

ÉLABORATION, CARACTÉRISATION ET MODÉLISATION DU SOLIDE

BERNARD RAVEAU

Président de la section

MONIQUE SIMONOFF

Rapporteur

François Auzel

Michel Bessiere

Jean-Louis Chermant

Loïc Davy

Bernadette Domenges

Jean-Marie Dubois

Gérard Ferey

Bruno Gilles

Renée Legros

Thierry Magnin

Gérard Panczer

Jean Pannetier

Alain Peigney

Annick Percheron-Guegan

Michel Ribes

Patrick Simon

Michel Tournoux

Alain Tressaud

Les thèmes de la section 19 reposent principalement sur quatre sous-disciplines : chimie du solide, métallurgie, thermodynamique, radiochimie.

En fait, les frontières entre chacun de ces domaines scientifiques sont loin d'être nettement délimitées et des interpénétrations très fortes existent.

Ainsi la chimie du solide, aussi bien que la métallurgie, ont toutes deux besoin, pour la synthèse et la recherche de nouveaux matériaux, des supports très importants de la thermodynamique, par exemple pour la connaissance des diagrammes de phase. Des domaines frontières unissent ces disciplines : c'est par exemple le cas de la corrosion, et de la physico-chimie des surfaces qui fait aussi bien appel à la chimie du solide qu'à la métallurgie et nécessite des études thermodynamiques. De la même façon, la radiochimie, si elle fait apparaître une grande spécificité par rapport aux trois autres sous-disciplines, développe actuellement des liens étroits avec plusieurs d'entre elles ; c'est par exemple le cas de la modification des matériaux par les faisceaux d'ions où interviennent également soit la métallurgie, soit encore la chimie du solide. De la même façon, les techniques d'analyses de traces étudiées en radiochimie sont d'un très grand intérêt en chimie du solide et en métallurgie.

Il est donc tout à fait clair qu'il existe pour chacune de ces sous-disciplines une dynamique de production des connaissances bien individualisée ;

mais, par ailleurs, il apparaît entre ces différents domaines des interactions très fortes qui témoignent de la profonde cohésion de cette section. Une caractéristique importante de la section 19 est sa grande ouverture vers les autres disciplines, tout particulièrement la physique du solide, mais aussi la chimie de surface et la catalyse, et également la chimie moléculaire. Il faut souligner que le développement de matériaux nouveaux, aussi bien en métallurgie qu'en chimie du solide, repose sur la recherche de propriétés physiques ou chimiques particulières. C'est la raison pour laquelle la section 19 se caractérise par une très grande interdisciplinarité marquée par des collaborations étroites avec différentes sections et qui ont fait l'objet par le passé d'un certain nombre de programmes soutenus par le CNRS. Cette interdisciplinarité, qui est d'une très grande richesse, est absolument indispensable au progrès rapide de nos connaissances.

Enfin, il faut remarquer que les deux aspects, recherche fondamentale et applications, sont considérés par cette section comme indissociables. Les nombreuses collaborations, entre universitaires et industriels, sur le plan national mais aussi à travers les contrats européens sous forme de réseau, témoignent de cette harmonie.

1 - CHIMIE DU SOLIDE

DYNAMIQUE DE LA PRODUCTION DES CONNAISSANCES

La période qui vient de s'écouler a vu se consolider les découvertes et les avancées décrites dans le précédent rapport. Parmi celles-ci, les travaux sur les supraconducteurs, les membranes inorganiques et les matériaux d'électrode méritent une mention particulière.

Les supraconducteurs à haute température tiennent toujours une place importante. La dernière découverte du domaine – les oxycarbonates – a

relancé quelque peu une créativité en synthèse qui tendait à marquer le pas. Par contre, les études relatives aux relations entre microstructures et performances supraconductrices ont amené un accroissement conséquent de la qualité des matériaux concernés. L'école française des membranes a un fort retentissement international. Dans le domaine des matériaux d'électrode, l'effort a porté sur le générateur dans sa globalité, l'étude des interfaces et l'évolution des caractéristiques en cours d'utilisation. La découverte de matériaux performants donne maintenant lieu à des contrats industriels soutenus. Un autre secteur, celui des verres, présente actuellement les mêmes caractéristiques.

Le renouveau des méthodes de synthèse s'est confirmé depuis quatre ans. À côté des percées déjà bien connues de la chimie douce, des procédés sol-gel et de la synthèse hydrothermale, une tendance marquée vers la synthèse de nanomatériaux apparaît, de même que dans le secteur des composites à matrice céramique et métallique. Les synthèses de matériaux mixtes organiques-inorganiques élaborées soit par voie hydrothermale, soit par voie sol-gel, font actuellement l'objet d'un effort important. Les matériaux visés concernent les composés micro- et mésoporeux pour leurs effets en catalyse et/ou en séparation gazeuse, les produits pour applications biologiques et les matériaux mixtes pour l'optique non linéaire. Cette nouvelle orientation entraîne un rapprochement intradisciplinaire concernant les chimistes du solide, les organiciens et les chercheurs en catalyse. Il faut prévoir à court terme un fort développement de ces interactions qui posent un problème culturel intéressant.

Si l'on reste dans le domaine des nouvelles familles de produits, trois découvertes françaises majeures sont appelées à un grand retentissement international : les BiMeVox, supraconducteurs ioniques, les composés à misfit, et, plus récemment encore, les composés à magnétorésistance géante dont la résistance peut croître d'un facteur 10^{15} quand l'ordre magnétique s'établit.

Au niveau conceptuel, les recommandations du précédent rapport de conjoncture ont été diversement suivies. La simulation numérique, par exemple, a du mal à se développer dans notre communauté. Par contre, la recommandation visant

à une meilleure compréhension de la liaison ionicovalente a été particulièrement bien suivie. Quelques bons laboratoires ont en effet privilégié une approche orbitale du solide par la théorie des bandes qui permet, en fonction des positions relatives des orbitales par rapport au niveau de Fermi, de justifier l'évolution des comportements au sein d'une même famille structurale, en particulier dans les chalcogénures et les oxydes.

Toutes ces nouveautés montrent combien le milieu de la chimie du solide française est vivant et souvent pionnier au plan international. Il a gardé toute la créativité chimique qui a fait sa réputation en la confortant par les apports des autres disciplines. A cet égard, si les relations avec la physique demeurent toujours aussi fortes, l'intégration de connaissances en chimie organique commence à déboucher sur de nouvelles familles de composés mixtes à potentialités prometteuses.

INSTRUMENTATION/SIMULATION, RESSOURCES TECHNOLOGIQUES

Bon nombre d'acquis récents n'auraient pu l'être si la communauté n'avait pu bénéficier des améliorations spectaculaires de l'instrumentation scientifique pendant la même période. Citons, dans le domaine des couches minces, les progrès faits en dépôt ultra-vide, notamment par ablation laser, et en spectroscopie à champ proche ; lorsqu'il s'agit de caractérisation locale, l'apport de la RMN, tant à l'ambiante qu'en pression et en température, est de plus en plus essentiel à la suite des accroissements de performances dont a récemment bénéficié cette technique. De la même manière, sans le développement des grands instruments (diffraction neutronique et rayonnement synchrotron), des problèmes aussi subtils que les transitions structurales qui accompagnent l'apparition de la supraconductivité comme de la magnétorésistance géante n'auraient pas été résolus. Notons enfin, pour les matériaux complexes, l'apport énorme de l'analyse en dispersion d'énergie couplée avec la microscopie électronique à haute résolution pour lier l'évolution des propriétés à une connaissance fine de la composition, même en éléments légers.

Innovation dans l'instrumentation et développement des connaissances scientifiques sont deux phénomènes indissociables, même si le cadre préparatoire au rapport de conjoncture s'obstine à les différencier. Les deux aspects constituent un processus de va-et-vient. C'est parce qu'il y a un besoin exprimé d'approfondissement des connaissances que l'instrumentation s'affine et autorise le progrès désiré, mais c'est aussi parce qu'il existe des techniques nouvelles que le chimiste curieux cherche à les appliquer à ses problématiques de caractérisation. Chaque technique ayant ses limites, on constate aussi actuellement une tendance générale à multiplier les caractérisations afin que les résultats partiels apportés par chacune d'entre elles fournissent un faisceau cohérent de preuves du comportement.

Enfin, les progrès techniques autorisent maintenant les études *in situ* en temps réel (RX, synchrotron, neutrons, Mössbauer, RMN) qui apportent une autre dimension à notre discipline. Ces études permettent en effet d'appréhender la dynamique des systèmes et d'approcher la connaissance des mécanismes et de la cinétique de formation ou transformation des phases.

Le progrès de l'instrumentation a touché à la fois les appareils de laboratoire et les grands instruments. S'agissant des premiers, l'innovation est venue principalement des constructeurs d'appareils, et, beaucoup plus rarement, des laboratoires eux-mêmes si l'on compare aux pays voisins. Des exceptions remarquables, qui valent à leurs auteurs une notoriété internationale incontestable, concernent particulièrement l'EXAFS, la RMN à haute température et en milieu hydrothermal. Ces exceptions tiennent à la curiosité des laboratoires correspondants, mais aussi à la présence sur le site d'une infrastructure technique performante. Cette caractéristique, rare dans les laboratoires de notre discipline, est par contre intrinsèque aux grands équipements. Cette capacité technique a permis soit des innovations intéressantes, soit l'élaboration de projets de remplacement de TGE en voie d'obsolescence. De ce point de vue, la communauté réaffirme son soutien sans faille au projet SOLEIL en remplacement du LURE. Elle a été et sera un des principaux utilisateurs de cet instrument. D'une manière plus générale, les besoins croissants en

expérimentation "pointue" ont incité, au fil du temps, les membres de la communauté à utiliser de plus en plus fréquemment les grands instruments en complément – et non au détriment – des expériences de laboratoire. Cette fréquentation des TGE, même si elle a été longue à s'affirmer en France, a eu un effet bénéfique sur la production scientifique dont la qualité et la profondeur ont sensiblement évolué ces dernières années.

L'INTERDISCIPLINARITÉ

La communauté de chimie du solide a pratiqué l'interdisciplinarité avec la physique bien longtemps avant que cette notion devienne à la mode. Comme créatrice de matériaux, c'est elle qui a sollicité l'aide des physiciens pour approfondir la caractérisation des propriétés, pour former les jeunes chercheurs à ce qui est devenue la science du solide. C'est aussi elle qui a donné matière à de nouveaux champs de recherche (la supraconductivité en est le plus bel exemple). Au fil du temps, elle a utilisé les techniques de la physique, puis les a progressivement intégrées à sa propre culture sans que soit altérées les relations avec les physiciens au niveau de l'exploitation quantitative fine des données. Les relations avec la physique sont devenues naturelles, mais il a fallu au moins vingt ans pour que les deux communautés parlent le même langage.

Les relations avec la chimie organique et la catalyse sont beaucoup plus récentes. Elles tiennent à l'évolution de certaines thématiques de la section 19, en particulier vers les matériaux mixtes. Cette intradisciplinarité est paradoxalement plus difficile à établir que l'interdisciplinarité avec la physique. S'il y a philosophie commune entre physique et chimie du solide avec des difficultés de langage, les cultures et les approches des diverses sous-disciplines chimiques sont très éloignées. Les objets étudiés sont différents, tout comme les objectifs. Pour réussir, il faudra comme d'habitude du temps, et une curiosité partagée entre plusieurs visions de la chimie. Peut-être que le choix judicieux de thématiques facilitera l'évolution en misant sur la fraîcheur de leur double formation universitaire...

L'ORGANISATION DE LA COMMUNAUTÉ

Celle-ci n'a pas subi de modifications majeures pendant ces quatre dernières années. En indice d'impact, la chimie du solide française constitue toujours un point central de la communauté internationale. Les nouveautés qu'elle a su introduire se traduisent par des invitations de plus en plus nombreuses dans les pays les plus scientifiquement développés. De la même manière, bon nombre de nos collègues sont sollicités comme experts dans l'évaluation des dossiers étrangers. Enfin, nous ne pouvons répondre aux nombreuses demandes de post-docs qui nous parviennent chaque année à cause du nombre extrêmement restreint de postes rouges dont dispose (ou disposait) la Direction du département.

Cette constatation ne doit cependant pas se transformer en nombrilisme. On assiste actuellement à une structuration très forte de la communauté américaine sous l'égide de la Materials Research Society. D'autre part, le soutien ministériel important dont bénéficient nos collègues japonais dans la durée laisse peser une menace sur notre place dans le concert international. Notre impact amont est toujours aussi vivace, mais la faiblesse de notre logistique de suivi industriel fait que nos découvertes sont le plus souvent exploitées par les compagnies étrangères. Ce mal français permanent fragilise notre communauté. Il est absolument nécessaire d'accroître encore la pluridisciplinarité dans le secteur Matériaux et de veiller à respecter les poids relatifs des communautés de chimie du solide de la physique et du SPI dans les relations industrielles du secteur Matériaux.

Une autre fragilisation tient à la faiblesse de la politique éditoriale. Malgré tous les efforts qu'ont pu faire les éditeurs pour valoriser et développer *European Journal of Solide State and Inorganic Chemistry*, notre communauté préfère toujours réserver ses meilleurs papiers aux revues anglo-saxonnes, alors que le pourcentage de papiers étrangers dans EISSIC n'a jamais été aussi important. La continuation d'une telle attitude risque de se traduire à terme par la disparition totale de revues d'origine française, ou leur récupération par des éditeurs étrangers. Une réflexion de la communauté

s'impose donc rapidement pour gérer notre impact, avec principalement trois axes : le devenir des éditions d'origine française, la capacité de nos équipes à proposer plus d'articles de synthèse percutants, et notre attitude vis-à-vis de la révolution de l'information à laquelle nous assistons actuellement.

LES ENJEUX

Il s'agit d'abord de préserver la très forte créativité de la communauté française de chimie du solide dans le domaine des matériaux massifs et d'utiliser cette superbe connaissance du "bulk" pour l'orienter progressivement vers la fabrication et l'étude de couches minces à propriétés spécifiques. Cette transition, déjà amorcée par quelques équipes, implique un effort marqué vers la connaissance des surfaces et interfaces probablement facilité par les progrès technologiques de ces dernières années.

Il est également nécessaire d'accroître encore la connaissance de la liaison chimique (un GDR vient d'ailleurs d'être créé dans ce sens), tout comme celle des mécanismes de formation des solides à partir des solutions ou des gels. C'est à ce prix que la chimie du solide française gardera son leadership international.

2 - MÉTALLURGIE

La métallurgie est une discipline de recherche essentiellement interdisciplinaire comportant :

- la métallurgie chimique (élaboration, obtention de structures et microstructures, réactivité des surfaces, corrosion...),

- la métallurgie physique (relations structures/microstructures-propriétés, à l'aide du comportement collectif des dislocations par exemple, surfaces-interfaces...),

- la métallurgie mécanique (endommagement, mise en forme...).

Cette interdisciplinarité est une chance que l'école française a su saisir, et c'est en même temps un défi. Citons quelques exemples en ce sens :

- L'étude des transformations de phases a largement bénéficié des travaux des physiciens et des chimistes sur les transformations ordre-désordre. Cependant, des pans entiers de la métallurgie dans ce domaine ont été délaissés, notamment les transformations massives avec diffusion non homogène comme les transformations bainitiques et martensitiques, ainsi que les problèmes de soudage, pourtant très importants pour l'utilisateur. Il y a là tout un secteur à relancer, en liaison avec les métallurgistes des grandes industries.

- Toujours dans le domaine de l'obtention des structures/microstructures, en France les aspects concernant la chimie de l'élaboration sont bien traités :

- métaux purs (avec moyens d'élaboration à rénover),
- couches minces,
- métallurgie des poudres,
- mécano-synthèse,
- quasicristaux (bien développés en France et sources de nouveautés en cristallographie),
- intermétalliques, nanomatériaux, superalliages, aciers à azote...

Il en est de même de la solidification (relations procédés-microstructures avec les problèmes de ségrégation par exemple), bien abordés et qu'il faut continuer à soutenir. La modélisation thermodynamique à l'équilibre l'est aussi. Mais l'utilisation de la thermodynamique du non-équilibre, pourtant répandue en France dans d'autres domaines, reste encore peu développée pour la modélisation des cinétiques de transformations de phases. Il est urgent d'effectuer le passage de la thermodynamique classique à celle du non équilibre appliquée aux alliages métalliques, incluant les problèmes de modélisation de la mise en forme à chaud.

- L'analyse et la modélisation physique et numérique des relations microstructures-propriétés mécaniques se sont beaucoup développées, et avec succès. Pour cela on fait appel aux outils de :

- la *métallurgie physique*, notamment avec le développement du concept de comportement

collectif des dislocations pour comprendre et modéliser les propriétés mécaniques, les propriétés telles que la corrosion liées à la nature des interface ;

- la *métallurgie mécanique*, pour décrire les lois de comportement, approches rhéologiques, approche locale de la rupture.

De réelles avancées, bien situées au niveau international, ont été accomplies dans le domaine de la prévision des textures de mise en forme. Un indispensable effort de communication entre les modélisateurs des échelles nanoscopique, microscopique, mésoscopique (cette dernière étant encore trop souvent oubliée) et macroscopique reste à faire. Cet effort doit continuer d'être couplé à des expériences bien conduites, sur des matériaux modèles notamment. Pour cela, il faut encourager la poursuite d'activités telles que celles du GDR CNRS "Simulations numériques en sciences des matériaux". Celui-ci rassemble des expérimentateurs et des théoriciens et permet le développement et l'application des outils de la modélisation numérique, laquelle reste un point fort de la science française. Ceci est vrai aussi bien pour la modélisation des propriétés mécaniques que pour celle des microstructures.

Les études à promouvoir dans le domaine microstructures-propriétés ont trait à :

- la modélisation du comportement des interfaces comme la tenue mécanique et les propriétés d'adhésion, par exemple pour l'ensemble des matériaux polyphasés et pour les multimatériaux,

- la modélisation des phénomènes intervenant lors des traitements thermomécaniques, recristallisation statique et dynamique par exemple, ainsi que le lien avec les procédés de mise en forme,

- la modélisation des fissures aux échelles mésoscopiques, microfissuration, notamment pour les problèmes d'endommagement en fatigue,

- la modélisation de la durabilité (effets cinétiques et dynamiques en endommagement, interactions corrosion-déformation en milieux aqueux et en oxydation à chaud...), avec le développement de la microscopie à force atomique notamment,

- la mise en évidence des conséquences sur l'élaboration des études d'endommagement, l'itération endommagement-élaboration-procédés qui reste un défi majeur en métallurgie aujourd'hui,

- l'analyse d'autres propriétés que les propriétés mécaniques, électriques et magnétiques par exemple, à partir de la structure.

Enfin, un défi important pour le métallurgiste d'aujourd'hui reste le passage entre la modélisation des propriétés à partir des microstructures et la mise en place de critères de choix des matériaux pour l'ingénierie. L'exemple de l'évolution en ce sens de certains métallurgistes anglais est tout à fait typique : formés initialement à la métallurgie physique, puis à la métallurgie mécanique et à la métallurgie des transformations, ils ont su jeter un pont, de manière scientifique, entre leurs recherches structures/microstructures-propriétés macroscopiques et l'analyse rationnelle des critères de choix de matériaux métalliques fonctionnels. Il y a là un champ de développement qui n'est pas réservé aux utilisateurs de matériaux, mais dans lequel le métallurgiste type CNRS peut apporter une contribution scientifique pertinente.

3 - THERMODYNAMIQUE

Présente dans de nombreuses disciplines, l'approche thermodynamique est l'un des concepts d'analyse du comportement et de la réactivité des matériaux le plus utilisé. En passant par les états physiques contraints, elle s'étend des systèmes en équilibre aux phénomènes hors d'équilibre.

La thermodynamique chimique à l'équilibre

C'est un outil basé sur des principes et une formulation mathématique indiscutables ; il est complet et fait l'objet d'un enseignement général plus ou moins heureux selon les universités. Cette discipline a permis la définition de grandeurs physico-chimiques rigoureuses (C_p , C_v , potentiels chimiques, ...). Plusieurs générations de chercheurs

ont consacré un temps important de leur activité à mettre au point les techniques répondant aux contraintes de la détermination d'une véritable grandeur thermodynamique. Nous disposons actuellement d'un ensemble de mesures critiquées et sélectionnées avec des méthodes objectives. Ces données sont indispensables au bon fonctionnement de l'outil thermodynamique dont le principal défaut est certainement sa gourmandise en valeurs expérimentales. Sous cette réserve, nous sommes en droit d'attendre d'une approche thermodynamique la résolution globale ou partielle de problèmes liés à la réactivité des matériaux, aux équilibres hétérogènes, aux diagrammes de phases ou au lien structure-propriétés ; autant de sujets permettant d'aborder des applications plus concrètes telles que la définition chimique et structurale des matériaux, l'optimisation de procédés, l'automatisation ou la sécurité des installations...

Les propriétés thermodynamiques mesurées sont des différences de grandeurs physiques entre deux états d'un système. Une interprétation nécessite une description microscopique de la phase étudiée et la traduction à la fois de son état d'équilibre et de la propriété macroscopique sous forme de moyenne. Celle-ci fait intervenir tous les états microscopiques possibles du système, étape qui permet d'introduire et de définir son entropie. Il faut noter ici les excellents résultats obtenus par l'emploi de la méthode Monte Carlo et d'une méthode variationnelle (CVM) mettant en jeu des contributions d'amas pour calculer l'énergie libre. Cette démarche constitue la base de l'application de la thermodynamique statistique en vue de l'établissement de modèles. L'état microscopique fait intervenir la structure et l'énergie de la phase étudiée ; c'est à ce niveau que la physique des états condensés conduit à une possibilité d'évolution de la simple compréhension vers l'estimation *a priori* des grandeurs thermodynamiques et des diagrammes de phases. Les résultats les plus spectaculaires concernent les alliages de semi-conducteurs (III-V, II-VI). Pour les métaux, les progrès sont rapides : des systèmes ternaires ont été abordés et le magnétisme commence à être pris en compte. À terme, il s'agit d'une véritable révolution (en France : Grenoble, ONERA à Marseille ; États-Unis : Colorado, Livermore, ...).

En ce qui concerne la thermodynamique des surfaces et interfaces, le thème est en profond renouvellement sous l'influence de bons théoriciens et modélisateurs et de progrès instrumentaux (dépouillements quantitatifs des expériences de diffraction d'électrons lents, diffraction d'électrons rapides *in situ* en cours de croissance, EXAFS en rayonnement synchrotron, microscopies en champ proche). Il s'agit d'identifier, de modéliser et d'expliquer les structures des couches superficielles ou interfaciales (quelques dizaines de plans) dans les phases solides soit à l'équilibre, soit en cours de dépôt, soit lors de la dissolution d'une couche, soit lors de la désorption. La modélisation numérique à l'échelle atomique est en progrès extrêmement rapides, la joute théorie-expérience étant très serrée (Marseille, Saclay, ...).

Ressources technologiques.

Les apports les plus pratiques de la discipline laissés par les générations précédentes sont d'origine expérimentale. Il s'agit des courbes d'énergies libres de formation des composés en fonction de la température, et de leur correction en fonction de l'état physique des éléments et composés en présence. Leur utilité en analyse de réactivité n'est plus à montrer ; il en est de même des diagrammes de phases pour l'élaboration des matériaux. Alors que de vastes domaines, liés à la complexité croissante des matériaux (comme ceux des oxydes à haute température, des systèmes polyconstitués métalliques ou céramiques), restent peu abordés, le désintérêt pour la thermodynamique expérimentale est de plus en plus marqué. Il est vrai que ce type de recherche, qui demande de nombreuses connaissances en métrologie et en physico-chimie, reste fastidieux et actuellement peu considéré lors des évaluations.

La modélisation et la simulation numériques restent indispensables pour analyser et compléter l'expérimentation (vers les basses températures par exemple) ou pour introduire les variables correspondant aux contraintes extrêmes (irréalisables expérimentalement) imposées à un système.

Thermodynamique sous sollicitation dynamique.

Le problème de fond est de savoir si l'on peut prédire les transformations de phase sous sollicitation dynamique à partir de potentiels thermodynamiques classiques corrigés pour intégrer la contribution de "défauts" imposés par la sollicitation (défauts ponctuels sous irradiation, dislocations et interfaces sous broyage, étirement des chaînes dans les polymères en écoulement) ou si la stabilité des diverses phases est un problème strictement dynamique. Les arguments de la deuxième école reposent sur le fait que l'agitation thermique n'est pas la seule source de "bruit" dans les alliages sous sollicitation dynamique : des progrès considérables ont été réalisés dans la construction des potentiels dynamiques appropriés. Quelques expériences bien ciblées confirment le bien-fondé de ce point de vue.

Expérience et simulation en cinétique des transformations de phase

Ce domaine est en pleine réactivation du fait des progrès instrumentaux et des percées en modélisation numérique.

Du point de vue expérimental, c'est l'apparition de la "sonde atomique tomographique - TAP" (Rouen) qui est le facteur de renouveau le plus prometteur : il est possible maintenant, en un temps raisonnable, d'obtenir une cartographie quasi tridimensionnelle, à l'échelle atomique, de la répartition des constituants des alliages métalliques, dans des volumes non négligeables. Ces observations peuvent être comparées directement aux simulations à l'échelle atomique. On doit s'attendre à un profond renouveau du domaine avec des retombées d'intérêt pratique évident (problématique du vieillissement des alliages en service).

Interdisciplinarité et organisation de la communauté

Elle a de tout temps existé avec la physique, même si les transformations magnétiques dominaient cette discipline. Un lien très étroit existait (surtout dans le domaine des oxydes) avec les sciences physiques et chimiques de la terre. Les transformations de phase sous hautes pressions res-

tent un défi commun. A titre d'exemple, le comportement des silicates liquides naturels (laves) et synthétiques est un thème qui se poursuit à la suite d'une action interdisciplinaire (PIRSEV). Les réseaux permettent de mettre à disposition des banques de données, des logiciels de calculs thermodynamiques et des programmes de simulation. Il serait nécessaire de mieux organiser ces moyens. Des groupes internationaux (IUPAC, CODATA, ...) ou européens (SGTE) se sont donnés pour but de fournir des données critiquées.

Enfin de nombreux colloques nationaux ou internationaux permettent à la communauté de se réunir tant sur le thème des technologies instrumentales que sur la simulation numérique.

Enjeux, objectifs du domaine

Le lien propriétés de volume-propriétés de surface et la création des phases interfaciales (couples de diffusion) sont l'objet d'études délicates mais à soutenir. Les transformations de phases liées au volume et à la dimensionnalité des systèmes sont toujours d'actualité. Le domaine de l'état liquide à haute température conserve un intérêt à la fois thermodynamique et structural, qu'il s'agisse des métaux ou des oxydes. Le lien instrumentation-simulation entraîne une formation très large des futurs chercheurs de cette discipline.

4 - RADIOCHIMIE

La radiochimie/chimie nucléaire développe à la fois ses propres recherches et des recherches dans plusieurs domaines où on fait appel à son savoir-faire. Cette discipline, qui associe chimie et radioactivité, est confrontée à deux situations extrêmes dans lesquelles la matière radioactive peut être soit à l'échelle de quelques milliers d'atomes, voire même quelques dizaines de noyaux de courtes périodes, soit à l'échelle macroscopique. La première réclame la constante progression des moyens d'analyse de traces ainsi que la production de radio-nucléides de haute activité spécifique utilisés comme traceurs, alors que la seconde demande l'adaptation des

méthodes de la chimie classique à la radioactivité. Son champ d'application concerne tous les éléments. La radiochimie/chimie nucléaire connaît, à l'heure actuelle, un regain de sollicitation engendré par la nécessité de résoudre les problèmes du court et du long terme associés à la fin du cycle électronucléaire, comme le stockage des déchets radioactifs qui a fait l'objet de la loi-programme du 30 décembre 1991.

Le domaine d'activité de la radiochimie en France recouvre à l'heure actuelle six domaines que nous présenterons avec, pour chacun d'eux, sa dynamique d'acquisition des connaissances, ses enjeux et son caractère interdisciplinaire.

La chimie des actinides et des produits de fission

Le but poursuivi est la connaissance de la structure électronique des ions actinides en milieu liquide ou condensé, structure qui va gouverner l'ensemble de leurs propriétés physico-chimiques. Ces réflexions fondamentales motivent un grand nombre de recherches dans différentes directions : milieu condensé, milieu liquide homogène, interfaces solide-liquide et liquide-liquide. En milieu aqueux proche de la neutralité, la radiochimie développe de façon soutenue son activité dans l'étude des propriétés physico-chimiques des actinides et de certains radio-isotopes produits de fission à l'état de dilution extrême. Elle s'intéresse aussi aux échanges liquide-solide en essayant de décrire les phénomènes observés à partir des valeurs des constantes régissant les équilibres thermodynamiques. Ces études fondamentales sont indispensables pour élaborer les modèles qui permettront de connaître le comportement des produits radioactifs à très long terme en milieu naturel. Il en est de même de la spéciation des actinides et produits de fission en milieu aqueux et de la désorption de ces espèces sur des minéraux pouvant constituer les barrières ouvragées ou géologiques dans l'éventualité d'un enfouissement profond. En amont du stockage, l'élaboration de nouveaux matériaux de confinement est également au cœur des préoccupations des radiochimistes, ainsi que la synthèse de nouveaux complexants ou extractants aux propriétés prometteuses. Les radiochimistes engagés dans ces études sont en étroit contact avec les théoriciens spécialisés dans la modélisation des phénomènes de surface et l'étude

du comportement de la matière dans ses différents états. Les collaborations s'établissent au niveau national et international, en particulier dans le cadre du GDR PRACTIS et de contrats multipartites (CEA, IN2P3, CNRS, CEI).

Transactinides, noyaux exotiques et radioactivités rares

Des études sur les propriétés physico-chimiques des actinides lourds et des premiers éléments transactinides ($Z = 104$ à 106) sont menées en France dans le cadre d'une collaboration internationale. Étant donné les faibles taux de production et les durées de vie très brèves des isotopes étudiés (< 60 sec), l'étude des propriétés de ces éléments en solution, à l'échelle de l'atome, nécessite la mise en œuvre de séparations radiochimiques en ligne, rapides et extrêmement sélectives, faisant appel à de rares spécialistes. L'identification des radioactivités naturelles rares des éléments actinides et de leurs descendants (émission de ^{14}C , ^{28}Hg , ^{28}Si ...) fait également appel à ces mêmes techniques de radiochimie à l'échelle de quelques atomes. La production de noyaux fort éloignés de la stabilité et de périodes très courtes, dits noyaux exotiques, préparés à partir de faisceaux d'ions lourds, relève d'un domaine où les détecteurs et l'instrumentation ont supplanté presque totalement les techniques radiochimiques et entraîné le départ de plusieurs radiochimistes vers la physique nucléaire.

Positons et positonium (Ps)

Le positonium Ps résulte de la réaction du positon e^+ avec un électron quasi libre et s'annihile piégé dans un défaut ou un volume libre. L'intensité de Ps, sa durée de vie renseignent sur les processus de radiolyse très rapide, tandis que les techniques d'annihilation du positon donnent une information sur la taille et la concentration de défauts neutres et de volumes libres. Les applications sont essentiellement industrielles et concernent les polymères (États-Unis, Allemagne, Japon, Chine...). Mais de nombreux domaines en France tireraient profit du développement des techniques d'annihilation du positon : métallurgie, semi-conducteurs, physique et chimie du solide et des solutions, radiolyse, biologie.

Modification des matériaux par faisceaux d'ions

Les enjeux de ce domaine consistent à tenter de modifier les propriétés physiques d'un solide en changeant la structure ou la surface par des faisceaux d'ions, ou encore d'utiliser des agrégats métalliques, par exemple dans des matrices isolantes. La synthèse de matériaux par mélange ionique à énergie moyenne (MeV) résulte de l'irradiation d'une cible solide en couches alternées pour obtenir un alliage homogène hors équilibre thermodynamique. Les ions lourds de grande énergie (GeV) permettent la formation de traces dans des matériaux insensibles à l'excitation électronique (métaux) et génèrent des phénomènes de déformation plastique géante dans des solides amorphes. Des matériaux peuvent être fabriqués par dépôt d'agrégats à la surface d'un solide. Les agrégats sont un nouveau type de briques élémentaires de la matière situés entre les petites molécules et les solides massifs. Ils permettent de former des composés exotiques aux propriétés souvent très différentes de leurs homologues atomiques ou moléculaires. L'instrumentation joue dans ces domaines un rôle essentiel : planteur d'ions, accélérateurs Van de Graaff, petits tandems, grands accélérateurs nationaux. Les résultats obtenus ont suscité un déplacement des chercheurs des petites machines vers des plus puissantes. L'interdisciplinarité est de règle mais n'est pas toujours aisée, vu l'éloignement des concepts entre la physique nucléaire et la chimie.

Matière extraterrestre

Les gaz rares, du fait de leur inactivité chimique et donc de leur aptitude à préserver sur un temps très long des informations importantes, interviennent dans de nombreux thèmes de recherche en astrophysique sur le système solaire (origine, formation, évolution de ses corps solides : météorites, astéroïdes, lune, planètes), l'évolution du rayonnement cosmique, et même l'étude de la matière interstellaire. La physico-chimie de la matière interstellaire, en général, peut constituer une approche très complémentaire des travaux sur la fabrication des matériaux en apesanteur. La difficulté de ces études réside dans la nécessité de faire appel pour l'analyse des gaz rares à des spectro-

mètres de masse poussés aux limites de la technologie voire de les coupler à des accélérateurs. L'interdisciplinarité est ici de règle et s'apparente à une coopération entre superspécialistes.

Éléments traces

Les recherches dans le domaine des éléments traces (concentrations ppm, ppb, ppt selon le cas et les milieux) sont éminemment pluridisciplinaires, et le savoir-faire des radiochimistes est mis au service de nombreuses thématiques : environnement, biologie, médecine, matériaux, astrophysique, géologie, archéologie. La relation entre la géosphère, l'environnement au sens large et le milieu vivant passe inévitablement par les éléments traces, qu'ils soient essentiels, toxiques, ou de rôle actuellement méconnu. Ils agissent libres ou liés à des macromolécules. Chez l'homme, l'animal, la cellule, ils peuvent donner lieu en milieu aérobie à des réactions radicalaires avec radiolyse locale et atteinte possible du génome.

Le développement des thématiques concernant les éléments traces fut étroitement lié à celui des techniques d'analyse et de caractérisation. De par son principe, l'analyse par activation neutronique a toujours fait figure de méthode de référence. Elle est parfois délicate à mettre en œuvre lorsqu'on doit faire appel à des séparations chimiques sur des échantillons hautement radioactifs ou manipuler des isotopes de très courtes périodes. Des techniques plus récentes et moins contraignantes comme la spectrométrie de masse (ICP-MS) et le SIMS ont vu le jour. Elles présentent une grande sensibilité multiélémentaire, mais certaines sont susceptibles d'imprécision en raison d'interférences, ou d'effet mémoire. Aussi, la calibration de ces instruments est indispensable et fait souvent appel à l'activation neutronique.

La concentration d'un élément en milieu solide ne suffit plus, sa localisation tridimensionnelle peut apporter des informations indispensables pour l'étude des propriétés physico-chimiques du système étudié. Dans ce domaine, les faisceaux d'ions de quelques MeV permettent de tirer parti d'interactions variées (nucléaires, atomiques, voire même purement électroniques). Ainsi, une nouvelle technique relativement non destructive a vu le jour

depuis quelques années : la microsonde nucléaire. Par l'ensemble de méthodes d'analyse mises en œuvre (diffusion, réactions nucléaires, émission de rayons X), elle permet des mesures quantitatives et simultanées de presque tous les éléments du tableau de Mendeleev. Le champ d'application peut concerner les matériaux tout autant que les milieux biologiques et permettre, dans ce cas, des mesures d'éléments dans les différents compartiments d'une cellule. La microsonde nucléaire ouvre ainsi la voie à des études très novatrices en liaison avec la cancérogénèse, la pharmacologie, la physiologie. La résolution spatiale de la microsonde, de l'ordre du micron, trouve des applications dans les recherches menées à l'échelle microscopique non seulement pour la biologie mais aussi pour des échanges à l'interface solide/solution, ainsi que pour la caractérisation des matériaux y compris hautement radioactifs (combustible nucléaire irradié, nouveaux types de combustibles nucléaires).

Bilan - Perspectives

La communauté nationale des radiochimistes et chimistes nucléaires se retrouve dans un GDR, des programmes de recherches (ECOTECH, PRACEN, PRACTIS, GEDEON), des conférences internationales : Migration, Actinides, Nuclear and Radio Chemistry. La pérennité des connaissances en radiochimie est assurée par le DEA "Radio-éléments - radionucléides - radiochimie" comportant deux options : "Cycles des combus-

tibles nucléaires" et "Radiopharmaceutiques". Des collaborations fortes existent avec les grands organismes concernés par le nucléaire et le problème des déchets : CEA, ANDRA, COGEMA, IN2P3, CNRS. Il existe des collaborations suivies avec le monde industriel et de fructueuses collaborations internationales. Les liens étroits avec l'IN2P3 ont eu tendance à orienter le recrutement de chercheurs vers les physiciens au détriment des chimistes, ce qui à long terme a sans doute modifié les thématiques de la discipline et son savoir-faire. Il est des domaines où les radiochimistes sont appelés à intervenir, si ce n'est déjà fait, comme, par exemple : les effets du rayonnement sur la matière, la radiobiologie, la corrosion sous irradiation, l'étude des propriétés chimiques des éléments lourds et des produits de fission dans le but d'étudier les problèmes posés par la gestion des déchets radioactifs à court et long terme, la dépollution des rejets industriels (métaux lourds, éléments radioactifs), le retraitement poussé pour isoler les émetteurs de longue vie, la transmutation des éléments pour obtenir des périodes plus courtes. Par contre il est impératif, quelles que soient les interfaces de recherche concernées, que cette petite communauté reste au sein d'une même commission sous peine de la voir totalement disparaître.

Nous remercions Messieurs Jean-Claude MATHIEU, Charles MADIC et Georges MARTIN pour leur collaboration à ce rapport.

Bibliographie

DAVIS, J.A., KENT, D.B. "Surface Complexation Modeling in aqueous Geochemistry". *Reviews in Mineralogy* (1990), vol. 23, Chapter 5, 177-260.

ADLOFF, J.P., GUILLAUMONT, R. *Fundamentals of Radiochemistry*. CRC Press - Boca Raton, 1993 et 1995.

SHRADER, D.M., JEAN, Y.C. *Positron and Positronium Chemistry*. Elsevier, 1988.

NASTASI, N., MAYER, J.W. *Materials Science and Engineering* (1994), tome R12.

MELINON, P. et al. *International Journal of Modern Physics B*, 9, 1995.

ANDERS, E., ZINNER, E. "Interstellar grains in primitive meteorites : diamond, silicon carbide and graphite". *Meteoritics* (1993), n°28, 490-514.

OTT, U. "Interstellaire grains in meteorites". *Nature* (1993), n° 364, 25-33.

SIMONOFF, G., SIMONOFF, M., *Le Sélénium et la Vie*. Editions Masson, 1991, 290 p.

MORETTO, P., LLABADOR, Y. *Applications of Nuclear Microprobes to the life science*. World Scientific Editor, 1996.

Revue Générale Nucléaire (1995), n° 1 et n° 4.

Traité des Matériaux en 20 volumes. Suisse, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1994-1996.