

Proposition de Stage en laboratoire : Master M1 P3M.

Sujet : Les nanofluides électrorhéologiques. Synthèse, propriétés viscoélastiques sous champ, mécanismes d'action et applications.

Encadrement : Jacques Persello, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée –Bâtiment Fizeau, niveau 6, Bureau 609A. Tél. : 04 92 07 67 74. jacques.persello@unice.fr

Contexte : Un fluide électrorhéologique (ER) est constitué de fines particules solides dispersées dans un liquide diélectrique. Ces fluides ont la propriété remarquable de pouvoir se « solidifier » en présence d'un champ électrique, avec un temps de réponse de quelques millisecondes, puis de reprendre leur propriété initiale (état liquide) dès que le champ électrique est supprimé. Ils constituent une classe particulière des matériaux avancés que sont les matériaux adaptatifs. L'apparition d'une nouvelle génération de fluides électrorhéologiques (ER) utilisant des particules de taille nanométrique dispersées dans un liquide diélectrique (nanofluides ER) a relancé fortement l'intérêt de ces matériaux adaptatifs. Au-delà du saut de performance constaté (qualifié d'effet géant), l'étude des nanofluides ER doit être poursuivie tant sur le plan scientifique (compréhension des mécanismes de cet effet ER géant) que technologique (élaboration de fluides ER performants et opérationnels, conception de nouveaux dispositifs et microsystèmes ER...). L'étude expérimentale des nanofluides ER, en champ électrique continu, a montré un comportement assez proche de celui prédit par les modèles théoriques : dépendance quasi-linéaire de la contrainte seuil avec le champ électrique, corrélation entre le courant traversant le fluide et la contrainte mécanique. Toutefois, pour les nanofluides ER d'autres phénomènes physiques intervenant à des échelles nanométriques : forces de Van der Waals, comportement d'un liquide diélectrique ultra confiné soumis à des champs électriques très intenses, devront être pris en compte dans la modélisation de cet effet ER.

Dans ce projet, nous proposons de mettre en lumière les mécanismes mésoscopiques responsable de cette dépendance avec le champ des propriétés d'écoulement par l'étude des propriétés dynamiques (viscoélastiques) de ces fluides en présence d'un champ électrique alternatif, dans différentes conditions de concentration et de taille de particules. Le fluide retenu dans cette étude, est une dispersion à l'échelle nanométrique d'un matériau ferroélectrique (titanate de baryum modifié) dans une huile silicone.

Travail expérimental demandé : Participation à la synthèse du ferroélectrique en collaboration avec un chimiste expérimenté. Synthèse des fluides ER par dispersion sous ultra sons des particules dans une huile silicone. Caractérisation des fluides ER en termes de structure, taille et morphologie, diélectrique. En utilisant les montages existant au laboratoire du LPMC, étude des effets du champ électrique (amplitude, fréquence) sur les propriétés viscoélastiques des fluides. Analyse des résultats en s'appuyant sur des résultats obtenus en simulation numérique.

Sujet : Etude d'écoulement des suspensions colloïdales de particules magnétiques en vue d'application à la purification de l'eau.

Encadrants: Pavel Kuzhir, Georges Bossis : Laboratoire de Physique de la Matière Condensée –Bâtiment Fizeau, niveau 6, Bureau 604. Tél. : 04 92 07 67 75
georges.bossis@unice.fr

Lorsqu'une microparticule magnétique est placée dans une suspension de nanoparticules magnétiques, ces dernières vont être attirées par une microparticule et vont former un nuage anisotrope autour d'elle. On a montré que le rapport de taille nanoparticule/microparticule est un paramètre clé régissant la quantité de nanoparticules captées par la microparticule ainsi que la forme du nuage. En augmentant ce rapport on voit les nuages s'épaissir et, à partir d'une certaine taille critique de nanoparticules, elles s'organisent dans une structure dense proche de celle d'un liquide condensé, ce qui amplifie l'interaction entre deux types de particules et améliore considérablement l'efficacité de captage. En vue d'applications de ce type de système pour la filtration de nanoparticules magnétiques, il est crucial de savoir comment le flux d'un liquide affecte les nuages de nanoparticules condensées autour d'une microparticule (cette dernière simulant un élément d'un filtre). On se propose dans ce stage d'étudier expérimentalement (et théoriquement) les effets d'un écoulement et des interactions magnétiques sur la forme, la taille et la stabilité de nuages de nanoparticules autour d'une microparticule. Ce sujet est motivé par une application de purification des sols et des eaux industrielles des polluants organiques et inorganiques par injection de nanoparticules magnétiques fonctionnalisées.

Sujet : Etude du « stick-slip » dans des fluides magnétorhéologiques.

Encadrants: Pavel Kuzhir, Georges Bossis : Laboratoire de Physique de la Matière Condensée –Bâtiment Physique (Fizeau), niveau 6, Bureau 604. Tél. : 04 92 07 67 75
georges.bossis@unice.fr

Les fluides magnétorhéologiques (MR) sont des suspensions de particules magnétiques dispersées dans un liquide porteur. En présence d'un champ magnétique les particules s'agrègent et forme un réseau dense qui résiste fortement à la déformation et/ou à l'écoulement de ces fluides. Ce phénomène, qui se traduit par une augmentation très importante de la viscosité en champ magnétique, a trouvé une application industrielle dans le domaine d'amortissement contrôlable. Cependant les dispositifs magnétorhéologiques actuels ne sont pas libres de défauts, l'un d'eux est le stick-slip induit par le champ magnétique. Il n'existe pas, à notre jour, une étude systématique de ce phénomène ; on l'interprète souvent par une cassure/réformation périodique du réseau de particules du fluide MR. On suppose, que le stick-slip est un phénomène microstructural collectif et sa cinétique est régie par la croissance et propagation de défauts de structure. Dans ce stage, on se propose d'étudier la cinétique de destruction/réformation des agrégats par une visualisation optique et compléter ces visualisations par de mesures macroscopiques rhéométriques.

Sujet : Simulation numérique des contraintes dans les matériaux semi-conducteurs nitrures d'éléments III épitaxiés sur substrat silicium structuré.

Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CRHEA), Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) , Rue Bernard Gregory, 06560 Valbonne Sophia-Antipolis (Alpes maritimes)

Responsables du stage: Nicolas Baron, 04 93 95 42 08 , nicolas.baron@crhea.cnrs.fr <http://www.crhea.cnrs.fr/>

Les matériaux semi-conducteurs à base de nitrures d'éléments III (GaN, AlN, InN) ont connu un développement considérable depuis une dizaine d'années pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques et microélectroniques (diodes électroluminescentes DELs, détecteurs, lasers, transistors, etc.)

Le substrat de silicium (Si) est très intéressant pour la croissance de ce type de matériaux car il est disponible en grande dimension, peu cher et compatible avec la filière microélectronique, au contraire d'autres substrats également utilisés (Saphir, SiC, ...). Cependant, la croissance de (Al,Ga,In)N sur substrat Si pose plusieurs problèmes. En particulier, le désaccord de coefficient de dilatation thermique entre le Si et les couches de (Al,Ga,In)N entraîne une mise en tension de celles-ci lors du refroidissement post-croissance. Une tension trop importante entraînera la fissuration des couches épitaxiées rendant alors très difficile le bon fonctionnement de dispositifs.

Pour pallier à la formation de ces fissures, le CRHEA développe un substrat Si structuré afin de créer des bords libres permettant de relaxer plus efficacement les contraintes.

Objectif

L'objectif de ce stage est la simulation numérique par éléments finis (2D – 3D) des contraintes/déformations subies par les matériaux semi-conducteurs nitrures d'éléments III (Ga,Al,In)N épitaxiés sur substrat silicium Si(111) structuré. Ces simulations numériques visent à améliorer la compréhension des processus physiques mis en jeu dans la relaxation des contraintes afin de définir des solutions techniques pertinentes pour la structuration du silicium.

Sujet : Cristallisation des polymères sous haute pression

Responsables : Jean-Marc HAUDIN, Séverine A.E. BOYER, Lionel FREIRE MINES ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matériaux, CNRS UMR 7635, 06904 Sophia Antipolis, France

La pression joue un rôle important dans certains procédés de transformation des polymères tels que le moulage par injection. Elle influe en particulier sur les phénomènes de cristallisation. Une façon d'analyser ces effets est de concevoir des expériences de laboratoire permettant de reproduire les conditions de mise en forme, de façon contrôlée.

La cellule « CRISTAPRESS » a été spécialement conçue au CEMEF, afin d'étudier *in-situ* les transitions de phase sous les influences combinées de la pression et de la température. L'originalité par rapport aux dispositifs existants est de pouvoir observer directement les phénomènes.

Les balayages en pression et température s'étendent de la pression atmosphérique à 200 MPa et de la température ambiante à 300 °C. En conditions isothermes, la température est contrôlée à +/- 0.5 °C, et en conditions anisothermes des vitesses de refroidissement de 10 °C/min sont possibles. Un intérêt de la cellule Cristapress est de pouvoir choisir le fluide hydrostatique 'transparent optiquement' : eau ou fluide supercritique (dioxyde de carbone, azote).

La cellule Cristapress, couplée à un microscope optique en transmission, est particulièrement adaptée à l'étude de la cristallisation des polymères sous haute pression. Il est possible de compter le nombre de germes et de mesurer la vitesse de croissance des sphérolites. L'enregistrement de l'intensité de la lumière dépolarisée donne accès à la cinétique globale de cristallisation. Les premiers résultats ont été obtenus lors du stage M1 d'A. Hounsa, et les travaux se sont poursuivis avec le stage M1 de M. Long. Ils concernaient un polypropylène isotactique. L'objectif du présent stage est de compléter les données existantes en balayant de façon systématique le plan (température, pression), afin d'obtenir une vue globale des phénomènes et de proposer des modèles physiques.

Outre leur caractère fondamental, ces travaux sont importants pour la compréhension de la cristallisation dans les procédés où la pression joue un rôle, tels que l'injection. En plus des procédés de mise en forme, ce projet ouvre des perspectives pour toute recherche combinant l'application d'une pression et l'observation *in-situ* (domaines d'application possibles : géologie-minéralogie, biologie marine, chimie,...).

Sujet : Résistance thermique, partage de flux et transfert thermique à une interface solide - solide avec dissipation surfacique

Responsable : Pierre MONTMITONNET , CEMEF, Tél. 04 93 95 74 14 . Mail : Pierre.montmitonnet@mines-paristech.fr

Une puissance dissipée sur une interface (par frottement par exemple) se partage entre les deux solides en contact. D'autre part, chaque solide est échauffé par sa part de cette puissance dissipée, un écart de température peut apparaître et activer un transfert conductif du plus chaud au plus froid. Ces deux phénomènes sont représentés respectivement par un *coefficient de partage* (CP) et un *Coefficient de Transfert par Conduction* (CTC). Des modèles simples montrent qu'en présence d'un CTC, le CP doit être pris égal à $\frac{1}{2}$ quelles que soient les propriétés de l'interface. Le but du stage est de vérifier numériquement cette conclusion à l'aide d'un logiciel éléments finis. Le travail comporte 3 parties:

- *mesure de CTC, avec deux états de surface différents (que l'on mesurera) sous pression de contact croissante,
- *étude de la solution analytique dans une configuration simple de corps en contact en régime permanent,
- *étude numérique du champ de température dans cette configuration, avec un flux dissipatif local à l'interface.

Sujet : Validation physico-chimique de matières premières biosourcées pour applications en peinture, cosmétique et bio-solvants.

Responsables : Matthieu SONNATI, doctorant au sein de l'équipe Surface et Interface (Prof. Frédéric GUITTARD) du LPMC.

Ce sujet comportera trois parties :

*Etude comparative de la rhéologie du GC, PC et du glycérol => viscosité = f(température, taux de cisaillement) => rhéomètre à plateaux (LPMC ?)

*Etude comparative de la tension de surface du GC, PC et du glycérol => tension de surface =f(température) => tensiomètre (Equipe surface et interface)*Détermination de l'indice de réfraction du GC => Réfractomètre (?)

L'étudiant devra remettre en fin de stage un rapport comportant la description expérimentale et les résultats des trois parties décrites précédemment. Après analyse, validation et d'éventuelles expériences complémentaires par le doctorant-encadrant, ce rapport pourra idéalement déboucher sur la publication d'un article dans un journal tel que "Journal of Chemical & Engineering Data".

Exemple : Sanchez, L. G.; Espel, J. R.; Onink, F.; Meindersma, G. W.; Haan, A. B. de Journal of Chemical & Engineering Data 2009, 54, 2803-2812.

Intérêts pédagogiques : rédaction d'un rapport technique- réalisation de présentations techniques (PowerPoint)- gestion de projet semi-autonome- utilisation d'un rhéomètre à plateaux- utilisation d'un tensiomètre- utilisation d'un réfractomètre- mise au point de méthodes de caractérisations- analyses statistiques des résultats

Trois autres sujets proposé par l'équipe de F. Guittard (LPMC) :

-étude par microscopie à force atomique de surfaces micro-nanostructurée pour l'anti-mouillage

-étude physique du plasma appliqué au Teflon

-étude de la rhéologie des polymères fluorés et hydrocarbonés. Encadrant : A. Zenerino Mail : Arnaud.ZENERINO@unice.fr

Sujet : Sédimentation d'une grosse particule dans une suspension cisailée**Responsables :** François Peters Francois.PETERS@unice.fr, Frédéric Blanc Frederic.BLANC@unice.fr

La rhéologie des suspensions concentrées de particules solides dans un liquide newtonien présente des propriétés remarquables très différentes de celles d'un liquide simple. L'une d'elle concerne le comportement de la viscosité lors de l'inversion du sens du cisaillement. Au cours d'une telle inversion, la viscosité subit une brusque décroissance jusqu'à un minimum avant de croître de nouveau jusqu'à sa valeur stationnaire. Ceci est bien expliqué par l'existence d'une microstructure induite par l'écoulement. Cette microstructure traduit un arrangement relatif des particules non isotrope, et non invariant lors de l'inversion du cisaillement. Le régime transitoire correspond donc à une destruction de la microstructure et à une reconstruction de la microstructure symétrique.

Le sujet du stage concerne l'étude expérimentale de la sédimentation d'une grosse particule millimétrique dans une suspension de particules plus petites (30 microns) subissant par ailleurs un cisaillement oscillant. Il s'agira de mesurer et comprendre l'influence des paramètres tels que l'amplitude et la fréquence d'oscillation sur la sédimentation. D'un point de vue expérimental, la suspension concentrée est rendue transparente par l'ajustement fin de l'indice optique du liquide et des petites particules. Le dispositif sera monté sur un rhéomètre de façon à contrôler précisément le cisaillement oscillant. Le mouvement de la particule sera filmé, et un peu de traitement d'images permettra de mesurer l'évolution de sa position.

Référence: F. Blanc, F. Peters, and E. Lemaire. Local transient rheological behavior of concentrated suspensions. *Journal of Rheology*, 55:835, 2011.**Sujet : Analyse de surfaces superhydrophobes/superoléophobes obtenues par électrodéposition de polymères conducteurs par profilométrie et AFM.****Responsable :** Hervé BELLANGER Equipe Surfaces & Interface - LPMC - UMR 7336 Email: herve.bellanger@unice.fr - Web: www.unice.fr/cmom-interface

Phone: +33 (0)6 64 00 06 86

Objectifs :

réalisation d'images

analyses des données : caractérisation de l'état de surface

corrélation des données obtenues avec les modèles existants (+bibliographie) / recherche de paramètres optimaux et adaptation de la méthode.

Sujet: Détermination des propriétés de l'alliage (Zn,Mg)O**Responsables :** Jean-Michel CHAUVEAU, Maud NEMOZ. e-mail: jmc@crhea.cnrs.fr , mn@crhea.cnrs.fr Téléphone: 04 93 95 78 22

Laboratoire: Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CRHEA), Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)

Objectifs scientifiques : Récemment le semiconducteur à large bande interdite ZnO a fait l'objet de très nombreuses études. Le ZnO présente, en effet, des propriétés physiques uniques qui le destinent à des applications variées : des transistors transparents aux diodes laser en passant par les détecteurs de gaz. De plus, il est possible d'élaborer des alliages (Zn,Mg)O afin de modifier, de façon contrôlée, les propriétés électroniques (par exemple la largeur de bande interdite). A partir d'hétérostructures ZnMgO/ZnO, des composants optoélectroniques ou électroniques ont été réalisés avec des performances prometteuses. Paradoxalement, l'alliage (Zn,Mg)O est très mal connu. Une raison est la difficulté rencontrée lors de la croissance de cet alliage. Très récemment le CRHEA a acquis un savoir-faire unique au niveau de l'élaboration de cet alliage. En effet, le CRHEA dispose de nombreux bâtis de croissance, dont l'un est dédié à l'étude de ZnO et ses alliages. De plus, une grande variété de méthodes de caractérisations structurales et optiques sont disponibles au laboratoire.

Le stage s'appuiera sur ce savoir-faire avec pour objectifs :

-la réalisation de couches (Zn,Mg)O/ZnO dans différentes orientations cristallographiques et différentes compositions,

-la détermination des propriétés structurales et optiques du ZnMgO,

-la détermination des constantes élastiques, des paramètres de mailles et des potentiels de déformation du (Zn,Mg)O en fonction de la composition en magnésium.

Techniques utilisées : Epitaxie par jets moléculaires, caractérisations structurales (diffraction X, réflectivité X, microscopie électronique), photoluminescence.

Sujet : Développement d'essais instrumentés en soudage MIG / MAG , Application aux aciers Duplex

Responsable : Gildas Guillemot, CEMEF Mail : Gildas.Guillemot@mines-paristech.fr / Tél. : 04 93 67 89 27

Description : Dans le domaine de la métallurgie, on assiste à une utilisation croissante des aciers de type *Duplex*, depuis leurs premiers développements pour l'exploitation pétrolière et gazière offshore. Leur composition particulière conduit au développement d'une microstructure composée de deux phases, austénitique et ferritique. Ils possèdent des propriétés remarquables de résistance à la corrosion, de même qu'une résistance mécanique élevée. Cependant, la réalisation d'opérations de soudage sur ces aciers induit une modification préjudiciable de leurs propriétés, du au développement de phases fragilisantes, qui conduit à un risque de corrosion ou une rupture prématurée du cordon.

Le CEMEF (*Centre de Mise en Forme des Matériaux*) a développé des thématiques fortes de recherche dans le domaine de l'étude des procédés industriels de mise en forme et de transformation des matériaux. Dans ce cadre, il possède des compétences importantes dans l'étude des procédés de solidification des métaux, tant au niveau expérimental que numérique. Plus particulièrement, des projets sont actuellement menés dans le cadre de l'étude des procédés de soudage de type MIG / MAG (*Metal Inert/Activ Gas*) ou hybride arc-laser, en partenariat avec *Industeel*, pour prédire l'état géométrique et mécanique des pièces soudées.

Dans cet objectif, le CEMEF souhaite développer une campagne d'essais sur un banc de soudage instrumenté dont il dispose et l'appliquer aux nuances d'aciers *Duplex 2202*. Cet équipement permet le suivi en continu du dépôt de matière sur des pièces d'acier, avec l'observation du développement du champ de températures et de déformation, complété par des mesures locales, par thermocouples et capteur LVDT. Le cordon est également observé en caméra rapide, afin de suivre le dépôt du métal et les mouvements dans le bain liquide. Les grandeurs mesurées doivent permettre le calage des sources de chaleur (géométrie, rendement...), et des autres propriétés inconnues du matériau (énergie de surface, ...), par le développement ultérieur de méthodes inverses. Les résultats expérimentaux du stage auront donc pour objectif de fiabiliser les futures simulations numériques menées sur les aciers *Duplex*, en permettant de prédire valablement les déformations mécaniques ou les transformations métallurgiques des pièces, par la réalisation de mesures expérimentales sur de larges gammes de conditions procédés (vitesse de buse, alimentation en métal d'apport, ...). Dans ce cadre, le CEMEF recherche ainsi un étudiant souhaitant réaliser un stage de Master M1 sur ce sujet, pour lequel des compétences expérimentales seront attendues.

Projet M1 : Analyses par TOF-SIMS de la chimie de surface de fils métalliques

Responsable : Frédéric Georgi, CEMEF, 04 93 95 75 65 mail : frederic.georgi@mines-paristech.fr

Objectif du projet :

Au cours de la fabrication de produits en laiton, une fine couche de résidus organiques s'adsorbe fortement sur les surfaces métalliques. L'enjeu de cette étude est la caractérisation de la chimie résultante de ces surfaces grâce à l'analyse Tof SIMS. Le Tof SIMS (Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectroscopy) est une technique d'analyse de surface très sensible qui permet d'analyser les couches superficielles, les films réactionnels... Il permet en particulier de détecter les liaisons organo-métalliques, un point important pour l'étude proposée. Sa grande sensibilité permet de révéler la présence de très faibles concentrations d'espèces dans la première couche en surface et donne une information riche sur la nature chimique des espèces en surface, ainsi que le degré d'homogénéité des adsorbats. Semi-quantitative, cette technique doit préalablement être étalonnée. C'est cette étape méthodologique qui fait l'objet du stage.

L'objectif du projet sera de :

- Mener une étude bibliographique
 - Préparer des traitements et des échantillons
 - Participer l'analyse des surfaces sur le TOF-SIMS
 - Réaliser l'analyse des spectres des différentes formulations
 - Rédiger un rapport et d'une présentation orale pour début juin.
-