

15

Chimie des matériaux Nanomatériaux et procédés

Président

Claude DELMAS

Membres de la section

Francis ABRAHAM
Thierry BATAILLE
Emmanuel BAUDRIN
Grégory BERTHOME
Jean-Marie DUBOIS
Abdeslam EL MANSSOURI
Fabien GRASSET
Pascal GRESSIER
Christian GUIZARD
Alain HAZOTTE
Marie-France JOUBERT
Philippe LEONE
Antoine MAIGNAN
Francis MAURY
Jean-Luc REHSPRINGER
Vincent ROUESSAC
Philippe THOMAS
Matias VELAZQUEZ
Emmanuel VERON
Cathie VIX

Introduction

La Section 15 rassemble une communauté de 333 chercheurs CNRS rattachés pour la plupart à des unités appartenant à l'Institut de Chimie (INC), mais également aux divers autres Instituts (INP, INSIS, INSU, INEE et INSB). Dans les laboratoires dépendant de la Section 15, où l'on trouve également 700 enseignants-chercheurs, les recherches développées portent sur la chimie des matériaux, des nanomatériaux et sur les procédés. Il s'agit tout à la fois de créer de nouveaux matériaux et d'étudier l'ensemble de leurs propriétés afin de produire de la connaissance qui sera le terreau des applications du futur, mais aussi de proposer des matériaux pour les innovations d'aujourd'hui et de demain. Ces recherches tout aussi fondamentales imposent d'orienter les choix vers des matériaux répondant à des cahiers des charges précis, définis par les propriétés d'usage et des niveaux de performances qui ouvriront la voie à des applications réelles. Dans ce contexte, la thématique «génie des procédés», composante forte de l'activité des chercheurs de la Section 15, joue un rôle essentiel. Les activités de la Section 15 ont toujours été marquées par de fortes relations avec le monde socio-économique et notamment industriel.

Les recherches, historiquement basées sur la chimie du solide et la métallurgie, sont devenues très multidisciplinaires et sont réalisées en collaboration avec les autres Instituts du CNRS. Les évolutions récentes concernent les matériaux hybrides et bio-inspirés, les nanomatériaux, les problèmes de mise en forme et de structuration multi-échelles, le développement de nouveaux procédés. Dans tous les cas, la modélisation et la simulation jouent un rôle essentiel.

Dans cette présentation, afin de mettre en évidence les aspects sociétaux de nos recherches, les activités ont été déclinées en montrant l'implication des matériaux dans les grands domaines que sont l'énergie, l'environnement, l'habitat, les technologies de l'information et de la communication, les matériaux de structure et la santé. D'autres secteurs comme les transports ne sont pas ignorés via les problématiques transverses énergie et allègement de structures. Toutes ces recherches s'appuient sur la création de nouveaux matériaux qui nécessite d'ouvrir de nouvelles voies de synthèse, de caractérisation et de mise en œuvre de procédés.

1 – Création de matériaux : de la synthèse au procédé

1.1 Synthèse

Créer de nouveaux matériaux, déterminer leur structure, étudier et optimiser leurs propriétés constituent le fondement de l'activité du chimiste. Dans le cas de la chimie du solide et de la métallurgie, cette approche est complétée par la science et l'ingénierie des matériaux qui permet de passer du matériau « idéal », c'est-à-dire présentant des propriétés de base optimales, au matériau réel présentant des propriétés macroscopiques utilisables pour un usage spécifique et résultant des changements d'échelle, des comportements multifonctionnels (couplages multiphysiques) et de la prise en compte de la durabilité. La créativité peut conduire à de nouvelles formules chimiques, de nouvelles structures, de nouvelles textures qui, ensemble, permettent l'émergence de nouvelles propriétés et leurs modulations.

Ces nouveaux matériaux peuvent être métalliques, inorganiques ou hybrides organique/inorganique. Ils peuvent être parfaitement ordonnés (du monocristal à la nanoparticule monocristalline), désordonnés (vitreux ou amorphes), aperiodiques, poreux, polyphasés (du composite à la vitrocéramique, des aciers aux alliages métalliques), (nanostructurés, micro- ou nano-particules, cœur-écorce, framboises, Janus, fibres cœur-gaine, etc.) ou fonctionnalisés. Leur morphologie va du nano-objet au matériau massif en passant par les systèmes pulvérulents, les films minces, les fibres et les cristaux à morphologie contrôlée.

Si certaines applications nécessitent l'élaboration de matériaux monophasés de grande pureté, une partie de plus en plus importante des systèmes réels utilise des matériaux polyphasés ou des assemblages de matériaux. Dans ce dernier cas, la maîtrise des interfaces joue un rôle considérable en créant de nouvelles propriétés ou en permettant de maîtriser la durée de vie des systèmes dans des conditions d'utilisation qui, dans certains cas, sont extrêmement contraignantes (agressivité chimique et conditions extrêmes).

La créativité concerne également la découverte de nouvelles voies de synthèse (chimie douce, lego chimique, milieu supercritique, etc.) qui permettent, en conduisant à des structures (ou des textures) métastables, d'ouvrir considérablement le champ des matériaux imaginables.

Toutes les propriétés présentées ci-dessus sont conditionnées par la nature des liaisons chimiques qui sont créées lors de la synthèse et de la mise en forme des matériaux. Pour le chimiste du solide la problématique peut paraître très simple : il suffit de jouer avec la stabilité intrinsèque des liaisons chimiques dans les conditions de synthèse et d'utilisation des matériaux, mais également avec la compétition entre les diverses liaisons. Elle est en fait extrêmement compliquée étant donné le nombre considérable de paramètres mis en jeu.

Les diverses techniques de modélisation et de simulation jouent un rôle de plus en plus important pour guider le chimiste dans la conception des matériaux. En particulier, le développement et l'utilisation des méthodes de calculs

de chimie quantique (type théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)) ou d'autres méthodes à l'échelle microscopique (dynamique moléculaire, etc.) devront être généralisés.

En ce qui concerne la synthèse des matériaux outre les voies classiques de la chimie du solide, il est crucial de donner une place importante à toutes les techniques de type chimie douce qui peuvent conduire à l'obtention de matériaux métastables susceptibles de présenter des propriétés physiques intéressantes.

On peut citer de façon non exhaustive :

- la synthèse en milieu micro-onde,
- le frittage flash utilisé comme voie de synthèse,
- l'intercalation électrochimique qui permet de moduler les compositions de façon continue et de fixer le niveau de Fermi,
- toutes les techniques d'élaboration de couches minces,
- la synthèse colloïdale,
- la fonctionnalisation de particules,
- l'utilisation des milieux supercritiques et leur généralisation à la microfluidique,
- la généralisation des méthodes biomimétiques.

Si l'étude des « nano » devra être poursuivie, notamment pour leurs propriétés spécifiques, il est important de continuer à étudier toutes les classes de matériaux et en particulier les monocristaux massifs, présentant des taux de défauts contrôlés, qui jouent un rôle stratégique dans de nombreux domaines industriels.

Un effort devra également être poursuivi pour optimiser l'élaboration « bottom-up » de films minces et les techniques de dépôt afin d'améliorer l'homogénéité des couches et la qualité des revêtements. Ces matériaux particulièrement sophistiqués, pouvant être utilisés dans des conditions réelles très éloignées du domaine classique, jouent un rôle essentiel dans la durée de vie des systèmes.

Il faudra également considérer l'élaboration des nouvelles membranes qui prennent une importance croissante dans le traitement du gaz, la production d'énergie, la médecine régénératrice et dans divers procédés industriels (papier, pétrochimie, textile, chimie et biotechnologie).

1.2 Caractérisations structurale, chimique et physique

La diffraction des rayons X est l'outil de base du chimiste du solide. La généralisation de la méthode Rietveld, associée aux performances des nouveaux diffractomètres permettant de résoudre les structures sur poudre avec une excellente précision, est devenue un outil courant dans tous les laboratoires. L'évolution actuelle concerne le développement d'analyses in situ permettant de remonter aux processus de formation des matériaux. L'association avec la diffraction neutronique permet d'avoir une excellente caractérisation structurale à longue distance. Le couplage avec d'autres techniques, donnant des informations plus locales, telles que la microscopie électronique, la RMN du solide, l'absorption X, l'XPS, la spectroscopie Mössbauer et la spectroscopie Raman, permet d'accéder à une connaissance multi-échelles des matériaux.

Les caractérisations multi-échelles des matériaux

(chimiques et texturales) sont également accessibles en associant de nombreuses autres techniques (spectroscopies Auger, Castaing, TOF-SIMS, NanoSIMS, GD-OES, FIB, microscopies de champ proche).

L'utilisation des grands instruments (rayonnement synchrotron, neutrons), pour lesquels l'ensemble des laboratoires relevant de la Section 15 est désormais sensibilisé, a joué un rôle essentiel. L'ouverture, dans les années à venir, de toutes les lignes du synchrotron de 3ème génération SOLEIL offrira de nouvelles perspectives d'analyses en chimie des matériaux. La résolution structurale des matériaux, principale caractérisation de la matière cristalline généralement réalisée en amont des applications, peut désormais être abordée de manière plus précise, comme le montre l'essor de la cristallographie des macles, des structures modulées et incommensurables, des composites ainsi que des matériaux polycristallins. Un second aspect associé à la puissance des flux et la faible divergence des faisceaux de lumière est la micro-analyse et l'imagerie à l'échelle micro- ou sub-micrométrique, ainsi que le suivi des cinétiques de transformations ou de la dynamique de réseau.

L'opportunité de réaliser des mesures optiques éventuellement couplées et/ou in situ permet également d'enrichir considérablement le front des connaissances de la structure des matériaux étudiés. On citera notamment les méthodes spectroscopiques réalisées avec différentes sources spectrales depuis l'infrarouge jusqu'aux rayons X et également l'utilisation de sondes locales telles que la RMN du solide qui connaît un essor considérable grâce, entre autres, à l'existence récente de la «TGE décentralisée RMN Très Hauts Champs».

Dans le même esprit, il faut noter la création récente par le CNRS, avec le soutien du Ministère et du CEA, du réseau de plateformes de haut niveau de microscopie électronique à transmission et sonde atomique (METSAs). Ce réseau fonctionne comme un grand instrument (propositions d'expériences, comité de programme). Les progrès techniques récents sont très utiles pour étudier les structures et compositions des nouveaux matériaux et nanomatériaux : HREM corrigée, tomographie, EELS, HAADF-STEMZ, cristallographie aux électrons, TEM in situ, etc. La tomographie permet de réaliser de l'imagerie 3D à différentes échelles selon qu'elle est X ou électronique.

Un grand nombre d'unités de recherche de la Section 15 possède et développe des techniques de caractérisation des propriétés physiques (électroniques, magnétiques, optiques, thermiques) qui permettent, en complément aux déterminations structurales, une excellente caractérisation des matériaux. Il est indispensable de favoriser cette pluridisciplinarité chimie/physique au sein des unités de recherche, source de créativité et d'innovation indiscutable.

1.3 Procédés

Les matériaux sont soit utilisés en tant que tels pour leurs propriétés fonctionnelles et structurales, soit comme constituants d'un composant ou système générant la propriété d'usage visée.

Dans le premier cas, les nouveaux matériaux, qu'ils soient pulvérulents ou massifs, ne confirment leur grand intérêt que s'ils présentent les caractéristiques et performances attendues lorsqu'ils sont produits à grande échelle. Les

procédés d'élaboration pour une production de masse sont un point clé du développement de ces nouveaux matériaux quelle que soit leur nature (céramique, métallique). Les compétences existant en Section 15 permettent, au-delà des stratégies de synthèse, d'intégrer les aspects «procédés» dans la sélection des matériaux et la démarche scientifique en interaction étroite avec des Sections plus axées sur le génie des procédés. Le passage au stade pilote ou semi-pilote requiert des études spécifiques pour une meilleure compréhension des processus fondamentaux, de la simulation et du diagnostic in situ à différentes échelles. Plusieurs succès dans le domaine des nanomatériaux (NTC), des céramiques et de la métallurgie sont issus de travaux de la Section 15. L'étude des relations procédé-microstructure-propriétés sous-tend la plupart des travaux.

Si la création de nouveaux matériaux est un axe fort de la Section, pour de nombreux matériaux déjà connus grâce à leur propriété de base, c'est le développement de leurs procédés d'élaboration, de transformation, de mise en forme et d'assemblage qui est en plein essor. Au sein de cette activité pluridisciplinaire, où science fondamentale et innovation technologique se rejoignent, divers procédés par voie humide ou voie sèche sont étudiés et développés. Ils permettent la fabrication de films ou de pièces massives. Citons par exemple le frittage flash assisté plasma, laser ou micro-ondes, la stéréolithographie, l'impression 3D, etc.

Pour les matériaux constitutifs d'un ensemble (nanomatériaux intégrés dans un composant, couches minces fonctionnalisant une surface, hétérostructure complexe, etc.), les procédés d'élaboration à l'échelle du laboratoire doivent déjà préfigurer l'échelle pilote. Les conditions locales variant généralement en différents points d'un réacteur, leur contrôle est indispensable pour uniformiser les micro- ou nanostructures et donc optimiser les propriétés. Les paramètres d'un procédé d'élaboration sont particulièrement nombreux et souvent couplés entre eux. L'étude de leur influence nécessite une expérimentation importante et onéreuse. La simulation et la modélisation, ainsi que les méthodes combinatoires sont des aides précieuses de plus en plus mises en pratique.

Si l'importance des procédés a été soulignée pour faire déboucher un nouveau matériau, l'activité croissante dans ce domaine est aussi tirée par une demande sociétale forte de respect de l'environnement et de développement durable. Que ce soit des procédés originaux pour ces nouveaux matériaux ou des procédés alternatifs, par exemple pour pallier à la toxicité des métaux lourds, ils doivent être propres (sans solvant), performants en terme de rendement et avoir un coût énergétique limité (basse température par exemple). Le chimiste doit intégrer ces exigences dans sa stratégie et sa créativité.

2 – Matériaux et enjeux sociétaux

2.1 Matériaux pour l'énergie et l'environnement

La maîtrise de l'énergie rendue indispensable par la diminution des réserves en énergies fossiles, associée aux problèmes de réchauffement climatique résultant des

émissions de CO₂, implique de développer une utilisation plus raisonnée des sources actuelles tout en préservant l'environnement. Il s'agit de réduire la consommation dans tous les secteurs en développant de nouvelles techniques de production, de conversion et de stockage. Dans ce contexte, les matériaux sont appelés à jouer un rôle considérable. En effet, sous de nombreux aspects, les matériaux sont au cœur du développement des nouvelles technologies et de l'amélioration des performances des procédés existants, tant au niveau de la collecte, du stockage que de la conversion de l'énergie. Il s'agit donc d'un domaine particulièrement vaste couvert en grande partie par des chercheurs de la Section 15.

2.1.1 Matériaux pour la conversion de l'énergie

L'activité de la Section 15 étant essentiellement focalisée sur les problématiques matériaux et procédés, la présentation qui suit n'a pas la prétention de couvrir tous les problèmes relatifs à la conversion de l'énergie.

Photovoltaïque

La conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique représente une voie très prometteuse et riche. Basée sur les technologies du silicium largement développées grâce à l'industrie de l'électronique, il est nécessaire de développer de nouvelles technologies de production de silicium à bas coûts. Les systèmes photovoltaïques évoluent vers des systèmes multicouches minces inorganiques et des systèmes purement organiques à base de polymères conducteurs qui ouvrent la voie à d'autres applications. La voie «cellule de Grätzel» reste également une voie très prometteuse malgré les rendements plus faibles que les cellules au silicium en raison de la possibilité de contrôler indépendamment les différents processus de séparation et de collecte des charges sous radiation. Il convient ainsi de développer par une recherche pluridisciplinaire de nouveaux chromophores permettant d'absorber plus efficacement la lumière mais également d'optimiser le support inorganique (nature, porosité, microstructure, etc.).

Piles à combustibles

L'intérêt essentiel des piles à combustible résulte du très bon rendement de conversion. Deux sortes de piles à combustible (PAC), les PEMFCs fonctionnant à basse température (60-120°C) et les SOFCs fonctionnant à haute température (700-1000°C) font l'objet de recherches très importantes au niveau national, européen et international. De nombreux problèmes restent à résoudre avant l'industrialisation et la commercialisation de ces deux types de piles les plus couramment envisagés. Outre le coût de la plupart des matériaux utilisés (membranes, catalyseurs, céramiques, matériaux d'interconnexion, etc.), de nouveaux composants du cœur de pile ayant des propriétés spécifiques améliorées sont à développer et de nouveaux concepts de gestion des fluides, de la chaleur et des flux d'énergie sont à mettre en œuvre.

Les chercheurs de la Section 15 sont particulièrement concernés par les membranes et par l'optimisation des SOFCs. Il s'agit d'associer la chimie du solide à la science et à l'ingénierie des matériaux. Dans le cas des SOFCs,

l'objectif essentiel est la diminution de la température de fonctionnement (autour de 600°C) afin d'améliorer la durée de vie des systèmes. Les efforts de recherche concernent la découverte de nouveaux électrolytes oxydes, de nouveaux matériaux de cathode (oxydes à conductivité mixte). Du côté de l'anode, des catalyseurs permettant le reformage interne du combustible (gaz naturel, hydrocarbures) sont à développer.

Par ailleurs, dans le nouveau concept de Piles Céramiques à Conduction Protonique (PCFC), qui permettrait d'abaisser la température de fonctionnement vers 400-600°C, la synthèse et la mise en forme de nouveaux matériaux (électrolytes, électrodes, interconnecteurs) constituent une nécessité avant tout développement technologique.

La production de l'hydrogène par électrolyse de la vapeur d'eau à haute température est considérée comme particulièrement intéressante dans le cadre du développement du vecteur hydrogène ; dans ce contexte, la similitude des systèmes pile à combustible et électrolyseur de la vapeur d'eau, ouvre de nouvelles voies de recherche concernant la mise au point de matériaux d'électrodes pour l'électrolyse à haute température.

Thermoélectriques

Les matériaux susceptibles de transformer réversiblement l'énergie thermique en électricité ont deux applications essentielles : production d'électricité au moyen de générateurs thermoélectriques à partir de la chaleur perdue (70% de l'énergie consommée par un véhicule est rejetée sous forme de chaleur) et production directe de froid par effet Peltier.

Deux voies sont prometteuses : (i) améliorer les performances des meilleurs matériaux du moment au moyen de la nanostructuration, (ii) découvrir de nouveaux matériaux plus performants ou permettant de récupérer de la chaleur à des températures (le côté chaud pouvant atteindre 1000°C) jusqu'alors inaccessibles avec les matériaux usuels tels que Bi₂Te₃. C'est donc sur ce sujet très interdisciplinaire chimie-physique-ingénierie que les chercheurs se sont fédérés dans le GDR «Thermoélectricité».

La recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques performants oblige le chimiste du solide à jongler avec les lois de la physique puisque sont recherchés un grand coefficient Seebeck et une faible résistivité électrique, deux propriétés a priori incompatibles. Des propriétés acceptables sont obtenues avec des semiconducteurs dégénérés ou bien des matériaux à fortes corrélations électroniques. Les principales avancées ont été réalisées avec des skutterudites, des siliciures, des antimoniures, des phases de Zintl, des alliages dans lesquels la décomposition spinodale est utilisée pour créer des interfaces jouant le rôle de barrière à phonons et aussi des oxydes lamellaires, des oxydes conducteurs dérivés des TCO's obtenus par dopage. Parmi les nouveaux matériaux prometteurs, on peut citer les composés dérivés de Mg₂Si et les travaux sur les systèmes composites dans lesquels grâce à l'utilisation de procédés de synthèse innovants pour contrôler la microstructure (SPS), les nano-inclusions réduisent la propagation des phonons et donc la conductivité thermique. De nouveaux champs de recherche s'ouvrent devant les chercheurs (chimistes et métallurgistes) pour imaginer de nouveaux matériaux.

Magnétocaloriques

L'effet magnétocalorique (EMC), qui se traduit par l'échauffement ou le refroidissement d'un solide sous l'action d'un champ magnétique, fonctionne comme une machine thermique. Cet effet, utilisé pour atteindre de très basses températures, peut être exploité pour la réfrigération autour de la température ambiante via le développement de matériaux à EMC géant dans lesquels la transition magnétique est associée à une transition structurale. La réfrigération magnétique peut offrir une alternative moins énergivore et plus écologique aux systèmes thermiques classiques en raison d'une plus grande efficacité thermodynamique et de l'absence de polluant atmosphérique. Le développement de nouveaux systèmes nécessite la recherche de nouveaux matériaux.

2.1.2 Matériaux pour le stockage de l'énergie

La disparition prévisible des énergies fossiles impose le développement de la production d'électricité à partir de l'énergie nucléaire et des énergies renouvelables. Le vecteur «électricité» n'étant pas facilement stockable, il est impératif de stocker à diverses échelles de temps la production et également de produire un lissage dans le cas des énergies d'origine éolienne et photovoltaïque qui peuvent présenter des variations extrêmement brusques. Les batteries sont considérées aujourd'hui comme un moyen réaliste de stockage de l'énergie électrique à très grande échelle. Dans le cas des véhicules électriques et hybrides, elles permettront via une optimisation du système de motorisation et de la récupération d'énergie au freinage de diminuer fortement la consommation d'énergie fossile. Par ailleurs, la généralisation de la traction électrique contribuera à délocaliser le stockage de l'électricité et permettra ainsi d'harmoniser la production et la consommation. Dans le cas des véhicules électriques et hybrides et des applications demandant une forte puissance, les supercondensateurs seront aussi amenés à jouer un rôle important.

Les chercheurs de la Section 15 sont fortement impliqués dans le développement de nouveaux matériaux d'électrodes structurés ou texturés aux différentes échelles associés à des méthodes innovantes de conception d'électrodes nanoarchitecturées multifonctionnelles permettant d'améliorer les performances et la longévité de ces systèmes. Dans le cas des systèmes au lithium qui, de nos jours, concentrent l'essentiel de l'activité, l'effort devra porter principalement sur la conception de nouveaux matériaux d'électrodes ayant des performances accrues par rapport aux matériaux existants. Si le cahier des charges est aujourd'hui très bien connu, les améliorations viendront de la créativité du chimiste du solide qui proposera de nouvelles structures amenant simultanément les performances et une inertie chimique suffisante pour assurer la sécurité des systèmes. Une attention particulière devra être portée à la compréhension des mécanismes électrochimiques aux interfaces qui sous-tend le développement de nouveaux outils de caractérisation permettant par exemple de suivre in situ les réactions électrochimiques.

Dans le domaine des batteries, des solutions alternatives aux systèmes à base de lithium tels que les systèmes

au sodium, les systèmes lithium-air et les accumulateurs organiques éco-compatibles sont étudiés par différents groupes.

L'amélioration de la densité d'énergie des supercondensateurs nécessite des recherches sur l'obtention de nouveaux matériaux d'électrode, l'optimisation de matériaux connus ou la conception de nouveaux systèmes. Les systèmes hybrides ou asymétriques, récemment développés, pourraient être des solutions alternatives intéressantes.

L'hydrogène est un vecteur énergétique à considérer principalement lorsqu'il est couplé à une pile à combustible. De nombreux verrous technologiques restent cependant à lever pour résoudre les problèmes de production, de purification et de stockage de ce gaz. Les travaux fondamentaux réalisés dans ce cadre sont développés dans le GDR ACTHYF. Les compétences des équipes de la Section 15 sont mises à contribution pour proposer des solutions de stockage solide dans les hydrures métalliques et les matériaux adsorbants (en particulier les matériaux poreux de types MOF ou carbonés).

2.1.3 Matériaux pour la filière nucléaire

Le nucléaire participera au «mix» énergétique permettant de répondre à l'accroissement de la demande énergétique et plus particulièrement de la demande en électricité. Pour cela il doit s'inscrire dans une logique de nucléaire durable en s'orientant vers (i) des économies de ressources naturelles, (ii) une gestion optimisée des déchets et leur réduction et (iii) une minimisation des risques de prolifération. Les réacteurs évolutionnaires de génération III et IV devront répondre à ces objectifs, mais également à la production d'hydrogène. Le développement des systèmes nucléaires du futur nécessite de revisiter à la fois les réacteurs et le cycle du combustible. Les activités de la Section 15 participent à ces différents objectifs par des recherches fondamentales et technologiques dans de nombreux domaines relevant à la fois de la métallurgie et de la chimie du solide :

- les matériaux de structure, cuves de réacteurs et circuits de refroidissement primaires et secondaires (corrosion, tenue mécanique dans le cas de caloporteurs gaz ou métalliques, tenue sous irradiation et haute température),
- les matériaux de gainage du combustible : métalliques, céramiques, composites, endommagement mécanique sous irradiation, etc.
- l'amont du cycle avec le recours à des procédés "voie sèche" permettant la réduction des effluents liquides, etc.
- le combustible : pastille, microstructure, influence de l'irradiation, diffusion des espèces gazeuses, etc.
- le retraitement et le recyclage du combustible utilisé : séparation des actinides et fabrication du combustible MOX par différentes voies (oxalates, sol-gel, etc.), intégration des actinides mineurs dans le combustible ou des cibles, etc.
- les combustibles innovants : méthodes de fabrication des carbures (ou nitrides) mixtes pour réacteur rapide à caloporteur gaz (RNR-gaz),
- les sels fondus, combustibles et caloporteurs,

- le confinement des déchets : élaboration de nouvelles matrices et nouveaux verres (iodures, sulfates, etc.), matériaux vitrocristallins, comportement à long terme sous conditions d'entreposage et de stockage (modélisations numériques multi-échelles, prise en compte des effets de la microstructure, des gels d'altération, influence de l'irradiation, stabilité thermique, etc.).

Ces études, dont certaines sont réalisées dans le cadre du PIR PACEN, nécessitent le développement de nouveaux outils (irradiation, caractérisation, modélisation, etc.) et l'acquisition de données thermodynamiques.

2.2 Matériaux pour l'habitat

Les recherches sur les matériaux innovants destinés à l'habitat du futur se sont fortement développées ces dernières années et cette tendance devrait encore s'accroître. La plupart des grandes familles de matériaux fonctionnels ont vocation à trouver des applications dans le domaine de l'habitat avec pour objectif de satisfaire deux grandes exigences en liaison avec un développement durable : la sobriété énergétique des bâtiments et la qualité de vie des occupants. Dans ce contexte, les propriétés de base du solide constituent le socle de connaissances nécessaire au développement de matériaux fonctionnels innovants pour l'habitat. Les exemples suivants en sont l'illustration.

Les travaux consacrés aux propriétés électriques et électrochimiques des solides sont à la base du développement des cellules photovoltaïques et des piles à combustible destinées à la production d'électricité décentralisée ou à la cogénération d'électricité et de chaleur dans les bâtiments. Les recherches sur les mésoporeux ont un impact direct sur la mise au point d'isolants thermiques haute performance. De la même façon, les connaissances acquises sur les matériaux à changement de phase sont susceptibles de conduire à des matériaux fonctionnels pour les échanges thermiques de faible amplitude à des températures proches de l'ambiante. Les matériaux sont également incontournables pour l'amélioration de la qualité de vie dans l'habitat. Basés sur la combinaison de propriétés optiques, de conduction électrique et de luminescence, on voit déjà apparaître les matériaux du futur dans le domaine de l'éclairage naturel ou artificiel au travers de vitrages capables de combiner différentes fonctions : isolation thermique et phonique, chauffage par rayonnement, éclairages interactifs par effet électrochrome ou par incorporation de LEDs. Les études sur les matériaux catalytiques ont également un impact important dans le domaine de l'habitat. Des matériaux actifs en photocatalyse et en électrocatalyse déjà appliqués à des surfaces autonettoyantes sont maintenant étudiés pour l'élimination des polluants en intérieur afin de répondre aux nouvelles normes sur la qualité de l'air dans les bâtiments.

Aujourd'hui le champ des recherches ouvert aux chimistes du solide dans le domaine de l'habitat est à la fois très large et multidisciplinaire : science des matériaux, thermodynamique, ingénierie. Il nécessite une approche multi-échelles. Contrairement aux matériaux actuels qui sont utilisés le plus souvent sous forme massive les matériaux du futur dans ce domaine se présenteront

souvent sous forme de composites, de revêtements ou de couches minces supportées. Dans le domaine des matériaux poreux pour l'isolation thermique et phonique, toutes les échelles (micro, méso, macro) doivent être combinées. Le domaine des matériaux pour l'habitat a aussi un fort contenu technologique et sociétal. De ce fait, les recherches nécessaires à leur mise en œuvre doivent s'effectuer pour une partie à la frontière et en interaction avec d'autres disciplines scientifiques, principalement ingénieries et systèmes, écologie et environnement ou biologie.

2.3 Matériaux pour les Technologies de l'Information et de la Communication

Au cours des cinquante dernières années, les technologies de l'information et de la communication (TIC) ont fortement modifié la qualité de vie en permettant l'accès à de grandes quantités d'information et leurs échanges. Elles ont permis l'essor de nombreux secteurs d'activité (automobile, santé, commerce, etc.). Les laboratoires de la Section 15 sont fortement impliqués dans la conception de matériaux TIC de seconde génération en améliorant sensiblement les propriétés, en étudiant leur intégration dans des micro-dispositifs ou en créant de nouveaux composés ou méta-matériaux fonctionnels.

2.3.1 Matériaux pour l'optique et la photonique

Dans le domaine des télécommunications, des systèmes d'information et de communication, les potentialités des fibres optiques sont considérables. La recherche de composants guides d'ondes passifs et actifs (émetteurs de lumière) doit tenir compte des exigences sociétales actuelles : produits présentant un rendement énergétique amélioré et un impact moindre sur l'environnement.

Les avancées scientifiques dans ce domaine sont liées au développement de nouvelles technologies pour les guides d'ondes optiques, à l'imagination de nouveaux concepts en termes de dopage par des ions luminescents et de spécifications en longueurs d'onde d'utilisation ou en efficacité de conversion d'énergie, non accessibles par les technologies conventionnelles. Des guides d'ondes innovants sont développés sur la base de nouveaux matériaux hôtes pour l'ion actif ou de l'insertion de nanoparticules métalliques ou semi-conductrices pour augmenter les rendements. Dans la série des lanthanides, d'autres éléments que l'erbium sont d'un grand intérêt pour répondre au marché croissant des fibres amplificatrices ou lasers. Le potentiel de l'amplification Raman peut aussi trouver de nombreuses applications dans de divers secteurs d'activité utilisant les TICs. Une contribution importante des unités de la Section dans le domaine de la photonique appliquée aux télécommunications et à l'optique intégrée consiste à créer des méthodes originales de fabrication de couches et de nanostructures dopées ou non par des ions optiquement actifs. Les nanosciences et nanotechnologies ont un rôle majeur dans la valeur ajoutée des composants du futur pour les TICs.

2.3.2 Monocristaux et céramiques de qualité optique

La fabrication et la caractérisation de cristaux, de céramiques transparentes ou de poudre nano-structurées de qualité optique présentent un intérêt croissant. Les matériaux laser (télécoms, affichage, chirurgie, ophtalmologie, etc.), les matériaux pour les détecteurs à scintillation, les luminophores, entre autres applications, sont particulièrement développés. La mise au point de procédés d'élaboration simples, peu coûteux, peu exigeants en termes de maintenance et de remplacement de pièces, constituent un enjeu industriel de premier plan, notamment pour le développement de matériaux réfractaires à propriétés optiques lasers ou non linéaire. La recherche fondamentale et la R&D en optique sont très consommatrices de monocristaux de grande pureté, sans défauts étendus, à profil de concentration contrôlé et mis en forme pour leur intégration dans des dispositifs optoélectroniques.

2.3.3 Matériaux multifonctionnels

Le magnétisme et la ferroélectricité sont les deux piliers des technologies actuelles pour le stockage de l'information. La recherche de matériaux multiferroïques, pour lesquels ces deux propriétés sont couplées, est donc très importante tant du point de vue fondamental qu'appliqué. Les découvertes récentes d'oxydes de métaux de transition magnétiques dont la polarisation électrique peut être commandée par application d'un champ magnétique, amène les chimistes et les physiciens à revisiter la coexistence entre deux propriétés usuellement exclusives, polarisation électrique et ordre magnétique. Cette communauté s'est organisée au sein du GDR «Matériaux Multiferroïques» dans lequel dix laboratoires de la Section 15 sont impliqués.

Les avancées récentes sur ce sujet très compétitif ont pu être réalisées grâce à différentes approches de synthèse et de caractérisation structurale. La première consiste à obtenir des phases d'oxydes massifs magnétiques et isolants - sous forme de cristaux ou de céramiques dont la structure magnétique en spirale résulte d'interactions magnétiques en compétition. La seconde approche repose sur les composites ferromagnétiques / ferroélectriques permettant d'obtenir la coexistence de ces propriétés à la température ambiante. Ceci est illustré par les travaux sur les nanocomposites massifs ou par de nombreux travaux sur les films minces, obtenus par des techniques de dépôt couche atomique par couche atomique, qui offrent la possibilité d'obtenir un couplage aux interfaces ferroélectriques / ferromagnétiques (ingénierie des contraintes dans des super-réseaux épitaxiés). Comprendre l'origine microscopique du multiferroïsme nécessite une analyse fine de la symétrie locale et de la structure magnétique.

Pour créer de nouveaux matériaux multifonctionnels, l'ingénierie des matériaux hybrides est évidemment très utile. Par exemple, coupler des molécules à des feuillettes magnétiques inorganiques est aussi une des voies explorées pour générer de nouveaux multiferroïques. Si la partie organique possède des propriétés optiques, la voie hybride crée alors une nouvelle fonctionnalité par le

couplage magnéto-optique.

Obtenir des calculateurs plus performants en utilisant des bits quantiques pourrait être réalisé grâce au développement de matériaux présentant des phénomènes de «tunneling» quantique de l'aimantation. Si cette propriété a d'abord été mise en évidence pour les macro spins d'aimants moléculaires, la croissance de cristaux ou de couches minces d'oxydes à structures magnétiques frustrés à spins «Ising» a permis de découvrir que ce phénomène existe aussi dans les matériaux cristallisés inorganiques. Ceci ouvre de nouveaux champs d'application pour les matériaux magnétiques.

2.3.4 Méta-matériaux et cristaux photoniques

Les méta-matériaux redéfinissent les propriétés fondamentales des systèmes en créant artificiellement des méta-atomes donnant aux systèmes des réponses spécifiques aux champs externes. Ces méta-atomes et leurs interactions mutuelles peuvent conduire à de nouvelles propriétés inconnues dans les matériaux classiques et ils offrent la possibilité de façonner des matériaux à des besoins particuliers.

Les cristaux photoniques par exemple (méta-systèmes organisés à l'échelle mésoscopique) qu'ils soient 1D, 2D, 3D, font partie de cette nouvelle famille de matériaux. Les cristaux photoniques sont des matériaux diélectriques présentant une variation périodique (ou aperiodique), à l'échelle de la longueur d'onde de la lumière, de l'indice de réfraction ; ce qui a pour conséquence d'interdire la propagation des ondes électromagnétiques dans une certaine gamme de fréquences appelée «bande interdite photonique». Leur élaboration requiert du chimiste du solide de très bonnes connaissances en synthèse (pour la maîtrise de la monodispersité), en chimie et physique des colloïdes (maîtrise des suspensions) ainsi que dans tous les domaines de la physique pour la caractérisation et la compréhension des nouveaux phénomènes physiques apparaissant.

Les défis que se proposent de relever les chercheurs sont à la hauteur de la complexité des systèmes à construire : matériaux à indice de réfraction négatif pour super-lentilles, lasers sans seuil accordables, cavités photoniques bidimensionnelles formant des guides d'ondes planaires et bien d'autres applications en optique. Des résultats récents montrent que la fiction a rejoint la réalité avec la construction par une équipe allemande de méta-matériaux se comportant semble-t-il comme la cape d'invisibilité d'Harry Potter.

Les auto-assemblages naturels, orientés ou dirigés sont les principales techniques d'élaboration des cristaux photoniques. La technique Langmuir-Blodgett permet également d'obtenir, couches après couches, des structures méta-cristallines exotiques. Quelles que soient les techniques d'élaboration, la présence de défauts, lacunes ou macles, est à ce jour un facteur limitant le développement des applications des cristaux photoniques. De nouvelles techniques d'assemblage, par exemple sous champ magnétique, et la maîtrise parfaite de la monodispersité en taille des particules, permettront d'atteindre des structurations sans défaut de grande dimension. Notons que de nombreuses similitudes sont

observées entre l'auto-assemblage 2D de particules de silice et les dépôts atomiques sous ultravide, l'auto-assemblage pouvant constituer un formidable outil pour la modélisation des phénomènes étudiés sous ultra-vide.

L'élaboration de structures diélectriques aperiodiques, avec une symétrie 5 par exemple, dite quasi-méta-cristaux, par assemblage dirigé de particules de silice produit des structures photoniques très singulières présentant un vrai gap optique.

L'association de méta-atomes diélectriques avec des particules magnétiques, ferroélectriques, multiferroïques ou de luminophores permet d'envisager la fabrication de nombreux dispositifs tels que des modulateurs magnéto-optiques spatiaux de la lumière.

D'autres domaines scientifiques s'intéressent à ces concepts tels que l'acoustique où les chercheurs explorent les méta-matériaux pour leur réponse mécanique adaptative ou le contrôle du transfert de la chaleur. Enfin, des guides d'ondes à cristaux photoniques pourvus d'une fente ont montré une forte sensibilité à la détection de biomolécules et les cristaux photoniques incorporant des nanoparticules métalliques se sont révélés d'excellents réacteurs photochimiques.

2.4 Matériaux structurants

La métallurgie est une discipline double : on parle en général de science et d'ingénierie des matériaux métalliques. Elle constitue le carrefour entre la physique, la chimie des matériaux à haute température, la mécanique, le génie des procédés ; elle relève des disciplines qui traitent du développement durable ; son impact économique – en dépit des prédictions pessimistes qui l'affligent à intervalle régulier – ne cesse de croître.

Discipline d'interface, l'ingénierie des matériaux métalliques, ou génie métallurgique, est désormais au cœur des problématiques de la gestion économe des ressources, du recyclage, de la minimisation de l'impact environnemental¹, des économies d'énergie², en bref du développement durable. L'élimination des nuisances de la production des métaux et alliages est devenue un enjeu majeur sur le plan commercial autant que de celui de l'environnement. L'invention, puis la fabrication de nouveaux produits en alliages à forte valeur ajoutée participe au dynamisme du secteur du bâtiment et de la construction en général, des secteurs qui restent très vivaces en France. L'automobile, et plus encore l'aéronautique, recherchent à tout prix l'allègement, facteur d'économies de consommation, et donc de polluants de l'atmosphère, sans que pour l'heure, les composites à matrice non métallique aient réussi à s'imposer. Le génie métallurgique fait ainsi face à de nouveaux défis de mise en forme de produits plats, de mousses métalliques, d'architectures élaborées en vue d'une performance mécanique accrue allée à une diminution significative du poids. En parallèle, la préservation de l'environnement ne cesse de poser de nouvelles interrogations pour inventer de nouveaux procédés sans rejets nocifs, remplacer les

polluants comme le cadmium ou le CrVI, recycler, de manière propre, sûre et économique les matériaux en fin de vie et trouver les procédés d'élaboration, de traitement et de mise en forme les moins gourmands en énergie.

Pour relever ces défis, de nouvelles méthodes acquièrent progressivement leurs lettres de noblesse, au premier rang desquelles figurent la simulation sur ordinateur et la modélisation. Des pans entiers de compétences nouvelles sont apparus au cours des deux précédentes décennies, visant tout d'abord l'élaboration des précurseurs métalliques et des alliages à partir de l'état liquide, leur solidification puis leur traitement thermomécanique. De beaux succès sont à mettre à l'actif des équipes associées au CNRS qui ont réussi à simuler ces opérations complexes que sont la refusion des métaux réfractaires, la mise en forme par solidification dirigée des aubes monocristallines des turbines de moteur d'avion, les procédés de solidification utilisant des champs magnétiques ou encore la microstructure et l'état de contrainte mécanique du rail du TGV³. L'enjeu aujourd'hui est d'écrire une métallurgie prédictive sur ordinateur à l'instar de ce qui a été fait en mécanique des fluides. Si certains segments de la métallurgie sont maintenant bien maîtrisés, nous sommes encore très loin de pouvoir simuler la chaîne complète, allant des procédés d'élaboration aux opérations de mise en forme et d'usinage. Les métallurgistes auront tout particulièrement à leur charge le calcul des diagrammes de phases et la prévision de leurs transformations mutuelles sous l'effet des paramètres extérieurs que sont la température et l'état de contrainte. Cet objectif impose de maintenir en France une forte compétence en thermodynamique des alliages, expérimentale comme numérique, et la mise en œuvre de moyens puissants de caractérisation in situ et en temps réel des transformations qui prennent place non seulement dans des alliages modèles mais aussi dans des objets qui simulent de manière réaliste les effets véritablement observés en fonctionnement et à toutes les échelles pertinentes de la microstructure.

Le génie des microstructures, dont l'éclosion remonte aux années 1960-70, est devenu aujourd'hui l'enjeu majeur de l'ingénierie des matériaux en général, des matériaux métalliques en particulier. Le comportement des matériaux, notamment sous sollicitation mécanique, est le reflet de sa microstructure autant que des caractéristiques intrinsèques de la matière. Les procédés de solidification ou de déformation rapides, la texturation des grains, leur distribution en taille comme en orientation, la cohérence des joints de grains, la précipitation de composés spécifiques au sein de la matrice, pour ne citer que quelques effets, sont autant d'ingrédients déterminants dans les performances mécaniques d'un composant et sa tenue en service. Là aussi, la simulation numérique permet de conjuguer des méthodes propres aux mécaniciens, aux thermodynamiciens et aux spécialistes des transformations de phases pour prédire et donc éventuellement contrôler en cours de déformation ou de mise en forme les propriétés finales d'une pièce, y compris de forme complexe. Les barrières qui restent à surmonter se situent dans l'analyse des stades initiaux des transformations, lorsque les dimensions des précipités ne sont pas très grandes en comparaison des distances interatomiques, lors des cinétiques rapides de transformation, dans la prise en

1 Les co-produits de la production du gaz carbonique sont de manière caractéristique, l'acier (1,6 tonne de CO₂ pour 1 tonne d'acier en moyenne), l'aluminium, le ciment, etc.

2 On évalue à quelques pourcents la fraction du PIB qui disparaît chaque année dans les pays développés en produits de corrosion et d'usure des matériaux, la plupart métalliques.

3 Sans que cette liste ne prétende à la moindre exhaustivité.

compte réellement tri-dimensionnelle des phénomènes et lorsque des alliages nouveaux, de formulation complexe, doivent être étudiés.

Plusieurs exemples de matériaux nouveaux à fort potentiel de développement applicatif méritent d'être mentionnés ici car c'est sur eux que portent les plus gros efforts de la science des matériaux métalliques actuelle : mousses, composites à matrice métallique, composites renforcés par des particules métalliques, verres métalliques, alliages métalliques complexes et intermétalliques, alliages et composés nanostructurés. Certains de ces matériaux sont élaborés par des procédés très efficaces de refroidissement ou de déformation mécanique qui les portent loin de l'équilibre thermodynamique et par conséquent limitent leur domaine d'utilisation en température. En échange, les caractéristiques mécaniques s'en trouvent exaltées, avec des limites à la rupture qui peuvent atteindre quelques GPa comme c'est le cas avec certains alliages maraging renforcés par des particules nanométriques précipitées in situ. De tels alliages trouvent des applications dans des niches comme les outils chirurgicaux pour lesquels la tenue à la contrainte mécanique doit être poussée à un stade ultime. D'autres alliages, comme le Gumetal inventé par l'actuel Président de la recherche de Toyota, ou les verres métalliques massifs, supportent des déformations élastiques considérables sans perte de résistance à la rupture, ce qui en fait des composants de choix dans des niches applicatives comme l'horlogerie, le stockage mécanique de l'énergie, etc. Les intermétalliques ont été très étudiés dans les précédentes décennies, surtout en vue de leur utilisation à haute température car certains d'entre eux combinent une bonne résistance mécanique à chaud et une tenue en corrosion/oxydation remarquable. Si le tour de cette question a été fait en apparence⁴, il n'en va pas de même des alliages métalliques complexes, intermétalliques dont la maille cristalline contient jusqu'à des milliers d'atomes. La dimension caractéristique de cette maille devient alors si grande devant la portée des interactions électroniques et le libre parcours moyen des phonons que des propriétés entièrement nouvelles apparaissent. Constitués de bons métaux comme Al, Cu et Fe, certains de ces alliages métalliques complexes deviennent aussi mauvais porteurs de la chaleur que la zircone, couramment utilisée pour la confection de barrières thermiques. Avec une énergie de surface bien inférieure à celle de leurs constituants, ils sont en mesure de produire des composites à matrice aluminium ou polymère dont la résistance mécanique est bien supérieure à l'état de l'art. Ces composites, quelle que soit la nature du matériau de renfort, les mousses d'alliage léger, les verres métalliques à base Al, Mg, Ti, constituent un enjeu majeur de la science des matériaux métalliques car ils participent à l'effort général sur la problématique de l'allègement des structures. Ils pourraient s'avérer précieux également pour remplacer, d'une part, les métaux polluants en raison de leur excellent comportement en corrosion, leur grande résistance à l'usure et au frottement et, d'autre part, les métaux stratégiques et onéreux utilisés en catalyse comme Pt, Pd, etc. En effet, certains composés définis participent à des réactions chimiques comme le reformage du méthanol avec une efficacité et une sélectivité au moins

comparables tout en étant moins onéreux.

L'ensemble de ces travaux concerne le volume des matériaux. La place manque ici pour aborder les connaissances que la métallurgie doit encore engendrer pour assembler les alliages métalliques entre eux : soudage, brasage, frittage, etc. sont des techniques de pointe devenues essentielles dans la perspective de l'allègement des structures (comme par exemple, tôle d'acier contre tôle d'aluminium), et certainement plus encore avec l'apparition des nouveaux produits de l'aérospatial ou du nucléaire. L'assemblage et la mise en forme des nouveaux alliages peu sensibles à l'irradiation neutronique qui seront indispensables à la réalisation des réacteurs thermonucléaires reposent sur une métallurgie qui reste encore largement à inventer. Ces techniques d'assemblage prennent un sens particulier, mais crucial, en électronique car la miniaturisation des circuits, désormais à l'échelle du nanomètre, confine les jonctions entre matériaux à des volumes où l'état de contrainte mécanique et les distances d'interdiffusion interagissent avec la stabilité thermodynamique et le fonctionnement du dispositif. Les métallurgistes qui étudient les défauts structuraux responsables (ou porteurs) des déformations mécaniques autant que les physico-chimistes spécialistes du transport atomique et des équilibres entre phases sont donc tout particulièrement concernés. Ils se doivent d'affiner leurs modèles autant que leurs équipements d'analyse pour appréhender ces échelles ultimes comparables aux dimensions des mailles cristallines.

Ces thématiques ne sont pas très éloignées de l'ingénierie de surface qui représente l'une des problématiques les plus centrales et les plus actives de la métallurgie actuelle. L'ingénierie des surfaces est indissociable de l'utilisation des matériaux métalliques que ce soit pour la protection contre la corrosion ou l'usure, pour l'apport de fonctions nouvelles (ne serait-ce que la couleur du parement d'un bâtiment), pour le nettoyage ou la préparation d'une surface, etc. Il est fait appel à des techniques de plus en plus sophistiquées, adaptées de la physique des solides sous ultra-vide, pour cerner les premiers instants de la croissance d'un matériau A sur un matériau B, pour étudier l'interaction d'un plasma avec une surface, pour mettre au point de nouveaux procédés de revêtements, qui soient non seulement dépourvus d'impact environnemental, mais aussi capables de produire des films minces de caractéristiques imposées sur une surface de géométrie quelconque. Les techniques issues de la microélectronique comme la MOCVD, les plasmas de toutes sortes, les dépôts en phase liquide sans rejet polluant sont au cœur de ces problématiques : ils ouvrent la métallurgie vers les basses températures, un peu comme la chimie douce a renouvelé la chimie du solide il y a quelques années.

La multiplication des thèmes propres à la métallurgie et à son contexte de compétition internationale va de pair avec l'élargissement de ses méthodes de pensée. Il est frappant de voir à quel point l'application des règles de Hume-Rothery a joué un rôle central dans l'invention du Gumetal, la découverte des verres métalliques et surtout des alliages métalliques complexes. Il est clair que la compréhension affinée des propriétés de transport, thermiques par exemple, des métaux et alliages ne saurait se passer de celle des densités d'états de phonons et d'électrons. Cette même méthodologie devrait intervenir dans la décennie qui vient pour élargir encore le champ

⁴ Mais en apparence seulement, car seules les compositions les plus évidentes, binaires pour la plupart, ont été étudiées en détail.

de la simulation numérique, en conjuguant par exemple les calculs *ab initio* qu'offrent les différentes variantes de la théorie de la densité fonctionnelle avec des codes Monte Carlo et des codes par éléments finis pour mieux comprendre les stades initiaux de la précipitation. Si cette métallurgie totalement sur ordinateur est encore un rêve, qui ne saurait se passer de l'expérience avec des moyens de caractérisation de plus en plus puissants, elle n'en reste pas moins l'un, si ce n'est le principal enjeu de la métallurgie du moment.

Depuis longtemps parent pauvre de la Section 15 en termes de productivité, de facteurs d'impact, de taux de citations (à quelques remarquables exceptions près), la métallurgie française fait face aujourd'hui à un déclin qui serait inéluctable si les industriels du secteur, autant que les établissements académiques, ne réagissaient pas pour encourager de vigoureuses adaptations des modes de pensée et des outils méthodologiques. La disparition progressive de l'enseignement de cette discipline des cursus universitaires les plus avancés ne fait qu'amplifier le phénomène et doit être combattue avec la même intensité. Telle n'est pas la situation outre-Atlantique ou en Asie où il est aisé de repérer parmi les métallurgistes les plus éminents des porteurs de facteurs H élevés, des adeptes de la publication dans les meilleures revues (*Science*, *Nature*, *Acta Mat.*, etc...), des organisateurs de congrès où le voisinage avec la mécanique, la physique et la chimie du solide est la règle pour enrichir la discipline. La crise des industries métallurgiques en Europe, liée à l'effondrement des coûts de main-d'œuvre entraîné par l'ouverture des grands pays asiatiques, a fortement contribué au désintérêt national pour la métallurgie. Cependant, le rôle négatif joué par son isolement sur le plan de la productivité académique évaluée à l'aune des standards admis dans d'autres disciplines ne saurait être ignoré. Le CNRS, avec les Sections 5, 6, 9, 10 et 15 du Comité National de la Recherche se doit de relever le défi, ce qu'il a déjà commencé à faire, en favorisant la meilleure interdisciplinarité possible et le renouvellement des générations.

2.5 Matériaux pour la santé

Les outils de la chimie des matériaux et nanomatériaux constituent un apport indispensable à une meilleure connaissance du solide et de ses possibilités d'application dans le domaine de la santé. Les chercheurs de la Section 15 spécialistes de cette chimie créent de nouveaux matériaux pour le médical (diagnostic et/ou thérapie), de nouveaux biomatériaux pour une implantation de plus en plus durable et utilisent parfois des approches bio-inspirées. De nombreuses unités de recherche contribuent à cet axe de recherche pluridisciplinaire aux interfaces entre la chimie, la physique, la biologie et les sciences de la vie.

Ce domaine de recherche des «Matériaux pour la santé» concerne la conception, la synthèse et la caractérisation d'un champ très vaste de matériaux (isolant, semi-conducteur ou métallique ; cristallisé ou amorphe) de morphologie pouvant aller du massif au nano-objet. On trouve le matériau massif dans le domaine de l'imagerie médicale. Les cristaux scintillateurs (détecteurs de rayonnements ionisants) constituent le cœur des tomographes par émission de positons (TEP). A côté

des scintillateurs inorganiques standards (NaI, CsI), des matériaux plus complexes issus de la chimie du solide et des laboratoires de la Section 15, ont fait leur apparition ces dernières années, notamment des oxydes mixtes denses (LSO, LYSO, etc.) dopés par des ions de terres rares. Un axe prometteur dans ce domaine semble être le développement de céramiques transparentes qui pourraient se révéler plus avantageuses que des monocristaux (facilité d'élaboration et moindre coût) avec cependant des contraintes spécifiques à ce type de matériau : importance du contrôle de la taille de grains et suppression de la porosité pour obtenir un matériau transparent. Des formats atypiques de scintillateurs (films minces et fibres monocristallines) suscitent également un intérêt grandissant. Les recherches sur les cristaux et les verres pour lasers médicaux (lasers à solide ou lasers à fibre) présentent un enjeu majeur du aux avantages offerts par le laser pour le traitement sélectif des tissus grâce à une longueur d'onde monochromatique bien précise. Les matériaux élaborés et étudiés sont des oxydes ou des fluorures (monocristallins ou amorphes) dopés par des ions luminescents ou générateurs d'harmoniques (doubleurs de fréquence). Le domaine des films minces inorganiques, hybrides organique/inorganique, mésostructurés, nanostructurés ou à structure hiérarchisée, élaborés par voie chimique ou physique est également un axe fort de la Section. On ne saurait être exhaustif dans la liste de leurs applications pour la santé (capteurs énantiométriques, bio-capteurs, membranes sélectives, traitements optiques pour lentilles ou verres, etc.).

Enfin, les nanomatériaux inorganiques ouvrent des nouvelles perspectives dans le domaine biomédical. Les recherches vont de la compréhension des mécanismes de synthèse jusqu'aux développements de sondes polyfonctionnelles pour le diagnostic et/ou la thérapie en passant par les caractérisations structurales et physico-chimiques. Les applications des nanoparticules inorganiques fonctionnelles cristallisées (quantum dots, métaux nobles, clusters, ferrites, manganites, apatites, oxydes de terres rares, etc.) ou amorphes (SiO₂) portent principalement sur la détection par imagerie (sonde luminescente, agent de contraste IRM, imagerie X, scintigraphie) et sur le traitement localisé (hyperthermie, vectorisation, marquage). Des sondes pour l'imagerie médicale basées sur le principe de nanoparticules luminescentes par «up conversion» représentent une alternative originale permettant de contourner le problème du photoblanchiment. Un des enjeux majeurs est l'élaboration contrôlée de nouvelles nanoparticules inorganiques ou hybrides organique/inorganique multifonctionnelles (combinant magnétisme, optique, radiosensibilisation et/ou radioactivité). Cependant, outre le parfait contrôle de la partie inorganique, ces techniques de marquage nécessitent généralement la mise en œuvre d'un greffage à la surface des nanoparticules par un groupe moléculaire de reconnaissance le plus spécifique possible. De plus, ces nanosondes pour être efficaces doivent être le moins toxiques possible et surtout furtives. Des stratégies d'encapsulation des nanoparticules inorganiques par des couches organiques ou inorganiques permettent d'améliorer sensiblement ces deux propriétés. D'autres études plus fondamentales sont menées sur la relation entre la topologie d'un matériau et la colonisation par des cellules ou des bactéries. L'impact des nanotechnologies

sur la santé du patient et du manipulateur des nano-objets fabriqués dont la complexité ne cesse de croître, constitue un point sensible pour les chercheurs, aussi convient-il de renforcer les compétences en toxicologie et écotoxicologie, tout en exigeant des chercheurs le respect des bonnes pratiques de laboratoire. Naturellement, toutes ces études se développent aux interfaces chimie - biologie et chimie - physique, tout en faisant appel à différents domaines de la chimie plus spécifiques des Sections 12 et 14. Des unités de la Section 15 regroupent également en leur sein des biologistes ou des médecins hospitalo-universitaires, ce qui constitue une originalité et un atout.

Dans l'axe «Matériaux pour la santé», apparaît la thématique Biomatériaux qui ne cesse de se développer et de susciter un intérêt croissant aussi bien au niveau national qu'international. Le fort caractère pluridisciplinaire énoncé ci-dessus se manifeste également dans ce domaine. Du fait de l'allongement de la durée de vie de la population, un accroissement considérable des besoins en biomatériaux se fait déjà ressentir. En terme de recherche sur les biomatériaux pour des applications en chirurgie orthopédique et maxillo-faciale, il faut souligner plus particulièrement les efforts réalisés sur les oxydes fonctionnels cristallisés (famille des carbonates et phosphates de calcium, etc.) ou amorphes (bioverres) et sur les biomatériaux métalliques (alliages de titane principalement) qui représentent des biomatériaux privilégiés en raison de leur excellente résistance à la corrosion et de leur caractère biocompatible très prononcé. Dans tous les cas, les recherches semblent s'orienter vers un contrôle hiérarchique de la structure de ces biomatériaux (micro et macro) et un contrôle de l'évolution de l'interface implant/matériaux biologique (ostéointégration) au cours du temps après implantation. En particulier, le remplacement des os longs subissant de fortes sollicitations mécaniques constitue un «défi matériau» de premier ordre. Le secteur des substituts osseux synthétiques, dans lequel les céramiques tiennent une part de choix, est en plein développement afin de répondre au besoin croissant de réparer des tissus vivants endommagés ou lésés. Les perspectives européennes de croissance annuelle sont d'environ 14%. L'intérêt des chirurgiens pour les matériaux synthétiques, comparés aux allogreffes et aux autres xénogreffes, réside dans leur faible coût et leur capacité à minimiser les risques d'infections nosocomiales. Ils constituent également une alternative moins traumatique au prélèvement de greffon autologue pour le patient, notamment chez les personnes âgées pour lesquelles l'ostéoporose constitue fréquemment une limite au prélèvement. Le développement d'une nouvelle génération de biocéramiques aux performances accrues constitue un enjeu d'avenir particulièrement important pour l'amélioration de la qualité de vie. Les domaines d'activité concernent la synthèse de céramiques pour la substitution osseuse et l'élaboration d'implants à microstructure et architecture spécifiques pour des applications en ingénierie tissulaire osseuse. Ceci implique l'étude de la chimie de surface des matériaux et de leurs propriétés de dissolution/érosion en milieu physiologique simulé, la fonctionnalisation des biocéramiques par des molécules actives pour stimuler les processus de régénération osseuse et/ou de traitement thérapeutique, la mise en forme de matériaux hybrides, bioréacteurs à support céramique, par des techniques de prototypage et l'étude

des interactions entre la matière artificielle et les milieux vivants. Ce domaine rejoint les études plus globales sur les interactions surface/objet biologique qui sont de première importance en sciences du vivant.

«Biomimétisme et matériaux» est un axe récent mais en plein essor dans lequel les chercheurs s'inspirent des formes, des structures et des processus de la nature pour concevoir et créer de nouveaux matériaux du futur. En effet, la nature produit des matériaux inorganiques, des hybrides et des composites depuis des millions d'années en utilisant des structures hautement sélectives. Ces matériaux peuvent servir de modèles pour développer de nouveaux concepts et de nouvelles stratégies dans l'ingénierie des matériaux. Il s'agit de l'approche bio-inspirée du chimiste du solide. On assiste au sein de certains laboratoires au développement d'une véritable ingénierie biomimétique permettant d'accéder à de nouvelles architectures multifonctionnelles telles des nano-composites hybrides et des matériaux à structures hiérarchiques.

Conclusion

L'activité de la Section 15 concilie une démarche résolument fondamentale et innovante centrée sur les matériaux. Il s'agit de concevoir, de synthétiser, de caractériser des matériaux pour des applications spécifiques mais aussi des nouveaux matériaux pour les applications de demain. Simultanément, la création de connaissances doit rester l'essence même de notre activité. Pour réaliser ces objectifs nous devons focaliser nos recherches sur la chimie qui doit rester (ou dans certains cas redevenir) notre cœur de métier tout en nous ouvrant autant que possible vers l'extérieur en développant le côté interdisciplinaire de nos recherches. La chimie des matériaux se situe au carrefour entre la physique au sens large, la biologie et le génie des procédés.

Pour réaliser nos missions nous devons dans les années à venir accentuer l'aspect formation de tous les personnels en nous focalisant sur les disciplines de base qui peuvent parfois être négligées dans la formation initiale au profit d'un enseignement «plus à la mode» semblant plus attractif pour les étudiants. En complément, il faudra être vigilant à promouvoir toutes les avancées scientifiques en les mettant à la portée du plus grand nombre. Dans ce contexte, la communication jouera un rôle essentiel. Cette activité de diffusion de la culture scientifique est l'une des missions du CNRS via les Sections du comité national.

Il faudra favoriser encore plus la politique de création de GDR et d'écoles thématiques qui sont des outils d'ouverture et d'échange au niveau national et qui seront le ciment de la science française complémentaire à l'autonomie des universités.