



EBSD et bio-matériaux:

EBSD et structure multiéchelle des moule et huitre nacrées

Xavier BOURRAT,
Responsable d'Unité Scientifique, BRGM



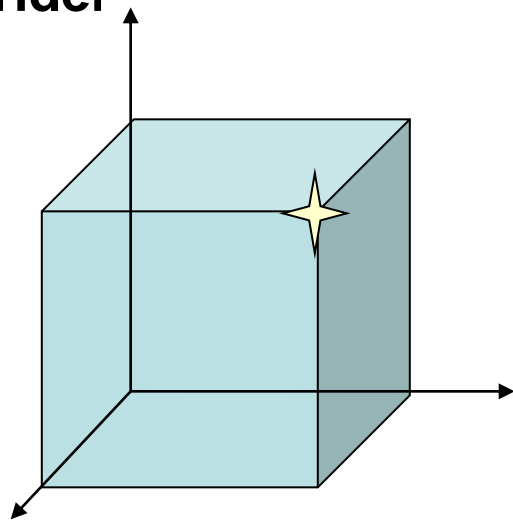
D'où vient l'intérêt pour les matériaux naturels et notamment pour la nacre?

- > **Ce sont des matériaux très performants à base de minéraux médiocres : CaCO_3 !**
- > **Bio-mimétisme:**
- > « Science, qui consiste à observer les mécanismes de la nature pour trouver des solutions techniques innovantes et durables »

Perspective d'évolution des matériaux ?

INTEGRATION MULTIECHELLE :

- > nanostructurer, microstructurer
- > hybrider



matériaux
du
vivant

AUTONOMIE :

- > auto-diagnostique
- > auto-réparation

Plus d'intégration

Plus d'autonomie

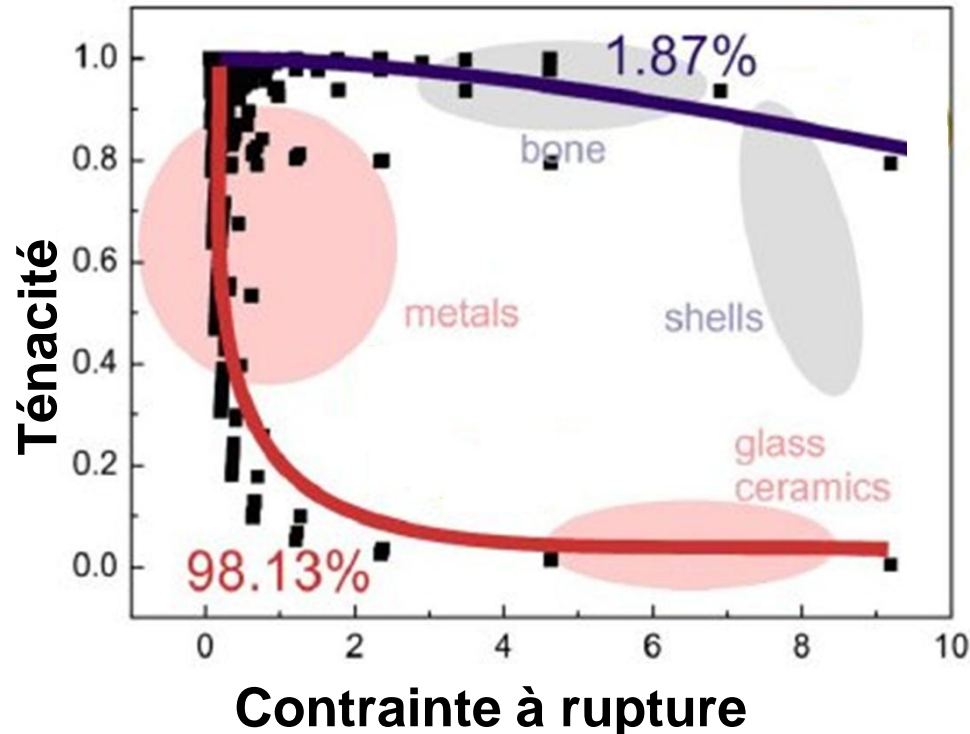
Plus d'intelligence

INTELLIGENCE

matériaux réflexe (actifs) :

capteur -> processeur -> actionneur

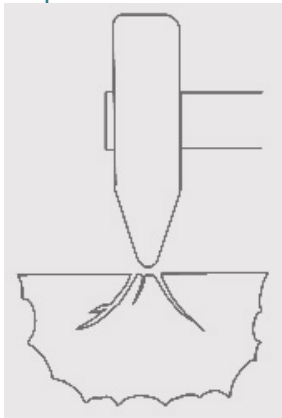
Les performances mécaniques des matériaux: conflit entre ténacité et résistance



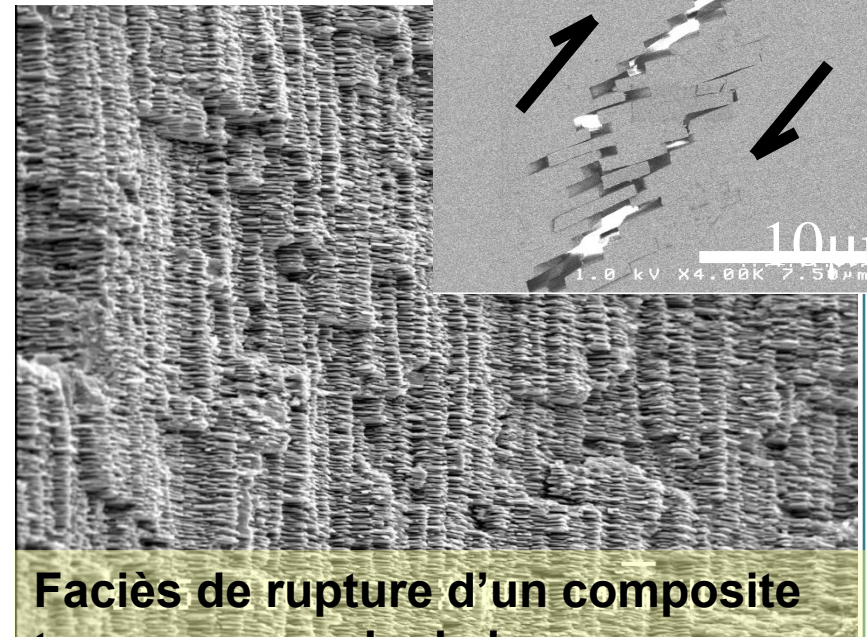
- Une caractéristique intéressante de nombreux matériaux naturels est de posséder à la fois une haute ténacité et une haute contrainte à rupture.
- En revanche, dans les matériaux de synthèse la ténacité doit généralement être sacrifiée pour obtenir une haute résistance, et vice versa.

La ténacité

- La ténacité est la capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure ;
- La ténacité se mesure comme la quantité d'énergie qu'un matériau peut absorber avant de casser.
- Ténacité s'oppose à fragilité en mécanique



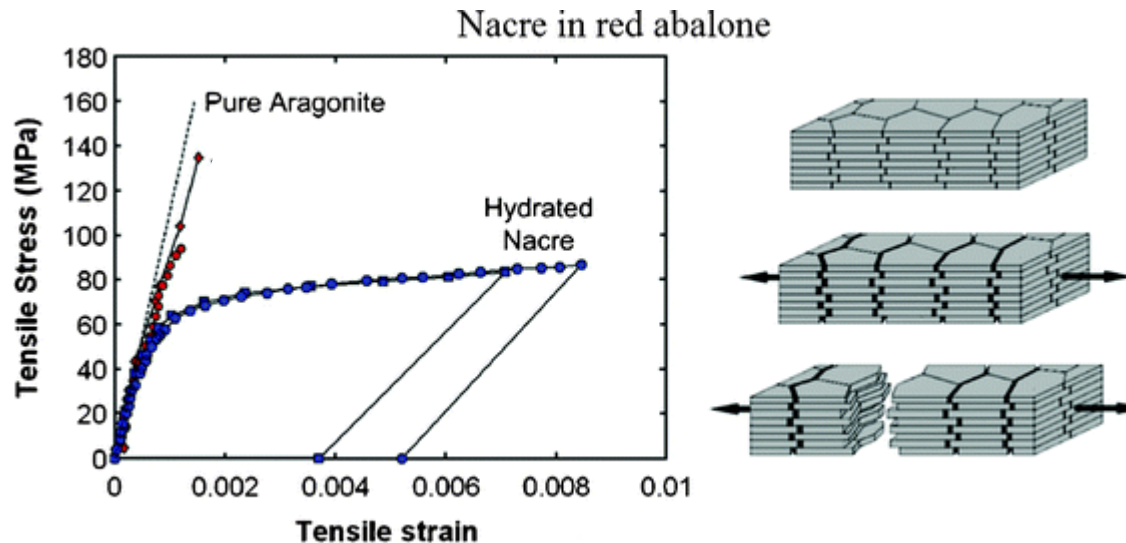
**Faciès de rupture « conchoïdal »
d'un matériau fragile, le silex**



Propagation d'une fissure
dans la nacre

**Faciès de rupture d'un composite
tenace, exemple de la nacre**

La ténacité de la nacre



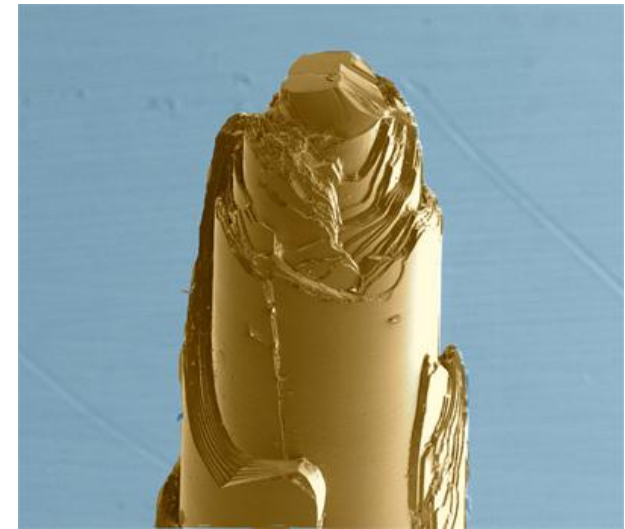
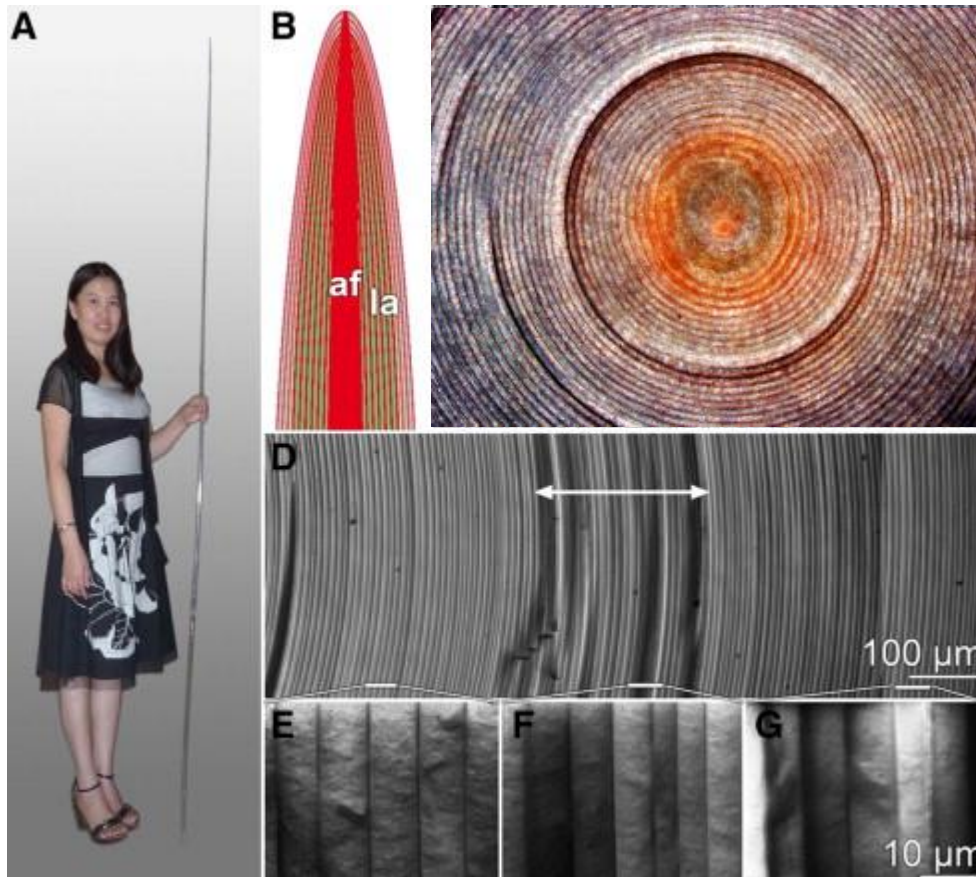
- La ténacité est proportionnelle à l'aire sous la courbe contrainte-déformation ci-dessus.
- Les matériaux élastiques fragiles, comme les céramiques sont résistants mais ont une ductilité limitée: ils ne sont pas tenaces. Pour être tenace, un matériau doit résister à la fois à des contraintes et des déformations élevées.
- L'aragonite pure est une céramique fragile et pourtant la nacre (97% d'aragonite et 3% de chitine et protéines) montre une excellente ténacité.
- Sa ténacité tient à sa capacité à s'endommager (à se fissurer) sans rupture (jusqu'à des allongement de l'ordre du %).
- Ce mécanisme appelé défragilisation des céramiques, a été copié pour concevoir les composites à matrice céramique, bon exemple de BIOMIMÉTISME.

- Jiyu Sun and Bharat Bhushan, Hierarchical structure and mechanical properties of nacre: a review, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 7617-7632
- R Naslain, X Bourrat, E Lopez, M Rousseau, A Couté, G Mascarel, DC Smith, 2004. Multi-scale structure and growth of nacre: a new model for bioceramics, *Key Engineering Materials* 254, 1009-12

Introduction

Exemple d'application industrielle, la défragilisation des céramiques par séquençage multiéchelle:

1. Exemple de texture: les spicules géantes d'éponge (SiO₂)



Facies de rupture non-fragile

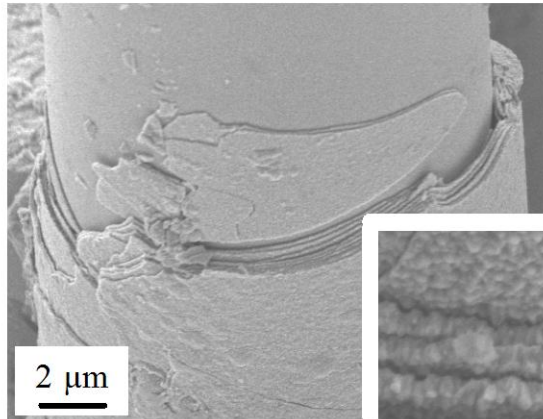
Surface silicification pattern of giant basal spicules (GBS) from *Monorhaphis chuni*.

Introduction

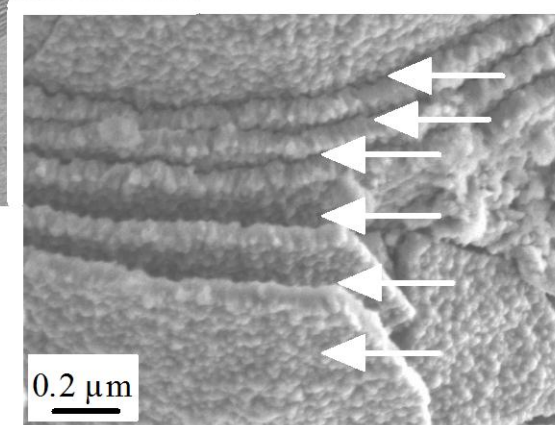
Exemple d'application industrielle, la défragilisation des céramiques par séquençage multiéchelle:

2. Synthèse biomimétique à base de carbure de silicium et de pyrocarbone

Composite de synthèse « biomimétique »



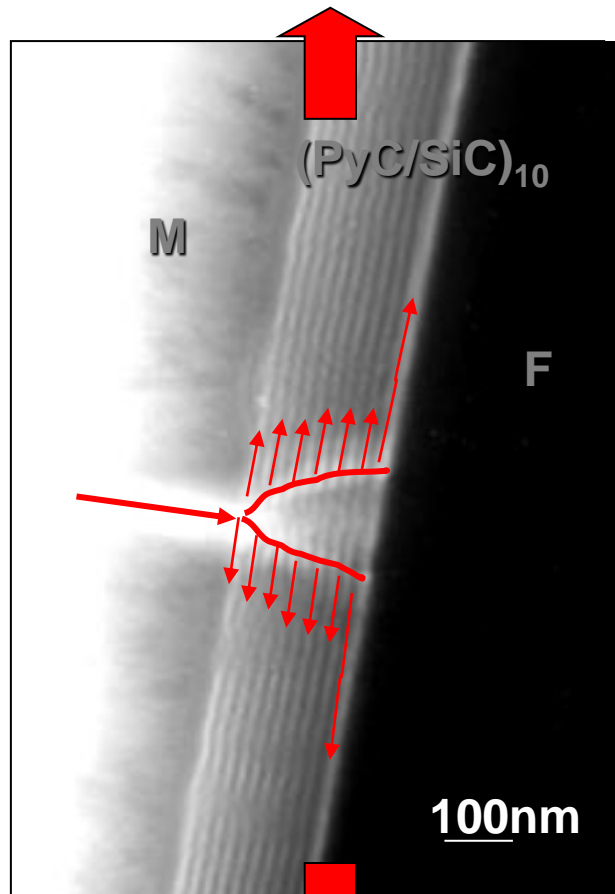
Multicouche :
(PyC₂₀/SiC₅₀)₁₀



Introduction

Exemple d'application industrielle, la défragilisation des céramiques par séquençage multiéchelle:

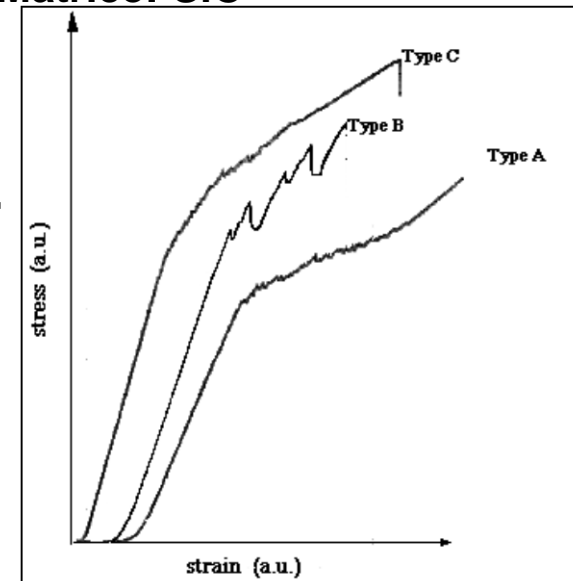
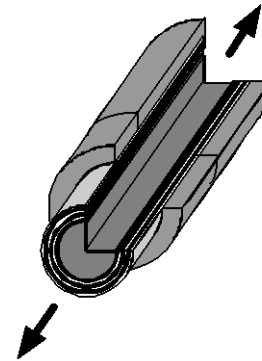
3. tests mécaniques: mise en évidence de la ténacité



Heurtevent (1996)

Microcomposite:

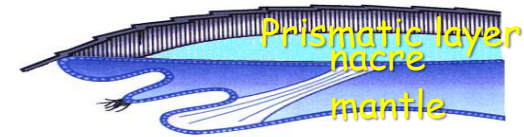
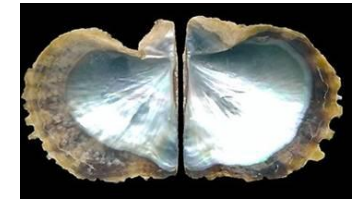
- Fibre de SiC
- Interphase : pyrocarbone/SiC
- Matrice: SiC



L'ajout d'une dizaine de couches de pyrocarbone alternées avec du SiC permet d'obtenir un endommagement sans rupture (ténacité)

Plan

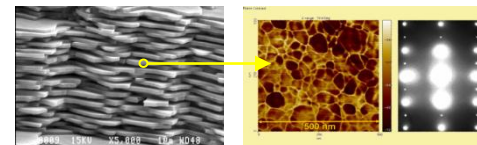
1. Couche prismatique de calcite vs couche de nacre (aragonite)



2. Nacre désordonnée vs nacre pseudo monocristalline



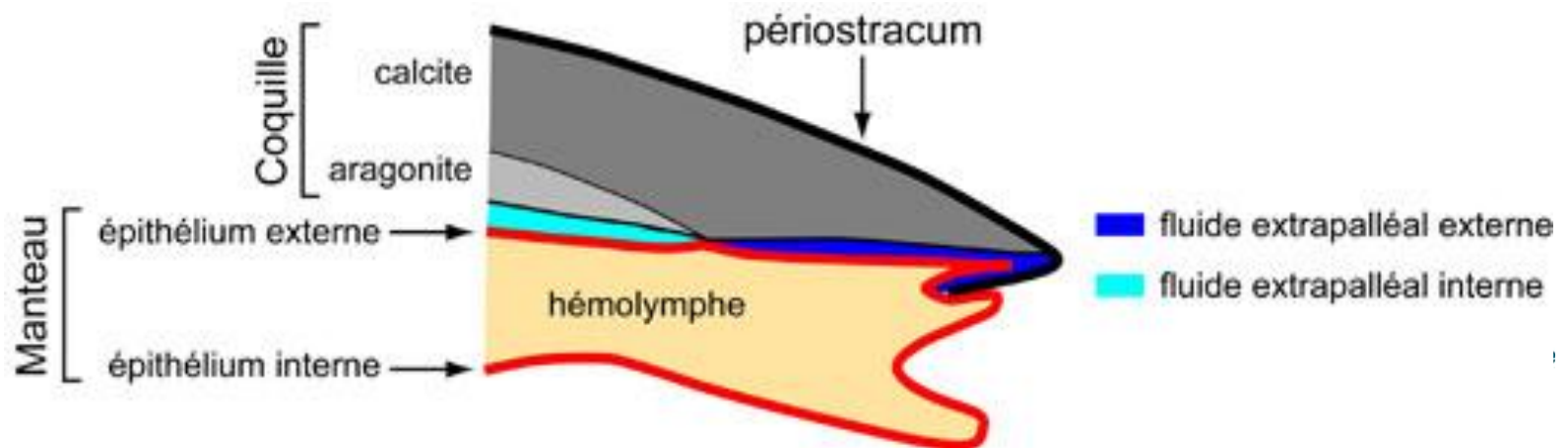
3. Nucléation de la couche de nacre



4. Conclusions

EBSD et structure multiéchelle des moule et huitre nacrées

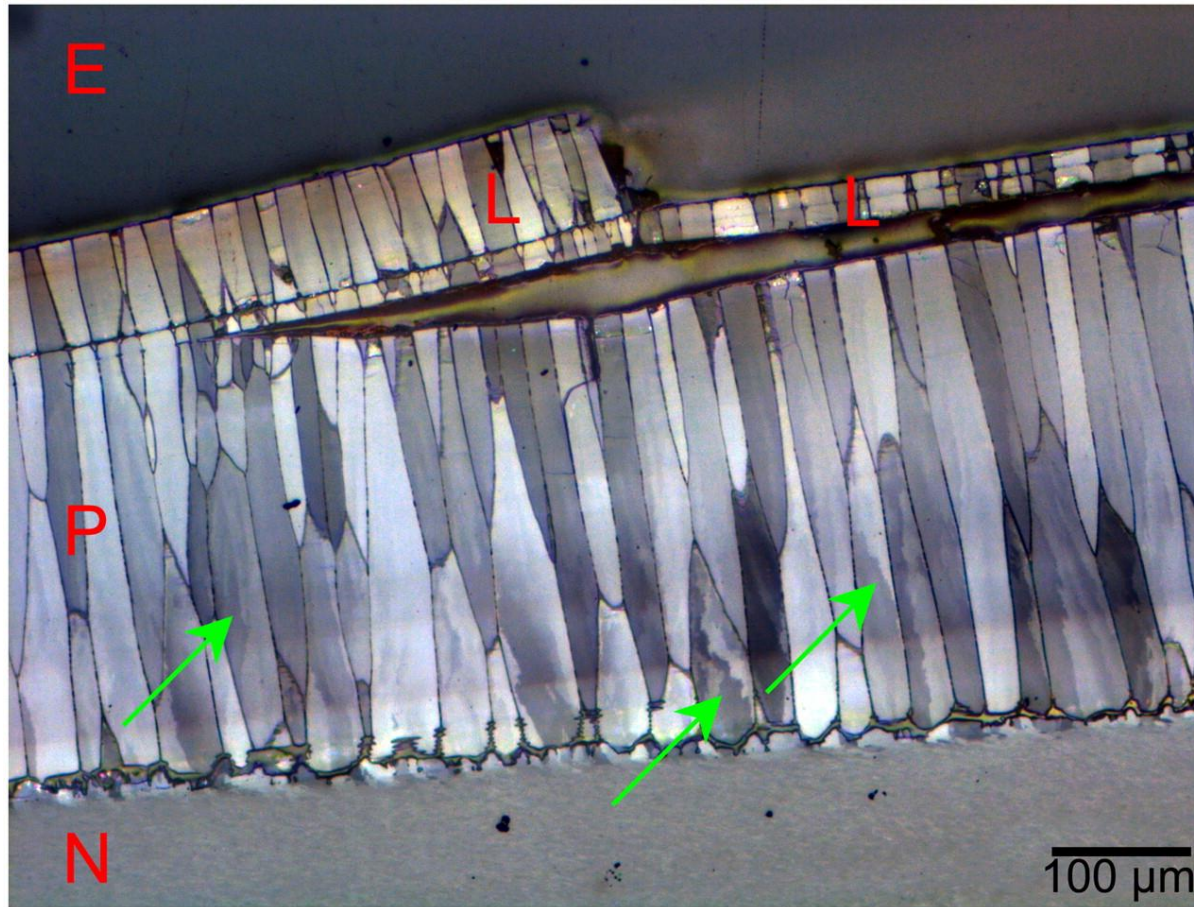
1. Couche prismatique de calcite *versus* couche de nacre (aragonite) **Le rôle des 2 cavités extrapalléales**



EBSD et structure multi-échelle des moule et huitre nacrées

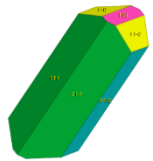
1. Couche prismatique de calcite vs couche de nacre (aragonite)

Pinctada fucata: coupe en lumière réfléchie

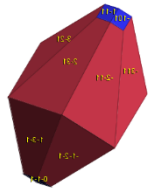


EBSD et structure multiéchelle des moule et huitre nacrées

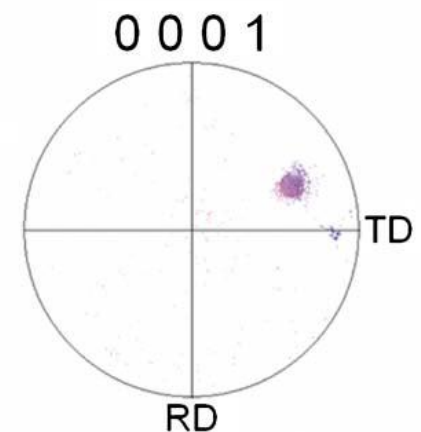
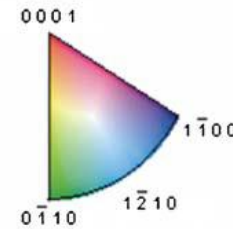
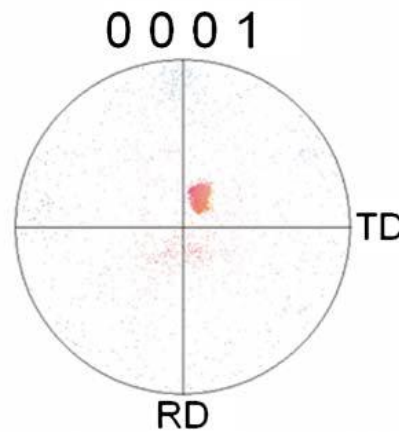
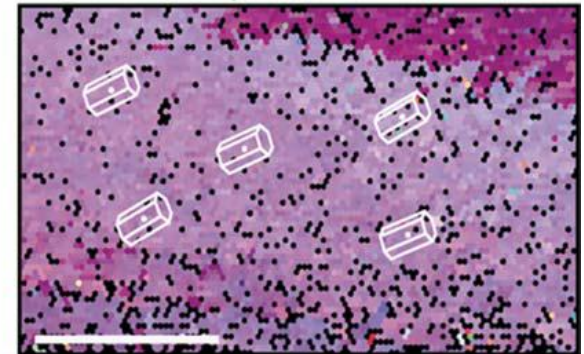
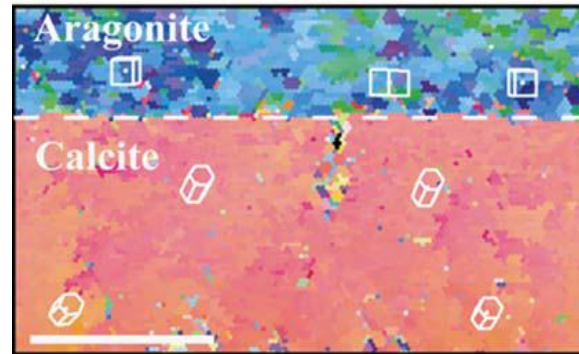
1. Couche prismatique de calcite *versus* couche de nacre (aragonite) EBSD sur la moule bleu



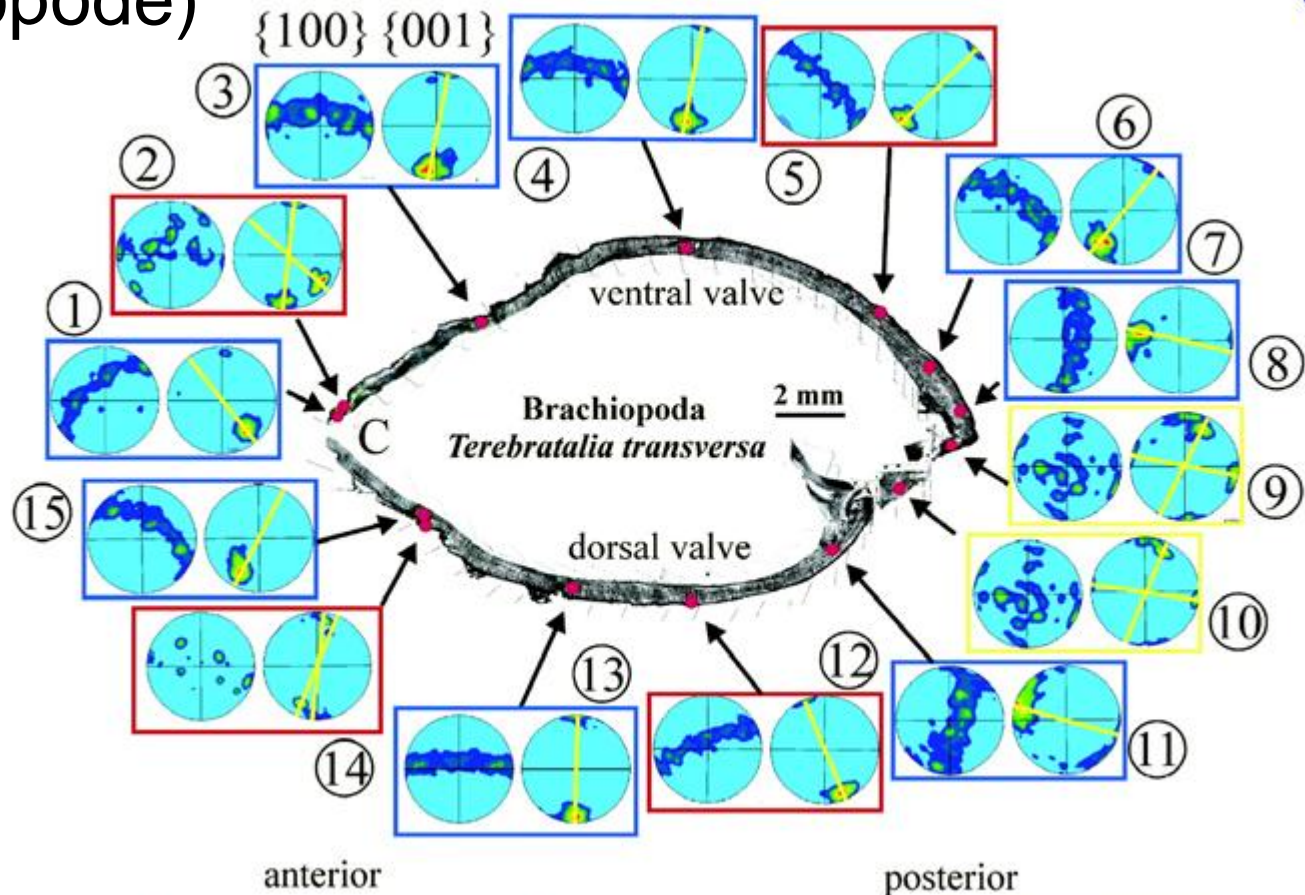
Aragonite
 CaCO_3
orthorhombique



Calcite
 CaCO_3
rhomboédrique

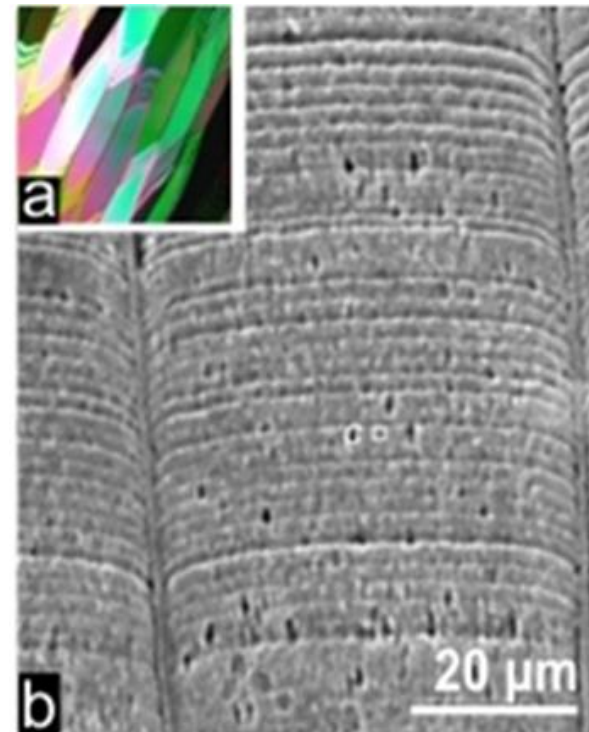
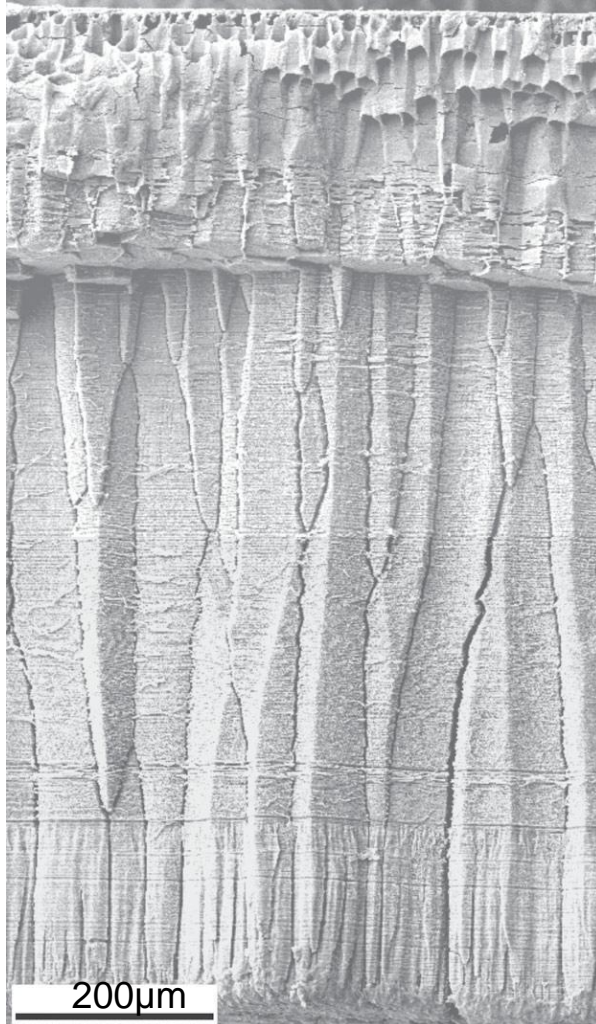
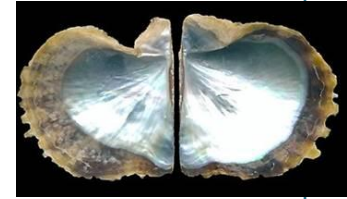


Orientation des prismes de calcite par EBSD (Brachiopode)



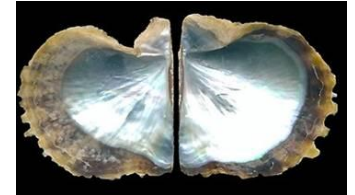
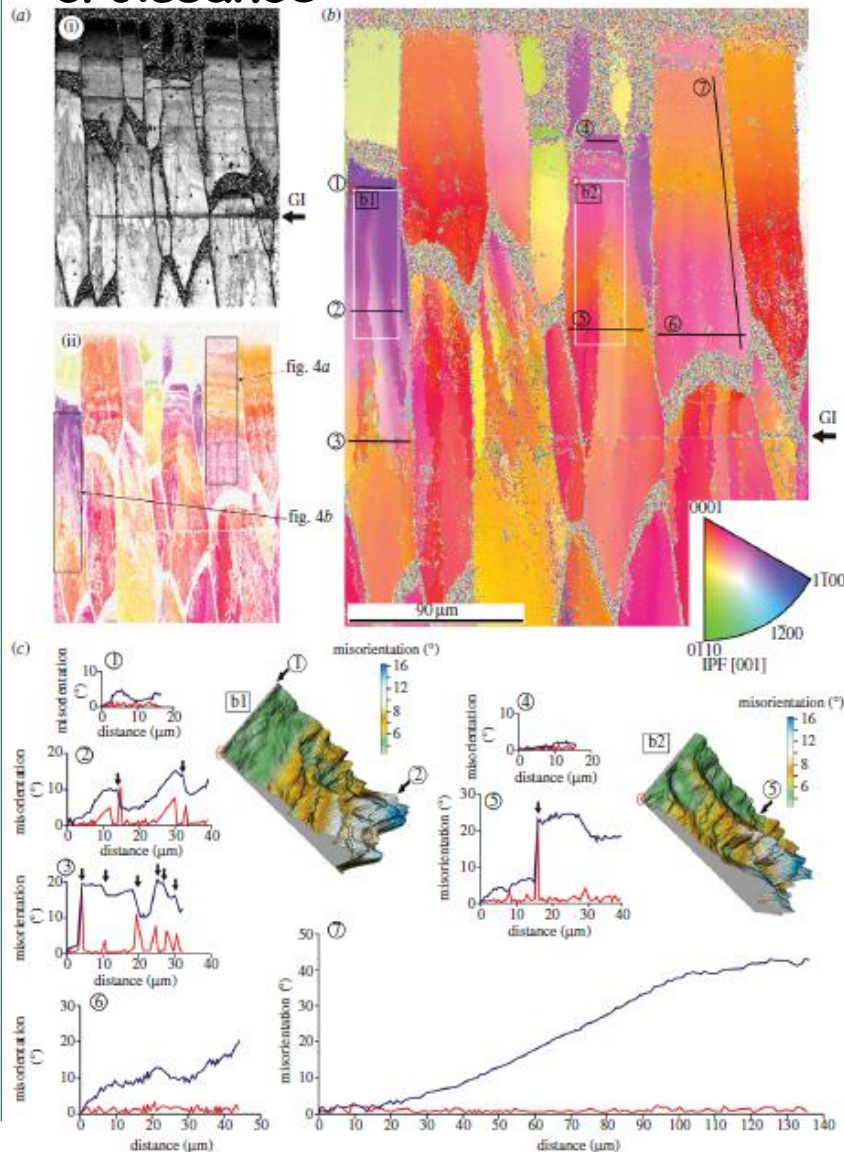
1. Couche prismatique de calcite *versus* couche de nacre (aragonite)

Couche de calcite prismatique chez *Pinctada*



EBSD et structure multiéchelle des moule et huitre nacrées

1. Couche prismatique de calcite *versus* couche de nacre (aragonite) Couche de calcite prismatique. **EBSD et analyse dynamique de la croissance**

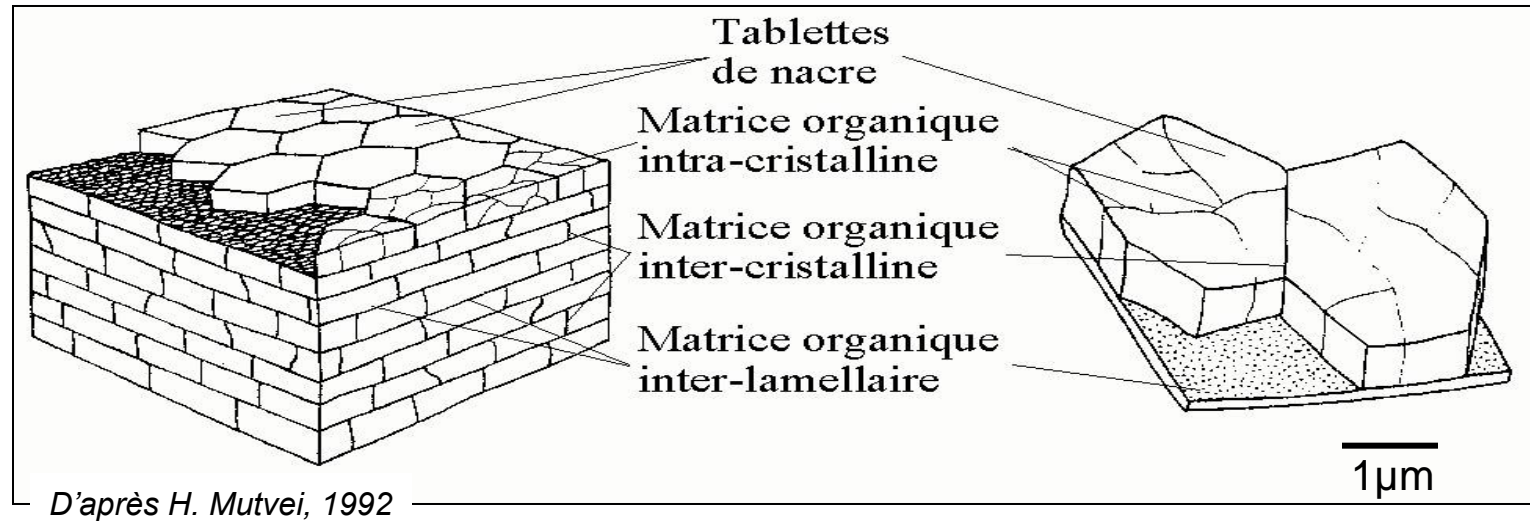


(i) L'orientation cristallographique dans les cristaux individuels n'est pas constante, mais fluctue de façons longitudinales ou transversales.

(ii) Après une étape de croissance monocristalline initiale, le prisme peut se diviser spontanément en unités cristallographiques différentes.

2. Nacre désordonnée vs nacre pseudo monocristalline

Schéma de la structure de la nacre en feuillets



Nacre :

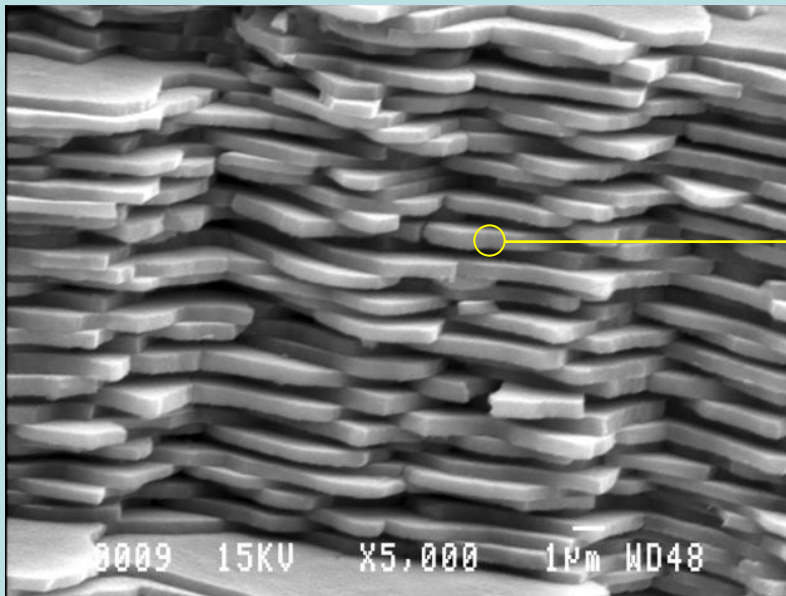
- matériau hybride: 97% minéral (aragonite) et 3% organique (chitine/protéines)
- Texture en brique et mortier: chaque tablette est un « cristal » d'aragonite
- Matériau composite multiéchelle

EBSD et structure multi-échelle des moule et huitre nacrées

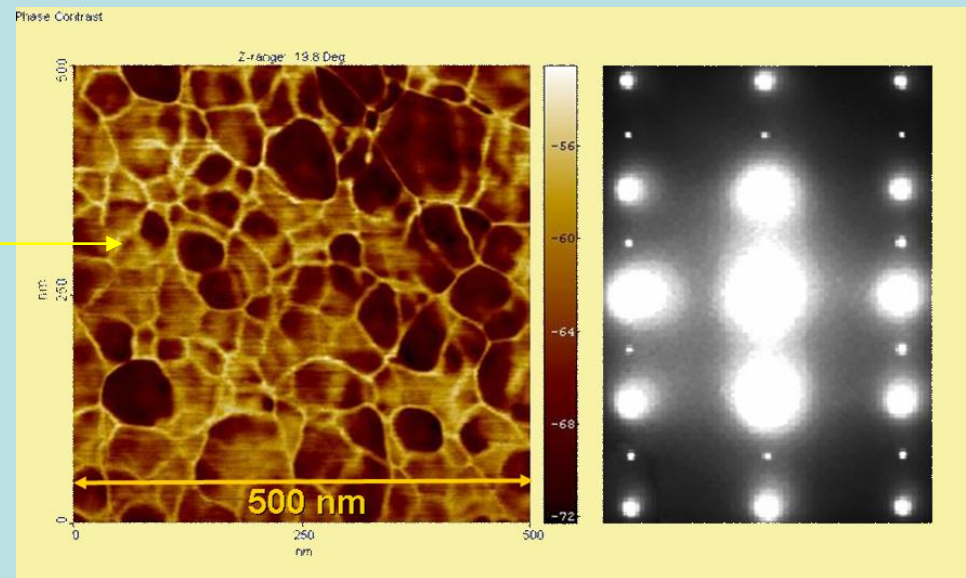
2. Nacre désordonnée vs nacre pseudo monocristalline

Nano-structure des biocristaux de nacre par AFM et μ -diff en MET

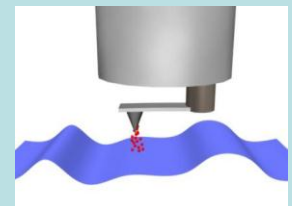
Nacre



Biocristal



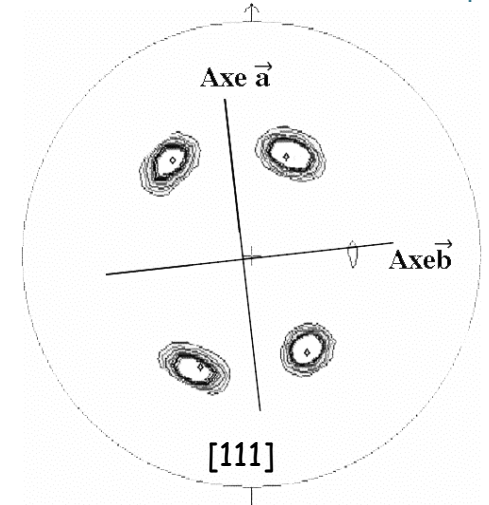
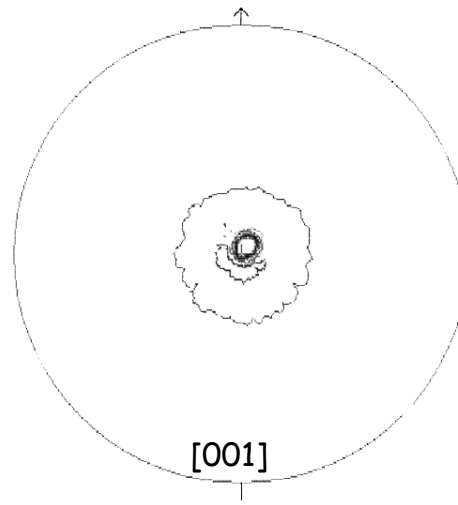
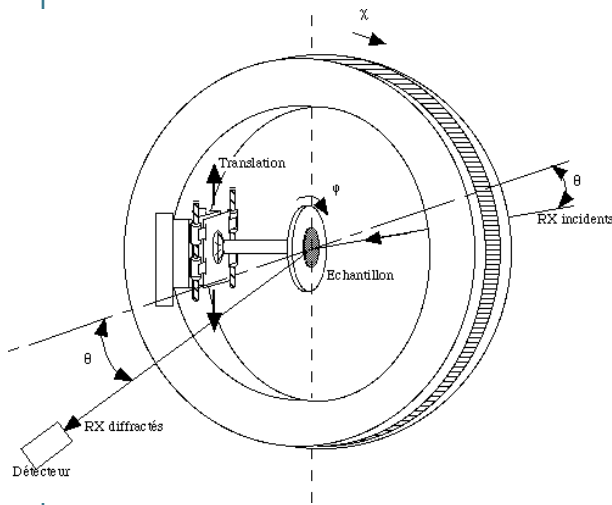
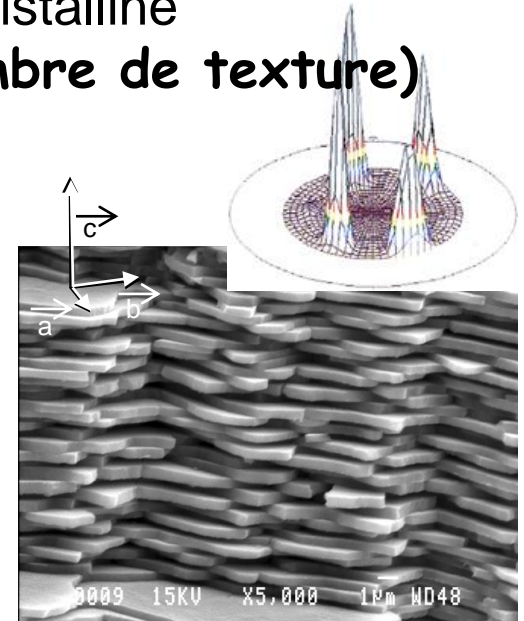
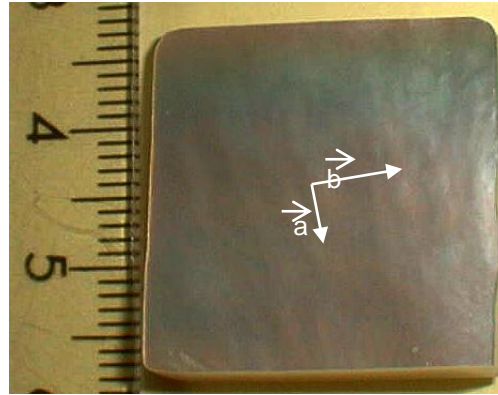
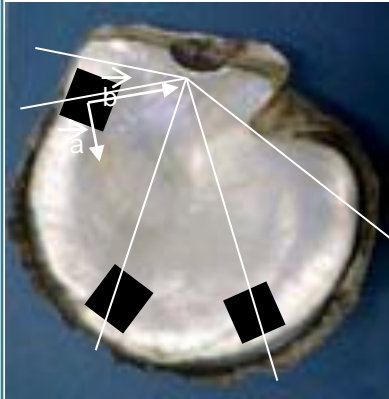
Le biocristal est un composite hybride (organo-minéral) et il diffracte comme un monocristal



EBSD et structure multiéchelle des moule et huitre nacrées

2. Nacre désordonnée vs nacre pseudo monocristalline

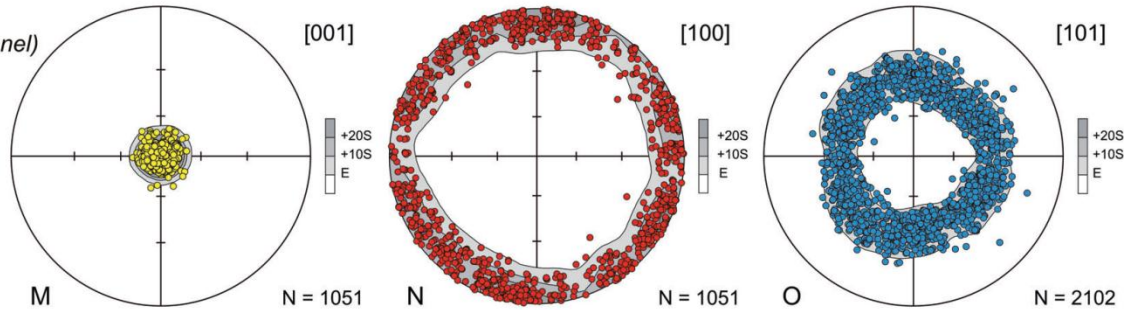
Nacre pseudo monocristalline (DRX en chambre de texture)



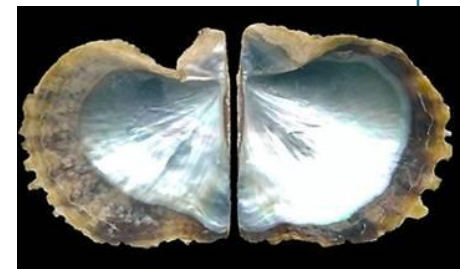
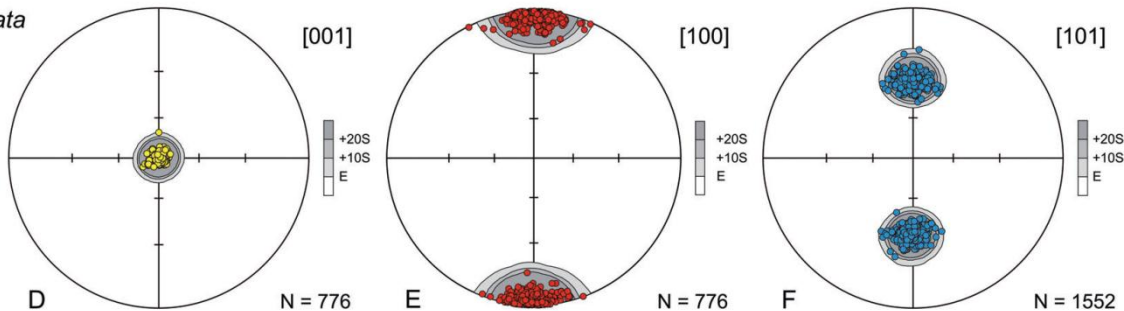
EBSD et structure multi-échelle des moule et huitre nacrées

2. Nacre désordonnée vs nacre pseudo monocristalline EBSD comparaison des deux types de nacre en feuillet

Mytilus edulis
(English Channel)
Mytiloidea



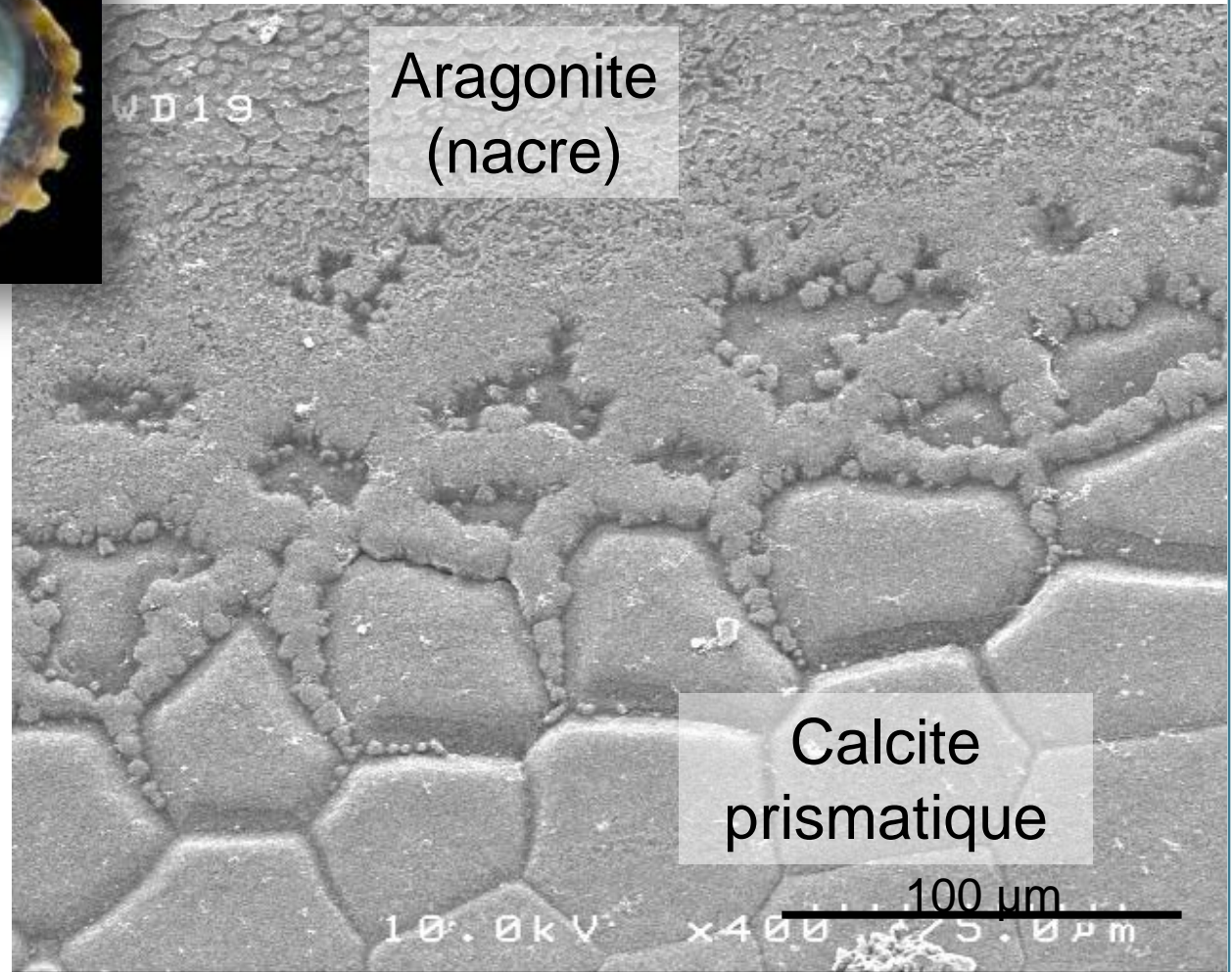
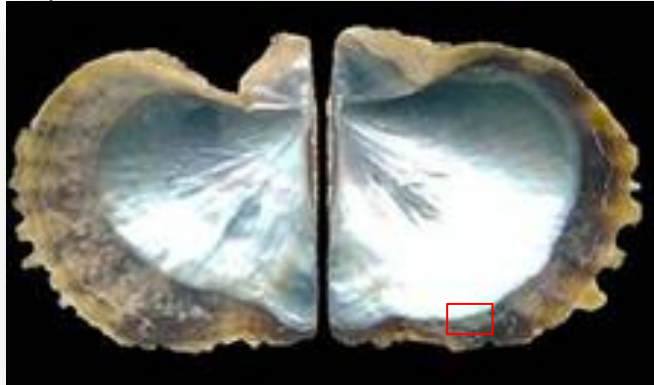
Pinctada radiata
(Greece)
Pterioidea



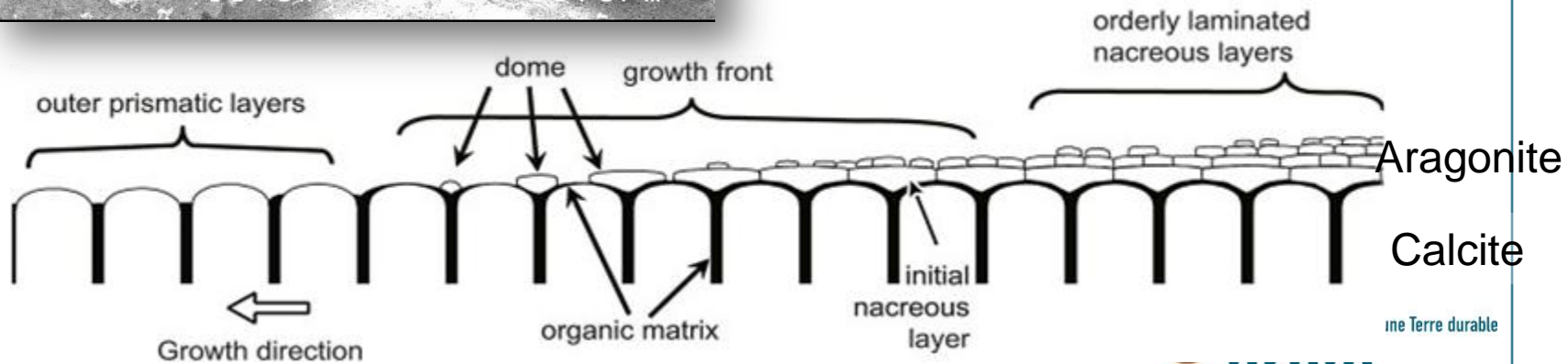
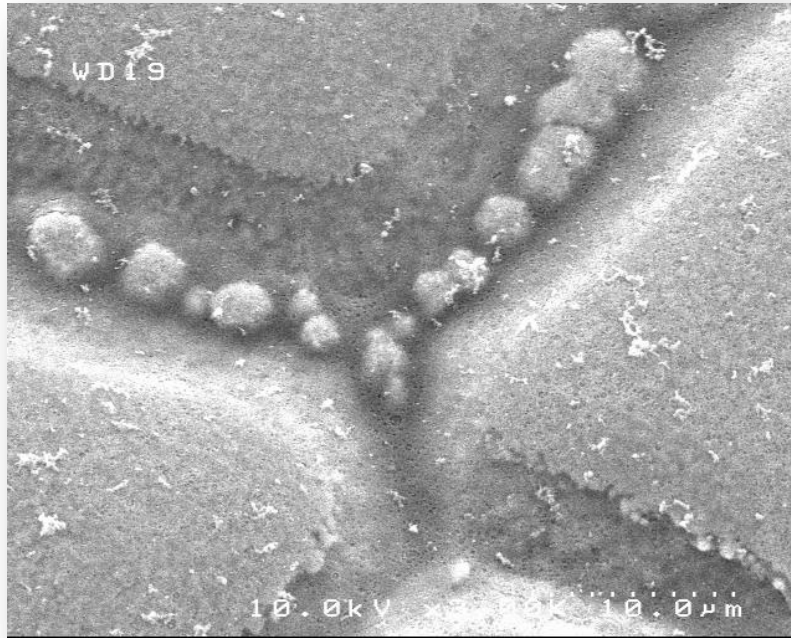
J Frida et al., Bulletin of Geosciences 2010. (HKL technology CHANNEL 5 software, Nordlys detector on a CamScan SEM. Resolution 15 μ m step).

EBSD et structure multiéchelle des moule et huitre nacrées

3. Nucléation de la couche de nacre (aragonite) sur la couche prismatique de calcite



3. Nucléation de la couche de nacre (aragonite) sur la couche prismatique de calcite

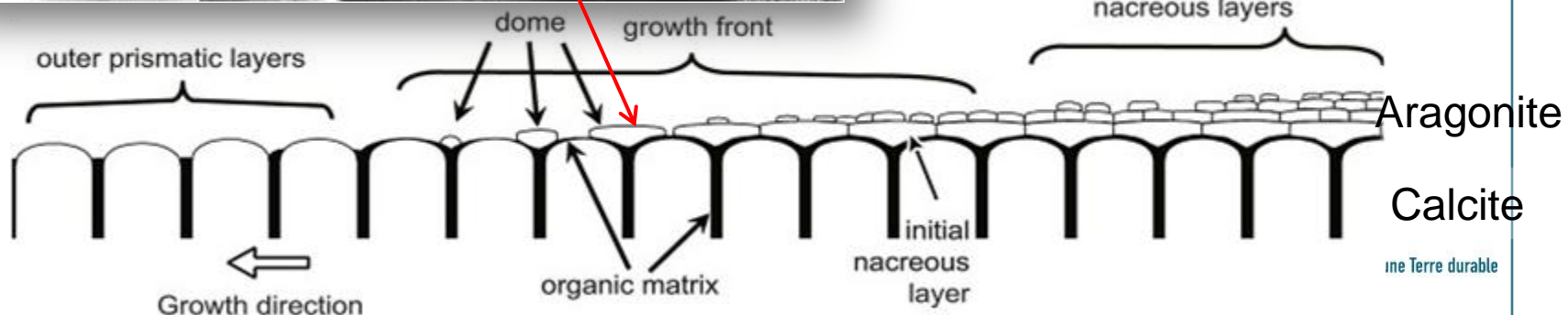
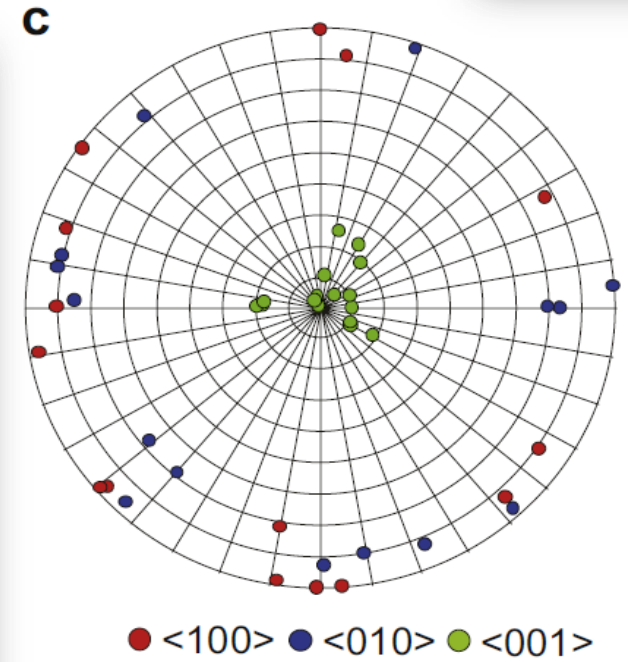
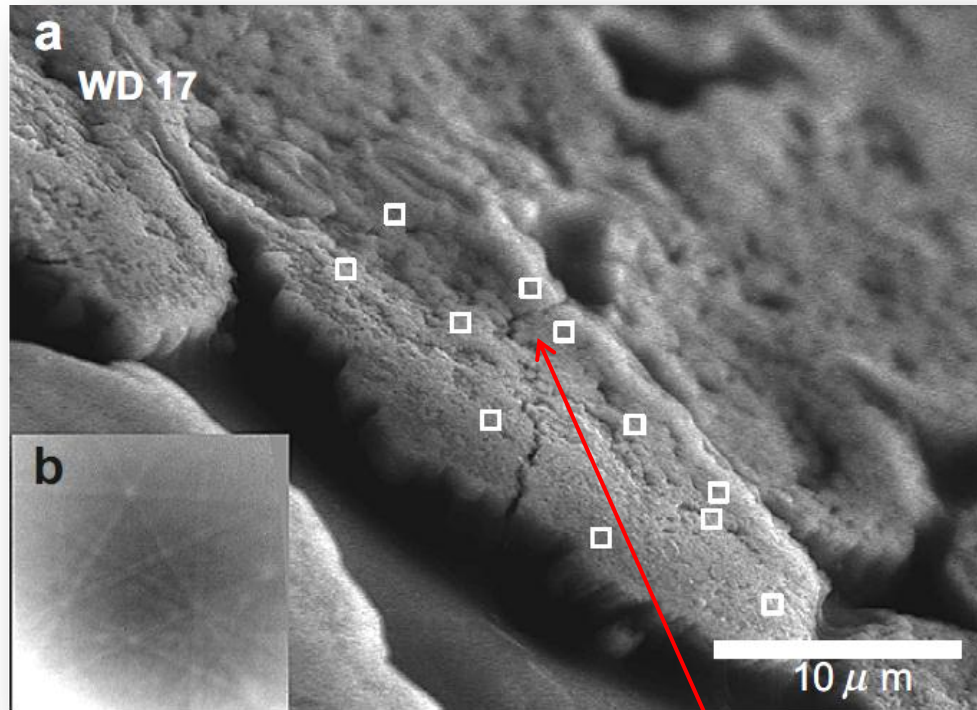


me Terre durable

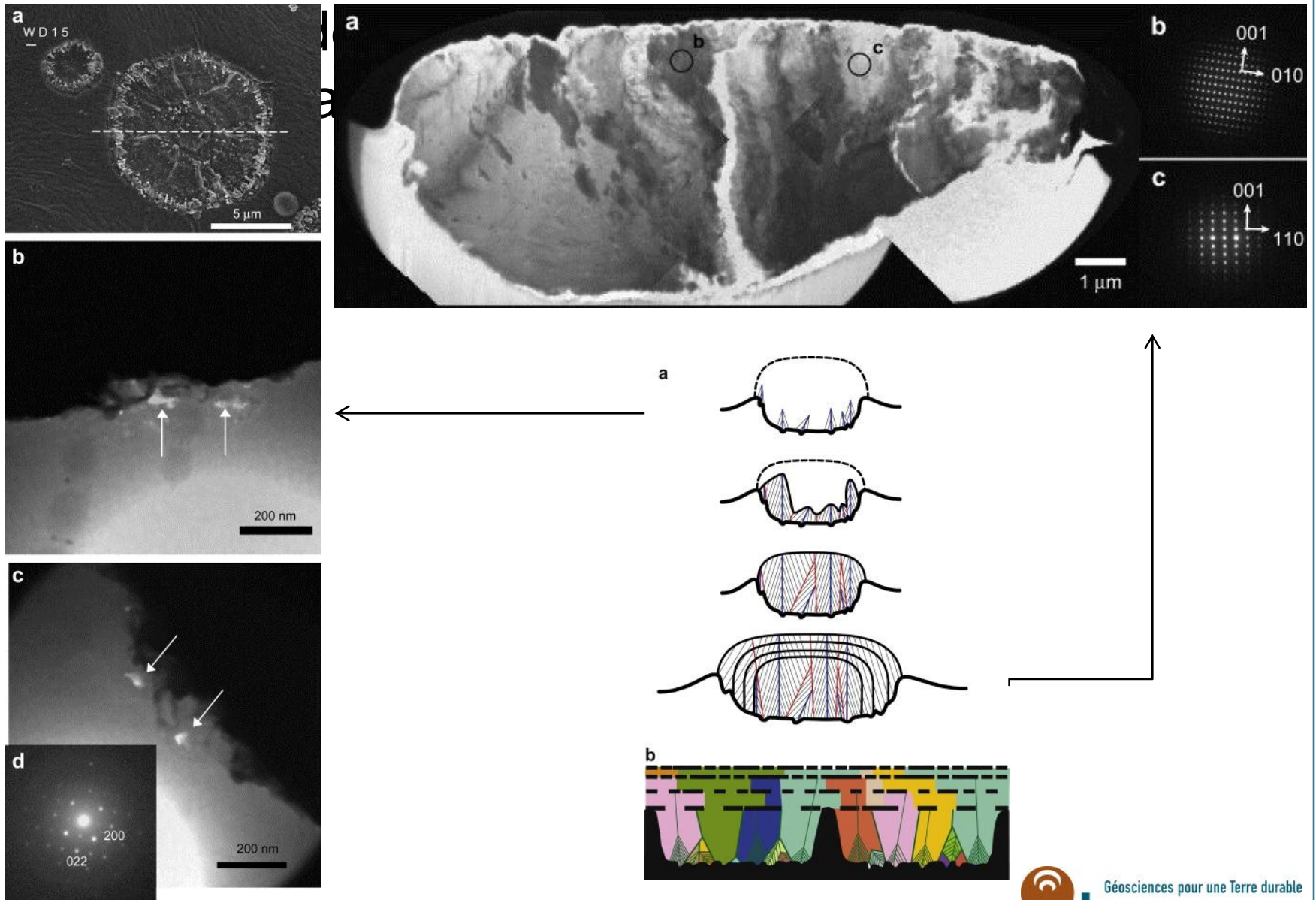


EBSD et structure multi-échelle des moule et huitre nacrées

3. Nucléation de la couche de nacre (aragonite) sur la couche prismatique de calcite. **Nucleation de l'aragonite par EBSD**



EBSD et structure multiéchelle des moule et huitre nacrées

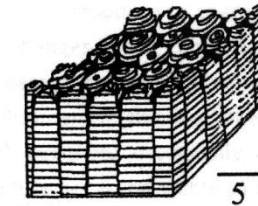


Kazuko Saruwatari , Tomoyuki Matsui , Hiroki Mukai , Hiromichi Nagasawa , Toshihiro Kogure, Biomaterials
Volume 30, Issue 16 2009 3028 - 3034

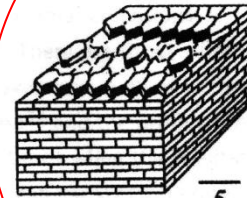
4. Conclusions : encore peu de textures explorées par EBSD

Les premières publications sur la nacre

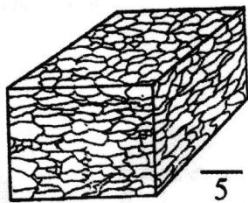
- 1847: la nacre a une structure lamellaire
 - Carpenter W., *Rep. Br. Ass. Adv. Sci. 17th meeting 1847*;93:134
- 1855: la "conchyoline", matière organique associée au minéral
 - Fremy E. 1855 - Recherche chimique sur les os. *Annales de chimie de Paris*, (13) 43: 47-107
- 1924: structure hybride de la nacre, alternance organique/minérale
 - Schmidt W.J. *Die Bausteine des Tierkörpers in Polarisirtem Lichte 1924* Cohen Bonn
- 1930: les 7 grands types d'architecture des coquilles
 - Boggild OBK, *Dan. Vidensk. Scisk. Skr. Naturvidensk. Math. Afd.* 1930;9:233-326



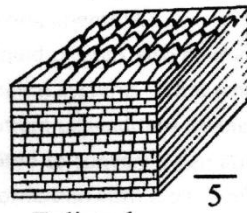
Columnar nacre
(A)



Sheet nacre
(A)



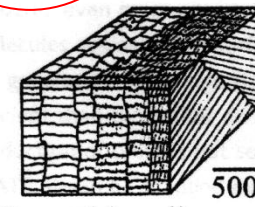
Homogeneous



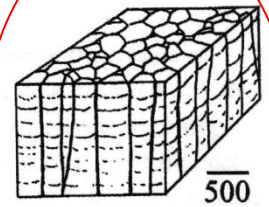
Foliated
(C)



Complex
Crossed-lamellar
(A)



Crossed-lamellar
(A)



Prismatic
(C or A)

4. Conclusions : une technique idéale pour les études de texture de coquille

- > *L'EBSD a une résolution spatiale adaptée aux biocristaux (40 à 50nm dans la nacre)*
- > *L'EBSD balaye les échelles nano, micro et milli : bien adaptée aux structures complexes multi-échelles*
- > *L'EBSD est accessible sur des machines de laboratoire, donc à un coût réduit par rapport au synchrotron*
- > *Techniques complémentaires: diffraction DRX en chambre de texture, diffusion des neutrons (techniques quantitatives), microscopie électronique en transmission et des techniques d'imagerie au synchrotron comme le PIC : Polarization-dependent Imaging Contrast (basé sur le dichroïsme linéaire des rayons-X)*

Merci à :

Pr Daniel Chateigner, ENSI Caen et chercheur au CRISMAT

Dr François Brisset, Université Paris-Sud, Orsay

Dr Guillaume Wille, Ingénieur Expert au BRGM