirectionnel, pour cette raison nous utilisons des échantillons épais (~3 mm d'épaisseur) et large (~50 mm de diamètre). Cependant, si ces conditions sont respectées, le résultat obtenu par cette méthode est très précis[1]. La méthode transitoire permet d'obtenir des résultats plus rapidement et peut être utilisé sur des échantillons plus petits mais au prix d'une moins bonne précision[2].

Les composites PEKK/Carbone vitreux étant des isolants électriques nous avons utilisé la Spectroscopie Diélectrique Dynamique pour les mesures de conductivité électrique.

Ainsi nous présenteront l'évolution de la conductivité électrique et thermique des matériaux composite en fonction du pourcentage volumique de carbone vitreux dans la matrice polymère, et l'étude faite sur les matrices PEKK sera également exposée.

8. Approche multi-échelle de l'influence des impuretés sur la solubilité de l'oxygène dans le nickel.

M. DAVID

La compréhension des phénomènes de dissolution et des mécanismes de diffusion de l'oxygène dans les métaux est cruciale pour comprendre et prédire leurs comportements dans les atmosphères oxydantes. Ainsi, des observations expérimentales suggèrent que certaines espèces en insertion, en particulier le carbone et l'hydrogène, peuvent modifier la perméabilité de l'oxygène dans les alliages de nickel.

Nous aborderons la solubilité de l'oxygène via une approche multi-échelle, en prenant en compte les interactions de l'oxygène avec les autres espèces en solutions et les lacunes au sein du nickel. Dans un premier temps, une étude à l'échelle atomique au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été réalisée afin de déterminer les énergies de formation et de ségrégation des petits amas constitues de lacunes (V) et d'atomes O, C, H occupant soit des sites octaédriques soit des sites tétraédriques. Les types d'amas considères sont les amas X_n, XY, VX, VX_n et V_2X (où X et Y correspondent à O, C, H ou N). Nous présenterons et analyserons les différentes configurations stables de ces amas. Par exemple, les amas VX ont une forte énergie de ségrégation. Nous extrayons de ces résultats DFT les énergies d'interactions de paires (X_1X_2) en fonctions de leurs longueurs et des sites occupés par X_1 et X_2.

Enfin, nous discuterons de l'impact des interactions sur la concentration d'équilibre de chacun des défauts abordés en se basant sur une approche statistique paramétrée sur nos données DFT.

9. Effect of water vapor on high temperature oxidation of austenitic cast stainless steel for exhaust applications

A. EBEL

Automotive exhaust manifolds are made of cast iron-base materials such as austenitic steels and high-Si ferritic cast irons. Their corrosion behavior at service temperature has been extensively studied under air and exhaust gases. It is experimentally well established that their oxidation kinetics are highly sensitive to the presence of water vapor, though the mechanism for such an effect is still controversial.

Isothermal oxidation tests were performed on a Fe-20Cr-10Ni austenitic cast stainless steel at 700°C, 850°C and 950°C for 50 hours in dry and wet (5vol% H2O) synthetic air using a SETARAM thermogravimetry unit. Additional tests were run at 950°C with in situ variation of the oxidizing atmosphere from dry to wet air and from wet to dry air. Oxidation products were then characterized by XRD, Raman spectroscopy and SEM-EDS.

Oxidation in dry air led to parabolic kinetics correlated with outward formation of a duplex scale made of Cr2O3 and MnCr2O4. After a first stage with low kinetics and formation of Cr2O3 and MnCr2O4, oxidation in wet air led to breakaway with kinetics several orders of magnitude higher than in dry air. This breakaway was correlated with the inner formation of (Ni,Cr,Fe)3O4 spinel oxide and outer formation of Fe2O3.

Oxidizing in dry air before exposure to wet air strongly delayed the time to breakaway. Oxidizing in dry air after exposure to wet air led to the formation of a Cr2O3 scale at the metal-oxide interface that greatly reduces oxidation kinetics.

Tests under continuous exposure to dry and wet air at different temperatures enabled us to quantify the effect of water vapor on oxide scale formation and oxidation kinetics of this alloy. Tests with in situ variation of the water vapor content enabled us to better understand the effect of water vapor on the oxidation mechanisms. These experiments showed us that water vapor had an effect on both the growth mechanisms of the scales and the transport phenomenon.

10. Assemblage céramique-métal élaboré par fusion/frittage sélectif (ve) par laser d'un lit de poudre

L. FERRAGE

Le récent engouement pour la fabrication additive, et notamment la SLM et SLS, a amené de nouvelles problématiques, tant au niveau de la maîtrise du procédé que de l'ingénierie des matériaux. Un des nouveaux enjeux est l'élaboration de multi-matériaux, et plus particulièrement d'assemblages céramique-métal. En effet, la fabrication de pièces monolithiques à partir de ces deux familles de matériaux peut trouver de potentielles applications dans les domaines du biomédical, de l'énergie, de l'aéronautique, du luxe…

Si la fusion sélective par laser de matériaux métalliques est aujourd'hui bien connue, la mise en forme de céramiques par ce procédé n'est pas maîtrisée.

Une étude expérimentale sur la mise en forme des céramiques constitue donc le premier objectif de cette thèse. Pour cela, des matériaux modèles ont été choisis (zircone yttriée et hydroxyapatite) et une stratégie combinant l'optimisation des paramètres procédé, la physico-chimie du matériau précurseur, et l'emploi de machines à lasers de longueurs d'onde différentes a été mise en place et a permis de réaliser et caractériser les premières pièces.

Le second objectif de la thèse est la réalisation d'assemblages entre une céramique et un métal, élaborés entièrement par SLM/SLS. La nature très différente des matériaux mis en jeu (coefficient de dilatation, température de fusion, absorptivité, structure cristalline) constitue la problématique majeure dans l'obtention d'une interface stable. Les premiers essais incluant ou non une interface à gradient de composition ont permis d'identifier une voie prometteuse.

11. Physico-chimie d'adhésifs polymérisés par voies non conventionnelles et adhérence sur alliages base aluminium

S. GENTY

Les adhésifs et matériaux de calages sont utilisés lors des opérations d'assemblage afin de combler les interstices entre les pièces assemblées. Dans l'aéronautique, l'augmentation des cadences de production amène à faire évoluer les temps caractéristiques (cinétique) de ces produits : ainsi, les matériaux de demain devront atteindre leur complète réticulation en quelques minutes, sans pour autant réduire le temps de manipulation. Cette antinomie ne peut être atteinte qu'en considèrent une polymérisation initialement lente, mais pouvant être accélérée à tout moment. Ce projet de thèse CIFRE a donc pour objectif de sélectionner des voies de polymérisation non-conventionnelles de poly-époxydes, et de comprendre les paramètres influençant la chimie des adhésifs ainsi synthétisés de même que leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques, thermiques et d'adhérence.

12. Impact of secondary phases on the dielectric properties of multilayer ceramic capacitors based on barium titanate

A. María HERNANDEZ LOPEZ

Barium titanate (BaTiO3) is widely used as the dielectric material of multilayers capacitors. The doping of barium titanate with rare-earth elements is a common method for improving its dielectric properties. Both the content and the dopant distribution are important since they

impact the microstructure and the structure of the material. If secondary phases are formed, such as precipitates, these can affect the properties in a negative and less predictable way.

Since another factor is the distribution of suchprecipitates, as well as the nature of their properties, the final material could be conductive rather than dielectric.

Given these reasons, investigating the concentration and sintering conditions that lead to formation of secondary phases is the purpose of this research. Two types of barium titanate were used for this study; the first one was pure while the second type was commercially produced, containing several additives. These powders were mixed with Y2O3: 2.5, 5 and 20 wt%, and then sintered with different cycles. Samples were characterized using XRD and SEM. The density of the obtained ceramics was determined by Archimedes method. We report here the first results on the sintered materials, and discuss the relation between dopant content, sintering conditions and the microstructure.

13. Advanced electrodes for energy storage applications

D. IERMAKOVA

During the last century batteries received the increased research interest and have risen with the development of portable electronics and now entering also the field of electrical transportation and being also considered for grid application. Although lithium-ion batteries (LIB) could potentially meet all these tough challenges, one must take into account that lithium is not very abundant in the Earth crust and its distribution is limited to only few countries in the world. Sodium-ion battery (SIB) materials research has recently boosted within the scientific community, since sodium resources are “unlimited”, geographically distributed, and not expensive.

In our work we had focused on the electrode materials for SIB, specifically on Na_xVO_2. This material could possibly be used as a cathode for Na-ion batteries but, due to its low voltage, was discarded as so by scientific community. However, Na_xVO_2 still remains attractive due to its constantly changing structure with decreasing of Na^+ content. Also with different synthesis routs it is possible to get a layered compound, which theoretically could be delaminated afterwards. Combination of all the factors mentioned above could bring not only increase in energy density, due to voltage window increase, but also power, due to increase of surface area in delaminated Na_xVO_2.

14. Elaboration de revêtements par oxydation micro-arcs sur alliage de titane TA6V

M. LAVEISSIERE

L’alliage de titane TA6V est de plus en plus utilisé pour des applications dans le domaine aéronautique, en particulier pour des pièces en température (100-400°C), pour lesquelles les alliages d’aluminium sont exclus. Cependant l’alliage de titane TA6V présente des propriétés tribologiques insuffisantes, notamment de résistance à l’usure. La thèse a pour objectif d’élaborer, par oxydation micro-arcs (OMA), des revêtements sur alliage TA6V en vue d’améliorer ces propriétés.

Une étude bibliographique a tout d’abord permis de déterminer que la composition du bain, la densité de courant et le temps de traitement sont des paramètres importants pour contrôler le procédé et obtenir des revêtements aux propriétés intéressantes.

Ensuite, nos premières expériences ont commencé à mettre en évidence l'influence des paramètres opératoires (électrolyte, signal électrique) sur les caractéristiques des revêtements, notamment leur morphologie et leur composition chimique, certains composés ou phases pouvant potentiellement améliorer les propriétés tribologiques du TA6V.

15. Caractérisation de la résistance à la corrosion d'alliages de magnésium par spectroscopie d'impédance électrochimique

S. LELEU

L'industrie aéronautique est à la recherche de matériaux avec une faible densité et une bonne résistance mécanique permettant l'allégement des structures. Les alliages de magnésium de nouvelle génération présentent une masse volumique inférieure à 1,9 $g.cm^3$ et de bonnes propriétés mécaniques permettant de répondre à ce besoin. Cependant, leur usage est limité en partie par l'absence d'une solution de protection anticorrosion efficace et respectueuse de l'environnement liée à la forte réactivité du matériau. En outre, le mécanisme de corrosion du magnésium n'est pas élucidé et est toujours sujet à controverse. Par ailleurs, si le rôle de certains éléments d'alliages, comme l'aluminium, a été largement étudié, celui des terres rares est toujours discuté.

Un des objectifs de ce travail de thèse est de comparer la résistance à la corrosion de plusieurs nuances d'alliages de magnésium utilisés en aéronautique. L'impédance électrochimique constitue un outil de choix pour le suivi au cours du temps des processus de corrosion dans un milieu aqueux.

Les diagrammes d'impédance obtenus au cours du temps d'immersion pour le magnésium pur et plusieurs nuances d'alliages, avec une électrode tournante dans une solution de Na_2SO_4 0.1 M, seront présentés et discutés. La figure 1 montre par exemple les diagrammes d'impédance tracés en coordonnées de Nyquist pour les différents alliages de l'étude après 24 heures d'immersion dans un milieu Na_2SO_4. La résistance de transfert de charge, associée à la première boucle capacitive, permet l'évaluation de la vitesse de corrosion. Ainsi, l'AZ91D, l'AZ31B et le WE43A présentent une meilleure résistance à la corrosion. Les courbes courant-tension ainsi que les micrographies obtenues sur les différents alliages seront également discutées et permettent de mieux comprendre le rôle des éléments d'alliages.

16. Rupture inter granulaire assistée par l'oxydation et corrosion sous contrainte de produits minces en alliages 718 : Rôle de la microstructure et de la chimie des joints de grains.

J. MILANESE

L'alliage 718 est le matériau choisi par AREVA pour la fabrication des ressorts de grilles permettant le maintien mécanique des crayons combustibles dans les assemblages AFA3G et sur lesquels des cas d'endommagement par Corrosion Sous Contrainte (CSC) ont été observés. Des études antérieures ont permis de reproduire l'endommagement en service des ressorts et d'identifier de nouveaux paramètres de fabrication améliorant la résistance à la CSC du matériau. Cependant, les mécanismes mis en jeu et le bon comportement des ressorts issus d'une gamme de fabrication modifiée ne sont pas encore totalement compris. Le travail de recherche est principalement focalisé sur les effets de la microstructure et des éléments interstitiels sur la sensibilité de l'alliage, dans le but d'identifier les potentiels mécanismes à

l'origine de l'endommagement ou de l'inhibition de celui-ci. Une grande partie du travail consistera également à valider la résistance à la fissuration par CSC de la gamme modifiée dans une démarche d'industrialisation du nouveau procédé.

17. Spark Plasma Sintering of Titanium based Composites reinforced with Carbides nanoparticles

G. MOTSI

Titanium matrix composites (TMC) are advanced materials of titanium and its alloys consisting of reinforcing phase embedded in titanium matrix. Titanium matrix is normally reinforced with continuous or discontinuous ceramic, oxides and nitride phases. Continuously reinforced TMCs are difficult to fabricate, have anisotropic properties and are expensive. Hence, discontinuous reinforced TMCs tend to be desirable due to the ease of fabrication, isotropic properties and reduced cost. The composites are normally fabricated by introducing the expensive pure micron-sized TiB_2 and TiC reinforcement phases into the Ti matrix. This method leads to the formation of undesirable intermediate phases at the matrix-reinforcement interphase acting as stress concentrators leading to deterioration of mechanical properties. Therefore, these discontinuous TMCs can be economically synthesized and densified by reactive spark plasma sintering technique. The fabrication involves chemical reactions between Ti and B_4C to produce TiC, TiB_2 and TiB. The incorporation of the above mentioned reinforcements at nanoscale in the titanium matrix has not been fully studied for the TMCs. The resultant composites have good microstructural characteristics such as clean interface between the matrix and reinforcing phase, the intermediate phases are eliminated, good dispersion of reinforcing phase is achieved and mechanical properties will be improved. In this regard, the focus of this study is to develop nano-size discontinuous reinforced TMCs from the Ti-B_4C system by spark plasma sintering. Furthermore, the study will also cover fabrication of large components by Hybrid spark plasma sintering. The produced composites properties will thus be evaluated by conducting tribocorrosion, wear, corrosion and tensile tests. Preliminary spark plasma sintering experiments were conducted for the 45µm pure titanium powders. Two as-received titanium powders were firstly characterised by XRD, XRF, SEM and particles size and distribution (PSD) was determined using mastersizer 3000 in dry conditions. The particles size, shape and distribution were different for the two powders. The sintering was performed at varying temperatures of 550°C, 650°C, 800°C, 882°C and 900°C at a constant holding time of 3 minutes and varying pressures of 25MPa, 50MPa and 75MPa. To ensure a uniform compaction of powders, pre-compaction at 25MPa for 3 minutes was performed before sintering commenced for all the powders. These tests were done for Ø8mm pellets, optimum relative densities were obtained and sintering was done for Ø20mm 800°C and 900°C. Results showed that optimum sintering temperature and pressure for Ø8mm pellets was 800°C and 25MPa respectively. The relative density obtained was 99% with Vickers hardness of 340HV. Whereas optimum results for Ø20mm pellets were at 800°C and 75MPa, with relative density of 100% and Vickers hardness of 346HV. These optimum results were obtained for the titanium powder which had small particles size and large particles distribution. The produced SPS pellets will be further tested for corrosion, wear, tribocorrosion and tensile testing.

18. Fragilisation par l'hydrogène des alliages d'aluminium sans Cu de la série 7000 pour des applications dans le secteur automobile

L. OGER

L'augmentation constante du marché de l'automobile conduit au besoin de limiter les émissions de dioxyde de carbone en instaurant des normes de plus en plus drastiques. Concrètement, l'UE impose de faire passer la quantité maximale de CO2 générée par les voitures de 140 g CO2/km à 95 g CO2/km d'ici à 2020. Pour répondre à cette problématique, l'un des principaux leviers d'action est l'allègement des structures, avec une diminution de 8% de la consommation tous les 10% de masse en moins 1. Bien que l'acier soit le matériau de référence dans l'industrie automobile, les alliages d'aluminium constituent une alternative de choix et les alliages des séries 5xxx et 6xxx sont déjà utilisés pour leur faible densité (2,7 g.cm-3 contre 7,8 g.cm-3 pour les aciers). Cependant, leurs propriétés mécaniques n'étant pas suffisantes, la recherche et le développement se tournent vers les alliages de la série 7xxx (Al-Zn-Mg) qui ont des propriétés mécaniques plus intéressantes mais qui présentent l'inconvénient d'être extrêmement sensibles à la corrosion sous contrainte (CSC) et plus particulièrement à la fragilisation par l'hydrogène (FPH) 2,3. Il est donc nécessaire de comprendre quels sont les éléments microstructuraux responsables de cette sensibilité afin de sélectionner les traitements thermiques les plus pertinents pour des applications industrielles. Il s'agit donc de comparer le comportement en CSC et en FPH de différents états thermomécaniques d'un même alliage – le 7046 – à différentes échelles afin d'apporter des éléments de réponse.

19. Elaboration, caractérisation et étude des propriétés de revêtements bioactifs à la surface d'implants dentaires

C. PIERRE

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec la société TBR Implants visant au développement d'un revêtement bioactif à la surface d'implants dentaires. De nombreux traitements de surface (sablage, attaques acides…) ont été mis au point sur les implants dentaires afin de favoriser leur ostéointégration. Par ailleurs depuis plusieurs années, des revêtements à base de phosphate de calcium sont également développés dans le même but.

L'objectif principal de la thèse est donc de mettre au point un procédé de revêtement basse température afin de déposer à la surface de l'implant une couche fine de phosphate de calcium, de structure et de composition analogue au minéral osseux visant à favoriser l'ostéointégration. Il est aussi souhaité que ce revêtement présent des propriétés antibactériennes afin de lutter contre les infections post-opératoires qui pourraient limiter l'ostéointégration de l'implant.

Dans un premier temps, l'état de surface des implants actuellement produits par la société TBR Implant a été caractérisé (topographie, mouillabilité…). Puis, des essais de traitement de surface visant à améliorer cet état de surface afin d'accueillir un revêtement élaboré par voie aqueuse ont été menés. Dans un deuxième temps, deux procédés de revêtements par immersions successives et par électrodéposition sont étudiés afin de trouver les paramètres optimaux pour la formation d'un dépôt fin et adhérent. A noter que le procédé mis au point devra être transposable à l'échelle industrielle. Par la suite, ces dépôts seront caractérisés afin de déterminer leurs propriétés physico-chimiques. Des essais mécaniques seront également menés afin de mesurer l'adhérence du revêtement au substrat et des tests biologiques seront

réalisés dans le but d'évaluer l'effet de ce(s) revêtement(s) sur l'activité biologique des cellules et la prévention des infections.

20. Spark Plasma Sintering of Metal Oxides Nanoparticles Dispersed in a Polymer Matrix for Thermoelectric Applications

P. RADINGOANA

The escalating demand for energy consumption and the programmed rarefaction of fossil fuels have led to broad investigations and developments of sustainable and alternative energy sources. Much focus is put on waste heat recovery in automobiles and thermal industries. Thermoelectric (TE) materials have gained significant interest, as they allow effective energy conversion from waste heat to useful electrical energy and vice versa. Despite this, their application has been limited due to low energy efficiencies and high cost. The use of metal oxides reinforced with inorganic fillers and polymers is a promising route to reduce cost of thermoelectric modules and improve efficiency as they possess high seebeck coefficient and moderate thermal conductivity. The use of nano-structure scale of these materials will allow effective phonon scattering at the high density of grain boundaries, which offer a way of lowering thermal conductivity. Hence, the aim of the present study is to elaborate, using spark plasma sintering (SPS), poly-p-phenylene (PPP) composites with nanostructured particles of ZnO to develop new materials with high thermoelectric properties. First part of the study has been devoted to the synthesis of zinc oxide nano-powders and to their densification. The influence of several SPS parameters (T, P, t and nature of the tools) on the densification of these powders and of a commercial one have been studied. Preliminary results have indicated that dense materials were obtained at low temperature (400°C) and the use of high pressure (>500MPa) lead to low increase (about 1%) of relative density compared to sintering at pressure between 150-350MPa. Relative density of 94±2% is achievable when sintering at temperature above 600°C. Some dark spots were observed on the surface of pellets as an indication of oxygen deficiency. Further analysis will be carried out to study the influence of this on electrical properties of Zinc Oxide.

21. Nouveaux matériaux sans plomb pour le packaging électronique à basse température

P. ROUMANILLE

Les nouvelles législations liées à des préoccupations environnementales et sanitaires ont conduit le domaine de l'électronique à s'affranchir du plomb dans les alliages de brasure. Cette transition vers le brasage « sans plomb » implique l'augmentation des températures d'assemblage ainsi que l'adaptation des matériaux et des procédés en place. Les études de développement des matériaux de brasure sans plomb portent à la fois sur de nouvelles compositions d'alliages (Sn, Ag, Cu, Bi, Sb, In…) et l'utilisation des nanotechnologies pour améliorer les propriétés des assemblages.

Une méthode originale d'assemblage à basse température de composants sur circuit imprimé est étudiée. De précédents travaux du CIRIMAT (avec le CNES et Thales Alenia Space) ont montré le potentiel des oxalates de métaux comme matériaux d'assemblage pour l'électronique. La décomposition contrôlée de ce type de précurseurs mène à la création de nanoparticules métalliques qui frittent à basse température.

La démarche proposée ici est d'utiliser de tels composés métal-organiques comme matériaux à intégrer à la formulation d'une crème à braser sans plomb. Les premiers travaux

expérimentaux ont porté sur la synthèse et la caractérisation d'oxalates de métaux. Les propriétés physico-chimiques et le comportement en température sous atmosphère contrôlée des composés simples ont été étudiés avant d'aborder des essais de formulation de crème et d'assemblage.

22. Métacomposites métal-oxyde élaborés par frittage flash (SPS)

L. SEVERAC

Les métamatériaux sont des matériaux artificiels qui présentent à la fois une permittivité électrique négative et une perméabilité magnétique négative. Ces matériaux ont des propriétés de guide d'onde remarquables, avec des applications allant de l'optique (superlentilles) jusqu'à l'invisibilité électromagnétique.

Dans la littérature, les propriétés de double négativité ($\varepsilon<0$ et $\mu<0$) proviennent principalement de la structuration artificielle du matériau à une échelle inférieure à celle de la longueur d'onde du rayonnement considéré (généralement l'unité de répétition est inférieure à $\lambda/10$). Depuis 2012, une nouvelle approche à l'élaboration de matériaux double négatifs est proposée: les métacomposites métal-oxyde. Leurs propriétés ne proviennent pas de l'architecture du matériau, mais de sa composition et de sa microstructure. Le but étant d'obtenir de façon simple et peu coûteuse un composite avec réfraction négative isotrope.

Les compositions et microstructures, très complexes, sont encore mal contrôlées (l'élaboration est souvent basée sur un simple mélange de poudres qui sont frittées par la suite). Nous proposons donc une approche originale reposant sur deux aspects clés :

- la préparation par voie chimique (c'est-à-dire sans mélange) de poudres métal-oxyde

- l'utilisation du frittage flash, qui permet la maîtrise de différents phénomènes (précipitation, diffusion cationique, ….) et donc le contrôle de la composition et de la microstructure dans l'échantillon final