



Les matériaux d'hier et d'aujourd'hui : apport de la Microscopie Electronique à Balayage et des Microanalyses associées

Mercredi 24 juin 2009

08h30 - 09h30 Accueil

Microscopie et métaux

Animateurs : Sonia ACHARD et Jacky RUSTE

Pour cette première série d'exposés, le thème général est l'apport de la microscopie électronique dans l'étude des métaux ou de leur propriétés, et ce qu'ils datent de plusieurs millénaires ou moins, ou qu'ils concernent des propriétés aussi étranges qu'acoustiques. Ainsi, le premier exposé présente une caractérisation EBSD d'alliages en laiton destinés à la réalisation d'instruments de musique aux différentes étapes de la mise en forme. La relation entre l'anisotropie observée des alliages et les propriétés acoustiques est envisagée. Mais, la microscopie peut aussi être d'une grande utilité dans la caractérisation et la conservation d'objets archéologiques. C'est ce qu'illustre le deuxième exposé par la détermination du traitement de surface d'épingles en alliage cuivreux, de l'identification de l'alliage d'une statuette méroïtique du Soudan, ou encore de pigments sur des manteaux amérindiens en peau animale. Le troisième exposé montre l'intérêt de la microscopie électronique dans la compréhension et le contrôle des mécanismes métallurgiques qui interviennent lors la solidification, étape souvent prépondérante pour la qualité métallurgique de l'alliage. Enfin, durant plus d'un millénaire, les forgerons ont développé un savoir-faire extrêmement complexe dans la réalisation d'épées à base d'aciers forgés composites, les aciers damassés. Le dernier exposé montre l'apport de la microscopie électronique et la microanalyse à la compréhension de ces aciers.

09h30 - 10h00 Influence d'un traitement thermomécanique complexe sur les évolutions microstructurales et les propriétés élastiques et acoustiques associées dans le cas d'un alliage de cuivre utilisé dans la fabrication d'instruments de musique.

Brigitte BACROIX

LPMTM, Institut Galilée, Université Paris 13, 99, av. J.B. Clément, 93430 Villetaneuse

Web: <http://www-lpmtm.univ-paris13.fr>

Des échantillons de laiton prélevés sur des instruments de musique (cuivres), ont été caractérisés par EBSD après différentes étapes de mise en forme ; les principales orientations cristallines ainsi que la taille de grain ont été déterminés pour chaque échantillon ; on a tout d'abord montré que le matériau était fortement anisotrope d'un point à l'autre de l'instrument ; par un traitement d'images associées, on a ensuite tenté de caractériser le taux final de restauration des grains (mécanisme de self-recovery) ; ces observations sont enfin corrélées aux propriétés élastiques du matériau et la possible influence de cette anisotropie sur les propriétés acoustiques est brièvement discutée

10h00 - 10h30 Les microscopies au service du patrimoine : études de cas traitées au laboratoire EDF-Valectra.

Emmanuelle PONS

EDF R&D VALECTRA, 77818 Moret sur Loing

Dans le cadre du mécénat de compétences de la Fondation EDF, le laboratoire Valectra réalise des opérations alliant expertise matériaux et conservation-restauration, à la demande de musées ou de missions archéologiques, sur des œuvres d'art ou des objets archéologiques.

L'expertise matériaux a le double objectif de définir le traitement de restauration adapté et de fournir des informations sur les techniques de fabrication et sur les restaurations ou remaniements déjà subis.

Une des difficultés majeures rencontrées sur les objets du patrimoine concerne le prélèvement qui se doit d'être de très petites dimensions et le plus discret possible, et sa préparation pour analyse.

Les microscopies (optique, MEB, Dual-Beam FIB, MET) sont alors des outils de choix. La microscopie électronique à balayage est la plus sollicitée, associée à la microanalyse, puisqu'elle se contente d'infimes prélèvements.

Parmi les exemples présentés, nous verrons comment la microscopie électronique en transmission a permis de déterminer le traitement de surface d'épingles en alliage cuivreux, comment une préparation par faisceau d'ions a contribué à l'identification de l'alliage d'une statuette méroïtque du Soudan, ou encore comment des pigments ont pu être analysés sur des manteaux amérindiens en peau animale.

10h30 - 11h00 *Pause café*

11h00 - 11h30 Utilisation du MEB dans l'étude de la solidification d'alliages.

Dominique DALOZ

*Institut Jean Lamour, Institut Jean Lamour (UMR CNRS 7198), Département SI2M, Ecole des Mines, Parc de Saurupt, CS 14234, 54042 Nancy cedex, France
Tel 03 83 58 42 05 - dominique.daloz@mines.inpl-nancy.fr*

Pour la plupart des matériaux métalliques de structures, la filière d'élaboration comporte le passage de l'état liquide à l'état solide. C'est au cours de cette étape que le métal acquiert pour la première fois une structure. Suivant qu'il s'agisse de demi-produit, de produit fini et suivant la nature du matériau cette structure sera définitive ou partiellement voire totalement transformée au cours des étapes ultérieures d'élaboration (transformations à l'état solide, traitements thermomécaniques...). Dans les deux cas, l'intégrité du produit final dépendra de la "qualité" métallurgique de la structure de solidification.

En nous appuyant sur des exemples issus aussi bien de développement de procédés d'élaboration industriels que de développement d'alliages en laboratoire, nous montrerons au cours de cet exposé en quoi les techniques reposant sur la microscopie électronique à balayage fournissent différents éléments clés pour la compréhension et le contrôle des mécanismes métallurgiques intervenant au cours de la solidification.

11h30 - 12h00 Les aciers damassés décriptés.

Madeleine DURAND-CHARRE

*SIMAP- Grenoble INP, 38402 St Martin d'Hères
mdc.damas@gmail.com*

Des examens et des analyses au MEB ont été pratiqués pour étudier des vestiges d'acier. Ils éclairent l'évolution du savoir-faire des forgerons pendant plusieurs millénaires.

Les exemples choisis sont des aciers forgés composites, précurseurs en quelque sorte des aciers damassés. Ce sont des lames d'épées mérovingiennes figurées, des couteaux des chevaliers paysans de l'an mil, des lames en wootz du XVII^e siècle pour montrer le secret de leur fameux tranchant et la version moderne pour un acier damassé.

12h00 - 13h30 *Déjeuner libre*

Microscopie et minéraux

Animateurs : Monique REPOUX et Lahcen KHOUCHAF

La richesse des minéraux réside dans leur vaste utilisation qui ne se limite pas à un domaine où une discipline. En revanche, ils font partie de la classe des matériaux céramiques. Leur utilisation s'étend à plusieurs domaines de la science : géoscience, science des matériaux, De plus, leurs propriétés sont liées à leurs compositions chimique et minéralogique et à leur microstructure. Ainsi, les techniques de microscopie électronique et de microanalyse X permettent d'apporter de précieuses informations. Un exemple est donné par l'étude des verres et de leur élaboration. Nous pouvons noter également l'apport de ces techniques à la compréhension de l'origine de la terre et à sa préservation ainsi qu'à l'étude des météorites et des minerais. Des exemples d'application ainsi que différentes méthodologies seront présentés au travers des conférences proposées.

13h30 - 14h00 Utilisation de la microstructure comme critère d'identification du procédé de fabrication des verres anciens opacifiés aux antimonates de calcium.

Sophia LAHLIL (1), Isabelle Biron (1), Marine Cotte (1), Nicolas Menguy (2)

(1) C2RMF Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, 14 quai François Mitterrand, Palais du Louvre Porte des Lions 75001 Paris., 0140202422 sophia.lahlil@culture.gouv.fr

(2) IMPMC Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, Universités Paris 6 et 7, IPGP, 140 rue Lourmel 75015 Paris

Depuis les premières " productions " de verre apparues autour du 16^{ème} s. av. J.C., et jusqu'à aujourd'hui, la fabrication d'objets en verre opaque n'a jamais cessé. L'opacité est due à la présence de cristaux, appelés opacifiants, dispersés dans la matrice vitreuse. Les opacifiants d'antimonates de calcium - CaSb_2O_6 et $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ - sont particulièrement intéressants, car ils ont été utilisés depuis l'Egypte ancienne jusqu'à aujourd'hui et ce, avec des périodes d'interruption plus ou moins longues. Une des questions majeures qui se pose est de savoir comment étaient obtenus ces cristaux opacifiants dans le verre. En effet, les procédés d'opacification de ces verres restent encore très mal connus.

Nous présenterons une partie des résultats obtenus lors d'une thèse ayant pour but de retrouver les modes de fabrication de ces verres opacifiés aux antimonates à travers l'Histoire depuis l'origine jusqu'à aujourd'hui par une approche conjointe de l'archéométrie et de la science des matériaux. Nous avons comparé la microstructure des verres de référence synthétiques ou contemporains, dont la technologie est bien connue, avec celle d'échantillons de verres opaques anciens ou modernes, dont le mode de fabrication est inconnu. Ainsi, nous avons montré que la nature, la morphologie et la distribution des cristaux dans les verres opaques sont un des critères indispensables permettant d'identifier les procédés d'opacification des trois productions de verre étudiées :

- les verres décorés de la XVIII^{ème} dynastie égyptienne (1570-1292 av. J.C.),*
- les tesselles de mosaïque romaines d'Aquilée et de Rome, datant du 1^{er} s. av. au 4^{ème} siècle après J.C.,*
- les verres filés dits " de Nevers " du 18^{ème} s. apr. J.C.*

14h00 - 14h30 Microscopie électronique et géosciences : de l'origine de la terre à sa préservation.

Guillaume WILLE, Claire BENY

BRGM / MMA/MIN 3av. Claude Guillemin, BP 36009 Orléans Cedex02

Les géosciences regroupent différentes disciplines scientifiques telles que géologie, géochimie, géochronologie, géophysique, géothermie...Leurs domaines d'interventions sont très larges allant des couches internes aux couches externes de la Terre. Les études nécessaires à la compréhension des phénomènes anciens et actuels, qui sont liés aux géosciences, engendrent l'acquisition de nombreuses données aussi bien sur le terrain qu'en

laboratoire, avec des outils allant du marteau de géologue à des matériels d'analyse sophistiqués apportant des informations aussi bien physiques que chimiques ou biologiques...

Parmi ces moyens d'analyses, les microscopies électroniques ont une place importante. Elles permettent d'obtenir des données spécifiques et variées sur des échantillons provenant aussi bien du sous-sol - pour les caractériser dans leur contexte - que du sol - dans le cadre d'études liées, par exemple, à des pollutions ou à des essais de dépollutions par traitement chimique ou biologique, à la prévention des risques naturels ou technologiques ...

Après une présentation générale des besoins en caractérisation microscopique, nous montrerons, par quelques exemples, l'intérêt des méthodes de microscopie électronique et de leur association avec d'autres techniques pour la caractérisation et, plus globalement, l'acquisition de données en géosciences.

14h30 - 15h00 Applications de la microanalyse à l'étude des météorites.

Albert JAMBON et O. BOUDOUMA

Université Pierre et Marie Curie-Paris6, UMR 7193

Plateforme de nanoanalyse de l'UPMC, 4 place Jussieu, 75252 Paris cedex 05

albert.jambon@upmc.fr

Les météorites sont des objets naturels de compositions et de textures extrêmement variées. Nos approches seront illustrées sur des exemples.

L'imagerie conventionnelle est utilisée depuis les faibles grossissements (x20) aux forts grossissements (x50 000) essentiellement en BSE qui permettent d'avoir une approche de la composition des phases.

Les mosaïques d'images automatiques permettent de générer des images d'objets d'environ 1 cm² (150 Mo) avec une résolution de l'ordre de 1200 pixels/mm.

Les nouveaux détecteurs SDD permettent une analyse EDS dans des conditions plus souples et de privilégier soit le seuil de détection soit la résolution spatiale.

La cartographie chimique est utilisée de façon qualitative pour sa rapidité. La cartographie quantitative demande encore des calculs assez lourds mais nécessaires, en particulier dans le cas de réactions chimiques entre phases où le bilan de matière doit être reconstitué.

Les seuils de détection en cathodoluminescence ont été très nettement améliorés ce qui permet d'envisager l'analyse de nouvelles phases.

L'analyse Raman est en cours de développement.

15h00 - 15h30 Minéralogie quantitative (MLA) : application au minerai de manganèse.

Emilie BAILLET – CRT Groupe ERAMET, 78193 Trappes

Le groupe Eramet est une groupe minier et métallurgique français qui possède des mines de nickel et de manganèse respectivement en Nouvelle Calédonie et au Gabon. Afin de mettre en place les procédés les plus adaptés et de les faire évoluer avec les gisements et les contraintes technico-commerciales, il est essentiel de connaître la minéralogie de ces derniers.

Les techniques de caractérisation telles que la microscopie optique et électronique ainsi que la diffraction des rayons-X sur poudre (DRX) sont largement utilisées. L'arrivée sur le marché de logiciels (MLA –QEMSCAN) qui automatisent certaines acquisitions (MEB-EDS) a révolutionné le travail de minéralogie en permettant d'acquérir et de traiter les informations de microstructure et composition des minéraux (taille de grain par phase, texture, mixité des différentes phases, composition normative). De plus, l'analyse d'un volume plus important d'échantillons permet aux caractérisations d'être plus représentatives du minerai.

Une étude de cas appliquée au minerai de manganèse sera présentée et l'apport de l'utilisation combinée de différentes techniques de caractérisation dans le développement ou l'amélioration des procédés métallurgiques sera mis en évidence.

15h30 - 16h30 Présentation des exposants (1)

16h30 - 17h00 Pause

Symposium commun GN MEBA-SFμ : Microscopies alternatives

Animateurs : François BRISSET et Luc BEAUNIER

Cette série d'exposés à la fois technologiques et applicatifs va nous entraîner d'une part vers des méthodes d'analyses complémentaires aux microscopies électroniques en transmission et à balayage et d'autre part vers des systèmes d'analyse encore peu utilisés sur ces microscopes. La sonde tomographique, qui continue à accroître ses possibilités d'analyse et de reconstruction 3D au niveau atomique sur les mauvais conducteurs. Les détecteurs STEM utilisés dans des MEB et qui permettent d'accéder à des informations tout à fait intéressantes du fait des tensions (5 à 30kV) mises en jeu qui sont d'un ordre de grandeur au moins en dessous de celles utilisées en MET. L'automatisation de l'obtention de cartographies d'orientation en MET à l'instar de l'EBSD en MEB. La spectroscopie Raman qui se couple de plus en plus avec les sondes électroniques, trouve des applications à l'interface physique / biologie

17h00 - 17h30 Tomographie atomique laser et Nanosciences.

Didier BLAVETTE

Institut Universitaire, Groupe de Physique des Matériaux, UMR CNRS 6634, Université de Rouen

La sonde atomique tomographique conçue au GPM dans les années 90 [1], est la seule classe de microscope analytique produisant des cartographies 3D de la distribution des espèces chimiques avec une résolution atomique. Le volume analysé (40x40x100 nm³) est proche de celui accessible par simulation Monte-Carlo de sorte qu'une confrontation directe peut être menée pour l'étude par exemple des chemins cinétiques de transformation (précipitation, mise en ordre). La tomographie atomique a produit des résultats marquants sur la précipitation dans les alliages (superalliages, aciers, bases Aluminium. . .), la ségrégation d'impuretés (le bore) sur les défauts cristallins, qu'il s'agisse des joints de grains dans les superalliages, des fautes d'empilement ou des dislocations dans les intermétalliques FeAl [2]. Avec le développement des techniques d'amincissement par FIB (focussed ion beam), des résultats marquants ont été obtenus en nanosciences, en particulier sur les multicouches magnétiques.

Le laboratoire vient de concevoir une nouvelle génération de sonde atomique tomographique " grand angle " assistée par des impulsions laser ultra-rapides femto-seconde (LaWaTAP, laser assisted wide angle tomographic atom probe) ouvrant l'instrument aux matériaux mauvais conducteurs de l'électricité. La LaWaTAP, conçue conjointement et commercialisée par CAMECA permet l'analyse des semi-conducteurs et oxydes, matériaux clé en microélectronique [3].

Cet exposé fait le point sur ces derniers avancements et applications notamment en nanosciences, notamment en microélectronique et l'électronique de spin. Après une présentation succincte des principes de la tomographie, une confrontation au SIMS de résultats sur les semi-conducteurs sera présentée. Divers exemples en nanosciences seront ensuite donnés. Parmi les résultats récents, citons la mise en évidence d'amas (BICs) dans le silicium implanté [4], ou encore la mise en évidence d'ets d'interface dans les multicouches magnétiques magnétostrictives TbCo₂/Fe ou encore dans les jonctions tunnel MgO/Fe/MgO.

[1] D. Blavette, A. Bostel, J. M. Sarrau, B. Deconihout and A. Menand, Nature, 432-435, 363 (1993)

[2] D. Blavette, E. Cadel, A. Fraczkiewicz, A. Menand, Science, 2317-2319 (1999)

[3] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette, B. Deconihout, Rev. Sci. Instr., 043705, 77 (2006)

[4] O. Cojocaru-Miredin, E. Cadel, F. Vurpillot, D. Mangelinck, D. Blavette, Scripta Mater., 285-288, 60 (2009)

17h30 - 18h00 MEB - STEM et applications biologiques.

François GRILLON (1), Philippe HALLEGOT (2)

(1) ENSMP, 91003 Evry

(2) L'Oréal, 93601 Aulnay Sous Bois

La forte brillance et la finesse des sondes électroniques équipant les MEB FEG, permettent d'accéder à des résolutions spatiales compatibles avec l'étude des systèmes biologiques. Beaucoup de ces études nécessitent de pouvoir visualiser les compartiments intracellulaires, accessibles dans le MEB après fracture ou section de l'échantillon. C'est cependant par la microscopie électronique à transmission de coupes ultra-fines contrastées par des métaux lourds que sont traditionnellement conduites la plupart des observations.

Les techniques de préparation d'échantillons destinés au MET permettent également une observation en mode STEM et en particulier en mode MEB STEM.

L'attrait de la technique MEB STEM en est son accessibilité et sa facilité de mise en œuvre. Il convient cependant de positionner cette technique vis-à-vis de la microscopie électronique à transmission.

Pour cela, nous avons comparé les résultats obtenus en MEB STEM et en TEM à partir de coupes de 90 nm d'épaisseur de peau humaine en culture. Les échantillons ont été post fixés de façon conventionnelle au tétr oxyde d'osmium, puis les coupes ont été contrastées, comme cela est couramment pratiqué, au citrate de plomb et à l'acétate d'uranyle. D'autre part, du fait de sa conception, le détecteur STEM dans un MEB autorise, malgré des tensions d'accélération des électrons incidents modestes par rapport au TEM, l'exploration d'échantillons épais.

Afin d'évaluer cet attrait du MEB STEM, nous avons observé, sous des tensions d'accélération de 5 kV à 30 kV, des échantillons biologiques d'épaisseur variant de 100 nm à 5 μm. Les images obtenues à partir des échantillons biologiques d'épaisseurs croissantes, sont comparées entre elles, et également avec les images obtenues à partir des mêmes sections observées par MET, MET filtrée, et SCEM (scanning confocal electron microscopy).

18h00 - 18h30 Complémentarité des cartographies d'orientation au MET et en EBSD au travers de quelques exemples d'étude de dégradations observées dans les matériaux pour le nucléaire.

Laurent LEGRAS, D. LOISNARD, L. SAINTOYANT, et A. GARCIA

EDF R&D, 77818 Moret sur Loing

Etude de l'effet de la contrainte sur la recristallisation d'un alliage de Zr pour tube de gainage : Des études préliminaires [1] de l'effet de la contrainte sur la recristallisation des alliages de Zr ont montrées que la contrainte influe sur la germination des nouveaux grains recristallisés. L'étude de cette germination est rendue très délicate et même impossible en EBSD du fait de sa limite de résolution spatiale. Les résultats présentés viseront à montrer l'apport de la cartographie d'orientation au MET à l'aide du système ACT[2] pour étudier ce phénomène.

Etude du comportement en fatigue d'un acier inoxydable 304L : La fatigue thermique des aciers inoxydables conduit à la formation de fautes d'empilement, micromaclage, martensite, cellules,... en fonction de la sollicitation appliquée [3]. Un des objectifs de cette étude menées à l'aide du système ACT, du système conçu par Edgar Roch [4] et commercialisé sous le nom d'ASTAR et de l'EBSD est d'étudier les faibles désorientations entre les cellules et surtout dans les cellules.

Etude de la répartition et de la texture de la zircone formée en milieu primaire sur des alliages de Zr : Les couches de zircons formées en milieu primaire sur les alliages de Zr sont composées de grains équiaxes d'environ 50nm de diamètre et de grains colonnaires (50 nm de diamètre et plus de 100nm de long). Une des hypothèses serait que la cinétique de croissance de cet oxyde est liée à l'alternance entre de la zircone tétragonale et la zircone monoclinique. Les résultats présentés ont pour but de montrer que seuls des systèmes de cartographie d'orientation au MET permettent de répondre à cette question où les paramètres de maille sont très proches et les objets étudiés nanométriques.

[1] L. Saintoyant, L. Legras and Y. Brechet 'SEM and TEM study of dynamic recrystallisation of zirconium alloy' EMC 2008

[2] S.I. Wright and D.J. Dingley, *Materials Science Forum* 273-275 (1998), p. 209.

[3] A. Garcia, L. Legras, M. Akamatsu and Y. Bréchet 'Dual beam and tem characterisation of deformation structures in fatigued austenitic stainless steel' EMC 2008

[4] E.F Rauch, M Veron, J. Portillo, D. Bultreys, Y. Maniette and S. Nicopoulos ,*Automatic crystal orientation and phase mapping in TEM by precession diffraction*, *Microscopy and Analysis* 22(6):S5-S8 (EU), 2008

18h30 - 19h00 Spectroscopie Raman et nano-structures.

Maximilien CAZAYOUS

MPQ, Université Paris Diderot - Paris 7

Présente dans l'industrie où elle sert, par exemple, à caractériser la qualité des vitres de pare-brise à réflexion infra rouge ; dans l'art, où elle permet d'analyser de manière non invasive les composants chromiques de statues grecques; ou encore présente dans l'espace pour l'analyse in situ des roches sur Mars par les missions Rover, la spectroscopie Raman se déploie depuis plus de 75 ans.

Si la diffusion Raman est présente dans de nombreux développements applicatifs, elle n'a pas encore cédé au philistinisme. La maîtrise de la structuration de la matière à l'échelle nanométrique a ouvert de larges champs d'investigation en physique et aux interfaces physique/biologie renouvelant les possibilités fondamentales de la spectroscopie Raman. Les développements techniques des spectroscopies Raman résolues spatialement (confocale et champ proche) et temporellement soutiennent cette recherche à l'échelle du nanomètre. Non limitée à des études vibrationnelles, la spectroscopie Raman donne accès aux excitations élémentaires et à leur interaction dans les systèmes supraconducteurs, les fils et boîtes quantiques de semiconducteur, les systèmes moléculaires et biologiques (ADN,...) et se couple désormais aux autres sondes locales de la microstructure comme le STM, le TEM ou le HRTEM.

20h00 - 22h00 Réception à l'hôtel de ville de Paris

Jeudi 25 juin 2009

Microscopie des êtres vivants

Animateurs : Jean-Pierre LECHAIRE et Christian MATHIEU

Les techniques de microscopie sont largement utilisées en biologie et ce symposium illustrera cette diversité avec quelques exemples pris dans des domaines très différents. Ce sont des outils précieux dans le milieu médical pour aider au diagnostic comme vous pourrez le voir dans le cas de la tuberculose osseuse, grâce à l'utilisation du MEB à pression contrôlée et à la microanalyse X. Ce sont aussi des outils performants grâce d'abord aux techniques multiples qu'ils permettent, des techniques de préparation conventionnelles des échantillons aux techniques cryogéniques puis grâce aux instruments de plus en plus performants (microscopie confocale, MET et MEB) couplés aux techniques analytiques. Vous verrez que ces outils sont nécessaires pour assurer et contrôler le développement et la qualité d'un produit cosmétique. L'archéologie n'est pas en reste avec l'approche micro-archéologique qui utilise la microscopie électronique pour identifier les restes des graines et fruits conservés en contexte archéologique (carpologie). Le règne animal, et en particulier le monde des insectes, est riche en stratégies structurales photoniques pour gérer la lumière et la couleur à partir d'un nombre restreint de matériaux..

08h30 - 09h00 Structures photoniques multiéchelles naturelles.

Serge BERTHIER

Université Denis Diderot, Institut des NanoSciences de Paris - Université Pierre et Marie Curie
serge.berthier@upmc.fr

La gestion de la lumière et de la couleur est un élément fondamental de la vie animale, et de très nombreux organismes ont développé des structures photoniques très performantes et extrêmement diversifiées quant à leur morphologie, mais à partir d'un nombre restreint de matériaux, tous très proches d'un point de vue optique. A contrario si nous manquons quelques peu d'imagination, nous avons à notre disposition une large palette de matériaux présentant une grande gamme d'indices optiques.

Lors de cet exposé, nous présenterons un certain nombre de structures photoniques uni (1D), bi (2D) et tri (3D) dimensionnelles développées par des insectes, principalement des lépidoptères et des coléoptères, ainsi que leur principales propriétés optiques et colorimétriques.

09h00 - 09h30 La microscopie et le développement d'un produit cosmétique : quelques exemples.

Sylvie MARULL, Eric FERNANDEZ

Laboratoires Yves Rocher, Centre international de recherche de cosmétique végétale®
101 quai du président Roosevelt 92444 Issy-Les-Moulineaux cedex
sylvie.marull@yrnet.com, eric.fernandez@yrnet.com

Le produit cosmétique est clairement défini par la réglementation (on citera les produits de soin, capillaires, hygiène, solaires, maquillage, les parfums). Plusieurs années sont nécessaires à son développement. En effet, de nombreuses étapes, successives ou simultanées sont indispensables pour la mise sur le marché d'un produit répondant à tous les critères de sécurité, d'efficacité et de qualité.

La formulation est une étape majeure et complexe. Elle est précédée de la sélection d'un ou de plusieurs actifs, avec une étude approfondie de leur innocuité, de leurs spécifications, de leur efficacité. Les formules cosmétiques sont constituées de grandes familles galéniques : émulsions, gels, produits moussants, produits anhydres (rouges à lèvres, poudres...)... Chaque famille a sa spécificité, et ses contraintes : choix et association de matières premières, mise en oeuvre, protection microbiologique, stabilité, efficacité, industrialisation... Enfin, l'emballage est sélectionné pour répondre à un ensemble de critères.

Il doit, en plus de son aspect esthétique, tenir un rôle de protection, de distribution, d'information, sans interagir avec la formule qu'il contient.

La microscopie comme outil d'objectivation est utilisée à tous les stades du développement. Utilisée seule ou associée à d'autres techniques analytiques, elle s'y distingue par :

- Une grande diversité des échantillons observés : échantillons biologiques (végétaux, cutanés, capillaires), émulsions, polymères...*
- Une multiplicité des techniques utilisées : préparation d'échantillons (conventionnelle ou cryogénique) et instrumentation (microscopie confocale, microscopie électronique à transmission ou à balayage...)*

Au cours de cet exposé, seront présentés quelques exemples de techniques microscopiques appliquées au développement cosmétique. Vous verrez comment l'exploitation des informations morphologiques et analytiques obtenues contribue à la constitution du dossier scientifique de développement.

09h30 - 10h00 Application du MEB à pression contrôlée et de la microanalyse X à la détection de la tuberculose osseuse.

Jean DÜRR (1), Lahcen KHOUCHEF (2)

(1) Centre d'Études Paléopathologiques du Nord 36 rue Jules Ferry, 59127 Walincourt-Selvigny.

(2) Université Lille Nord de France, Ecole des Mines de Douai, 941 rue Charles Bourseul, BP 10838, 59508 Douai Cedex.

Nous avons appliqué la microscopie électronique environnementale équipée en microanalyse X, la Diffraction X et la Fluorescence X à une série d'ossements d'origine archéologique présentant des infections variées et nous avons montré par ces techniques que le carbonate de calcium était particulièrement abondant dans les ostéites tuberculeuses (Blondiaux et al 1998, 1999). La Diffraction X et la Fluorescence X permettent de reconnaître et de quantifier le phénomène, mais elles n'éliminent pas l'hypothèse de la diagenèse qui intervient dans le dépôt de la calcite après la mort dans certaines conditions. La Microscopie électronique environnementale avec microanalyse en localisant la formation du carbonate de calcium exclusivement à l'intérieur du réseau osseux lamellaire touché par l'infection permet de penser que la fabrication de carbonate de calcium est ante mortem. Elle paraît liée à une stratégie de défense contre le bacille tuberculeux où la calcification jouerait un rôle primordial en limitant l'extension de la maladie (Baud et Lagier, 1999).

La whitlockite et secondairement le carbonate de calcium seraient les principaux cristaux engagés dans ce processus de défense. Au moment où des formes multi-résistantes de germes tuberculeux apparaissent, une recherche plus approfondie unissant la microbiologie et les techniques d'analyse par rayons X nous semblent opportunes et prometteuses. Enfin, les possibilités de diagnostics immédiates offertes aux équipes médicales, en cas de défaillance de la microbiologie (cultures, PCR), ne sont pas exclues

10h00 - 10h30 Microscopie électronique et carpologie.

Erwan MESSAGER (1,2), Brigitte DENIAUX (2)

(1) Maison de l'Archéologie et de l'Ethnologie, UMR 7041, ArscAn, 21, allée de l'Université, 92023 Nanterre

(2) . Département de Préhistoire du Muséum national d'Histoire naturelle, Paris, UMR 7194, 1, rue René Panhard, 75013 Paris / UMR 7194, Avenue Léon-Jean Grégory, 66720 Tautavel

La reconnaissance des fruits ou des graines fossiles (identification carpologique) sur les sites archéologiques remontant aux époques paléolithiques est une opération difficile qui nécessite la recherche de critères d'identification pertinents. La microscopie électronique à balayage en conditions de vide dégradé utilisant la vapeur d'eau comme gaz (ESEM) se montre très

performante car elle permet de mettre en évidence des caractéristiques microscopiques sur les spécimens fossiles sans avoir recours à la métallisation.

Les caractéristiques ainsi reconnues sur les restes fossiles peuvent alors être comparées à celles des spécimens d'une collection de fruits modernes. Cette démarche a été employée avec les fruits fossiles retrouvés dans le gisement de Dmanissi situé dans le Caucase. Ce site du Paléolithique inférieur est actuellement le plus ancien reconnu en Eurasie (1,7 million d'années) et témoigne des toutes premières phases de peuplement humain hors du continent africain. Les vestiges d'origine botanique retrouvés sur ce site sont étudiés pour reconstruire la végétation contemporaine de cette population d'hominidés parmi les premières à occuper le milieu tempéré. L'examen des restes de fruits en microscopie électronique à balayage a permis d'identifier 500 restes répartis en huit classes. Les groupes botaniques ainsi déterminés reflètent des plantes pionnières et adaptées à la sécheresse. De même époque que les restes archéologiques, ces fruits montrent que l'environnement immédiat des hominidés était occupé par une communauté herbacée xérophile développée au profit d'un contexte local relativement sec.

10h30 - 11h00 Pause, session posters et exposition

11h00 - 12h00 Présentation des exposants (2)

12h00 - 13h30 Déjeuner libre

Microscopie et nouveaux matériaux

Animateurs : Alain JADIN et François GRILLON

La maîtrise de nouveaux matériaux est un enjeu important pour la fabrication de produits aux fonctions spécifiques dans des domaines aussi variés que le stockage et la conversion d'énergie, l'aérospatiale ou encore la protection anti-corrosion. La microscopie électronique à balayage et les techniques associées offrent des moyens de caractérisation incontournables pour comprendre les propriétés de ces matériaux fonctionnels et améliorer leurs procédés d'élaboration. Les orateurs de ce symposium montreront l'apport de la microscopie électronique à balayage dans différentes études telles que : les électrodes pour batteries au lithium des véhicules électriques, les cellules photovoltaïques électrochimiques à base de CuInS₂, les revêtements anti-corrosion constitués de polymères dopés par des nanoparticules de cérium, des films minces à base de précipités d'argent, et le modèle biomimétique de la libellule pour la réalisation de structures composites d'ailes battantes de microdrones

13h30 - 14h00 Apport de la microscopie électronique à balayage couplée à l'interférométrie à lumière blanche lors de l'étude de revêtements anticorrosion à base de polymères dopés.

Claire Arnoult, Olivier Buchheit, Doriane Del Frari, Fatima Eddoumy, Jean Di Martino, David Ruch
CRP Henri Tudor - Laboratoire de Technologies Industrielles - L-4002 Esch-sur-Alzette, Luxembourg
contact : claire.arnoult@tudor.lu

La législation européenne interdit depuis le 1er janvier 2006 l'usage du chrome hexavalent dans les procédés de passivation des métaux du fait de sa toxicité. Les revêtements d'hexaméthylsiloxane (HMDSO) dopés par des nanoparticules à base de cérium sont une alternative intéressante du fait des bonnes propriétés barrière des siloxanes et des propriétés actives attendues du cérium. Dans cette étude, les revêtements HMDSO/Cérium sont déposés en films minces par plasma atmosphérique. L'optimisation des paramètres de dépôts en fonction des propriétés recherchées nécessite une caractérisation approfondie de l'état de surface et de la composition chimique de ces films.

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et interférométrie à lumière blanche (acronyme anglais : WLI) ont permis de caractériser la morphologie des films, la distribution effective des nanoparticules dans le polymère ainsi que de mesurer de manière quantitative la topographie et leur épaisseur. En particulier, grâce à une méthode de localisation précise à la surface des échantillons, il a été possible de recombinaison des informations et d'obtenir des images « 4D » des revêtements (les 3 dimensions de l'espace et une dimension de composition chimique). Ainsi il est possible d'évaluer quantitativement les relations entre la rugosité de la surface et la concentration et la dispersion des nanoparticules.

14h00 - 14h30 Formation de précipités d'argent après recuit à l'air de films minces à base d'oxydes.

Jean-François PIERSON*, C. Petitjean, C. Clément-Gendarme et D. Horwat
Institut Jean Lamour (UMR CNRS 7198), Département CP2S, Ecole des Mines, Nancy Université,
Parc de Saurupt, CS 14234, 54042 Nancy cedex, France
* Tel: 33 3 83 58 43 42, e-mail: jean-francois.pierson@mines.inpl-nancy.fr

L'oxyde d'argent (Ag₂O) est connu pour se décomposer dans l'air en argent métallique et en oxygène à des températures voisines de 200 °C. L'addition d'un autre élément métallique, dont l'oxyde est plus stable, permet d'augmenter le domaine de stabilité de l'oxyde d'argent. Néanmoins, cette décomposition se produit à des températures plus élevées et permet de donner lieu à la formation de précipités d'argent de taille contrôlable (de quelques centaines de nanomètres à quelques centaines de micromètres) sur des surfaces d'oxydes.

Des films à base d'oxyde d'argent ont été élaborés sur des substrats en verre par pulvérisation magnétron réactive puis recuits dans l'air à des températures comprises entre 100 et 550 °C. La composition des films a été évaluée par EDS et ces résultats ont été comparés avec ceux obtenus par RBS et par microsonde de Castaing. La morphologie des revêtements bruts de dépôts et recuits a été observée par microscopie électronique à balayage. Au cours de cette présentation nous détaillerons l'influence de l'addition de cuivre et/ou de manganèse sur la formation de précipités d'argent.

14h30 - 15h00 Apport de la microscopie électronique à l'étude des électrodes composites de batteries au lithium.

Philippe MOREAU
Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes-CNRS, UMR6502, 44322 Nantes

Les véhicules électriques de demain ont besoin d'une source d'énergie, à la fois, de grande densité mais aussi permettant des puissances délivrées importantes. Ces deux aspects génèrent des recherches en matériaux à la fois vers la synthèse de composés pouvant accepter plus de lithium mais aussi vers des confections d'électrodes adaptées à une restitution rapide de cette énergie. Pour ce dernier point notamment, il est rapidement apparu que la structuration de l'électrode à l'échelle nanométrique était cruciale.

Après un bref rappel sur les verrous technologiques et conceptuels existant dans les électrodes pour batteries au lithium, il sera montré l'apport de la microscopie électronique à balayage à cette thématique.

L'aspect multi-échelle du réseau conducteur percolant de carbones sera notamment illustré. L'apport de la microscopie électronique à transmission sera aussi démontré en complément du MEB. L'analyse chimique étant un point important pour l'élucidation des mécanismes de défaillance des électrodes, la spectroscopie de perte d'énergie des électrons dans un TEM sera aussi rapidement développée.

15h00 - 15h30 Les techniques microscopiques pour l'identification de l'origine de pertes de performance dans des cellules photovoltaïques à basse de CIS.

Veronica BERMUDEZ(1,3), C. M. Ruiz (1), E. Saucedo (3). V. Izquierdo (2), A. Pérez-Rodriguez (2)

(1) IRDEP, Institute de Recherche et Développement sur l'Energie Photovoltaïque (EDF R&D, CNRS, ENSCP), 6 Quai Watier, 78401 Chatou Cedex

(2) EME/CERMAE, Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona, C. Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain

(3) NEXCIS, Z. I. 190, Av Celestin Coq, 13790 Rousset

Le dépôt de $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ par des procédés chimiques par voie humide et en particulier par des méthodes d'électrodéposition s'avère une solution très intéressante pour le développement de cellules solaires à bas coût. Le projet CISEL™ $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ Electrodeposé a été conçu pour atteindre l'objectif de cellules solaires à bas coût avec un rendement de conversion photovoltaïque le plus élevé possible.

Afin de réaliser une pleine exploitation des possibilités de coût bas de ces technologies, une amélioration sur le rendement et les efficacités de production et de conversion photovoltaïque sur des vastes zones sont les questions les plus importantes à résoudre. Ceci exige du développement des techniques et méthodologies appropriées pour comprendre les pertes électriques dans le dispositif d'un point de vue du matériel qui constitue chacune des couches de la cellule solaire. De cette façon les techniques microscopiques jouent un rôle principal quand elles sont conjuguées avec l'optoélectronique.

Dans ce séminaire je présenterai l'importance que les techniques microscopiques ont dans le diagnostic des pertes électroniques en piles solaires de CISEL™ et comment l'identification d'origine matérielle nous aide à optimiser le processus de fabrication de nos cellules solaires

15h30 - 16h00 Apport de la Microscopie Electronique à Balayage pour la conception d'aile de microdrone.

Agnès LUC-BOUHALI (1), A. Mavel (2), P. May (3)

(1) Onera, DPRS

(2) Onera, DMSC

(3) Service de chirurgie plastique et reconstructrice, Hôpital Saint Louis, Université Paris Diderot

L'Onera mène depuis 2002 des études prospectives sur le concept de microdrone à ailes battantes. Il s'agit d'engin volant, autonome, de taille inférieure à 15 cm, dont le vol est réalisé grâce aux battements des ailes, comme celui des oiseaux ou des insectes.

Grâce à une approche d'inspiration biomimétique, nous nous sommes focalisés sur les insectes et en particulier la libellule.

Afin d'orienter la réalisation des premières structures composites des ailes du microdrone, des observations en microscopie optique puis électronique à balayage ont été effectuées sur des ailes de libellules sacrifiées.

Le MEB a également permis d'authentifier et de mieux comprendre les structures dynamiques d'une aile de libellule comme le réseau hydraulique de circulation d'hémolymphe. Des mesures de débit ont été réalisées.

Malgré tout, les matériaux fabriqués par l'homme restent loin derrière ceux que la nature a inventés ; l'ingénieur ne peut que s'en inspirer. Pour ce faire il dispose de plusieurs moyens de caractérisation, dont le MEB.

16h00 - 16h30 Pause, session posters et exposition - Fin des "Journées GN-MEBA"