

Matériaux intelligents, d'une recherche CNRS à la création d'une entreprise

*Jean-François Letard est directeur de recherche au Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS). Dès 2009, il pressent l'immense champ d'applications des pigments qui peuvent changer de couleur et dépose de nombreux brevets. Il crée en 2014 la société OliKrom¹, qui occupe maintenant à Pessac (Bordeaux) un site industriel d'environ 1 600 m² (**Encart : « Une aventure entrepreneuriale »**).*

UNE AVENTURE ENTREPRENEURIALE

Les matériaux présentés dans ce chapitre sont issus des recherches fondamentales initiées par le professeur Olivier Kahn à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB - CNRS/Université Bordeaux), qui était l'un des pionniers du domaine des matériaux ayant la capacité de répondre à un stimulus extérieur en changeant de couleur, d'état, sous l'effet d'une contrainte énergétique.

1. www.olikrom.com

Nos recherches fondamentales dans le domaine de « l'intelligence des couleurs » nous ont conduits à partir des années 2009 à interagir avec les industriels et à franchir l'étape qui manquait pour passer de la fabrication d'un gramme de matériaux dans un laboratoire à des quantités de plusieurs dizaines de kilogrammes, tout en conservant la maîtrise de la reproductibilité des propriétés et la sécurité du procédé de fabrication.

Très vite, nous avons réalisé que la formulation de ces matériaux intelligents à l'échelle industrielle dans des encres, peinture, mélange-maître échouait par manque de connaissance de la physique sous-jacente en amont. C'est pourquoi nous avons créée en 2014 la startup OliKrom (Figure 1), qui a immédiatement été rentable et a continué à se développer jusqu'en 2017 avec une dizaine de personnes. Nous avons alors pu agrandir notre centre de recherche et développement et y associer une nouvelle partie dédiée à la production (Figure 2).



Figure 1

OliKrom.

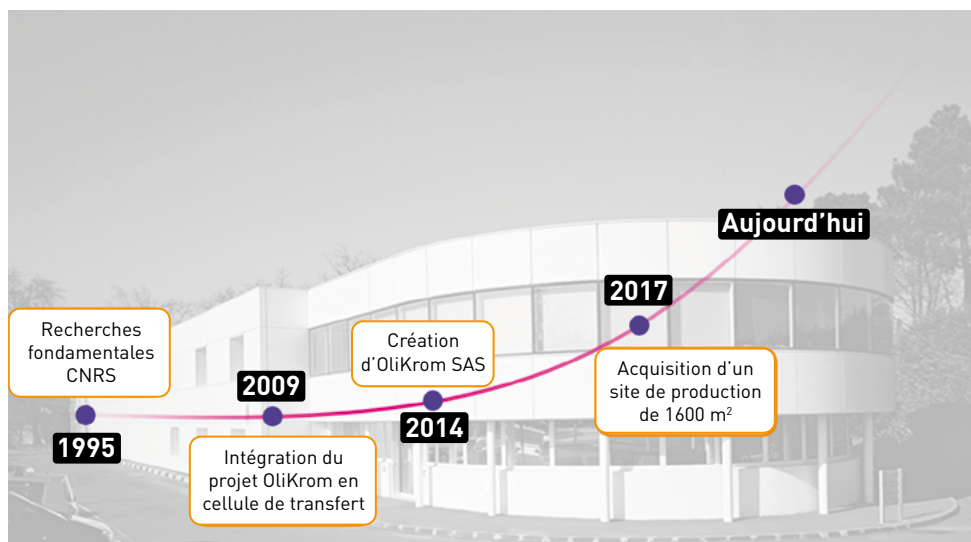


Figure 2

Le site industriel d'OliKrom à Pessac a été acheté en 2017 uniquement trois ans après la création de l'entreprise en 2014. C'est aujourd'hui le centre de R&D avec une partie du bâtiment dédiée à la production.

Dix-huit personnes travaillent aujourd'hui sur le site d'OliKrom, qui collabore avec une centaine de grands groupes dont la typologie va des cosmétiques à l'alimentaire, à l'automobile, au militaire et à l'aéronautique. Tous les secteurs sont en fait demandeurs des matériaux présentés dans ce chapitre.

1 Programmer la couleur des matériaux

Certains matériaux ont la capacité de changer de couleur par un apport d'énergie extérieure (Figure 3), qui peut être la température, la lumière, la pression, un gaz...

Cet apport d'énergie correspond à un changement d'état. Prenons l'exemple simple d'un glaçon qui passe de l'état solide à l'état liquide à 0 °C ; sa couleur passe du blanc au transparent. Dans la vie courante, beaucoup de minéraux, de matériaux métalliques, de matériaux de la chimie de synthèse, de composés moléculaires ont cette propriété.

Si on est capable de programmer ce changement d'état, on pourra programmer un changement de couleur et donc faire remonter une information (Figure 4). Cette information peut être l'alerte d'un danger, d'une anomalie, d'une surchauffe. Cela peut aussi être la vérification d'un bon usage, par exemple vérifier le transport d'un médicament,

ou encore sur des sites industriels contrôler le processus de production à l'aide d'objets interactifs avec leur environnement.

Nous verrons que cette propriété peut aussi permettre à travers de nombreuses applications d'augmenter la visibilité, la sécurité et aussi d'identifier et empêcher la contrefaçon.

La société OliKrom est à la base concepteur de pigments. Elle ne vend jamais les pigments, mais les produits finis (encre, peinture, mélange-maître) qui en découlent car les différents traitements des pigments (broyages, mélanges, bains ioniques) peuvent complètement en transformer les propriétés, or notre objectif est de délivrer une propriété.

Pour apporter au client la propriété souhaitée, il faut concevoir le bon matériau, le formuler puis enfin le produire avec des capacités qui s'élèvent à plusieurs tonnes aujourd'hui.

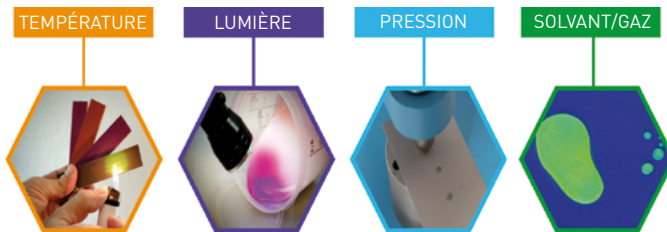


Figure 3

Les matériaux développés par OliKrom ont la capacité de changer de couleur par un apport d'énergie extérieure.

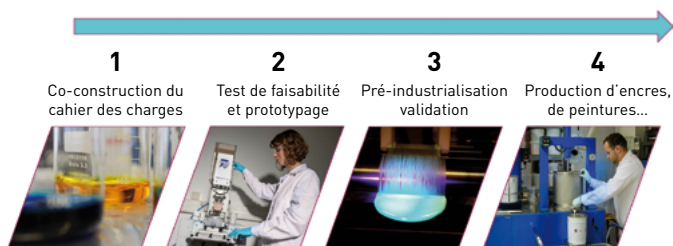


Figure 4

Le fait de pouvoir programmer le changement de couleur permet de faire remonter une information telle qu'une surchauffe, un danger, un mauvais usage, une contrefaçon... Ces matériaux ont donc de nombreuses utilités.

Figure 5

OliKrom permet d'apporter à ses clients une réponse adaptée de l'idée d'un produit jusqu'à la production : en commençant par la co-construction d'un cahier des charges, un test de faisabilité et un prototypage sont ensuite réalisés avant une phase de pré-industrialisation et validation, pour finir par la production d'encre et de peintures.



Les quatre principales étapes de cette démarche sont (Figure 5) :

- il faut d'abord comprendre pour établir le cahier des charges avec les clients industriels ;
- réaliser des prototypes ;
- valider la pré-industrialisation pour enfin produire les encres ou les peintures de l'application.

Pour réaliser ces différentes étapes, le site de la société est organisé en trois parties (Figure 6) :

- quatre laboratoires de recherche et développement sur 500 m² : un laboratoire de conception des pigments, un

laboratoire de formulation des encres, un laboratoire de formulation des peintures et un laboratoire d'extrusion ;

- un hall de production de 400 m² abritant les réacteurs, malaxeurs, conditionneurs, adapté à des productions de plus d'une tonne ;

- un espace de 700 m² adapté à l'ambition industrielle de la société comprenant les bureaux, les salles de réunion et les lieux de convivialité.

2 Les matériaux thermochromes

La maîtrise de la chimie permet de développer des

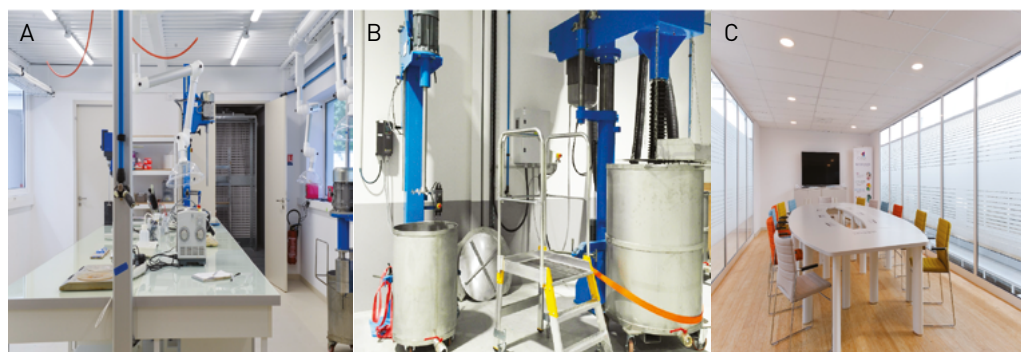


Figure 6

Les locaux d'OliKrom comprennent un laboratoire de conception pigments, un laboratoire de formulation encre, un laboratoire de formulation peinture et un laboratoire d'extrusion (A). Le hall de production fait plus de 400 m² avec des malaxeurs, réacteurs et une conditionneuse (B). Enfin, ce sont plus de 700 m² d'espaces partagés avec bureaux, salles de réunion et lieux de convivialité (C).

matériaux pouvant changer de couleur avec la température. Si on introduit localement dans un solide bien compacté un changement de volume, une certaine énergie va s'accumuler dans le système qui entraînera une fracture avec un phénomène collectif de propagation (comme des dominos qui tombent) dans le matériau, et l'on passe de l'état 1 à l'état 2 avec un bouleversement complet des propriétés.

On peut visualiser simplement ce type de bouleversement en imaginant un volume bien défini, bien compacté de mandarines, dans lequel une des mandarines passerait à l'état d'une grosse orange.

Selon le type de matériau, notamment si on est capable de maîtriser la chimie pour y introduire un groupe R à un endroit, un groupe R' à un autre, on peut obtenir des matériaux qui passent de l'état 1 à l'état 2 de façon différente :

- soit de façon graduelle et réversible ;
- soit de manière irréversible, la structure du matériau étant tellement bouleversée qu'il ne peut revenir en arrière.

Dans le cas des matériaux thermochromes², le changement de volume est lié à un changement de température ΔT , et le passage de l'état 1 à l'état 2 se traduit par un changement de couleur (Figure 7). Ce changement de couleur peut être réversible (Figure 7A), irréversible (Figure 7B), ou à effet mémoire (Figure 7C).

Le matériau OliKrom@TSoft (Figure 7A) est un matériau thermochrome réversible et peut par exemple détecter une défaillance thermique en temps réel, une surchauffe anormale. Le matériau OliKrom@TOne (Figure 7B) est un matériau thermochrome irréversible et ne peut donc pas revenir à sa couleur initiale une fois la température limite atteinte. Il permet par exemple de réaliser des cartographies thermiques de moteur ou la détection d'un dépassement de seuil de température.

Le matériau OliKrom@TMemory (Figure 7C) est un matériau thermochrome à effet de mémoire et permet

2. Matériau thermochrome : matériau pouvant changer de couleur en fonction de la température.

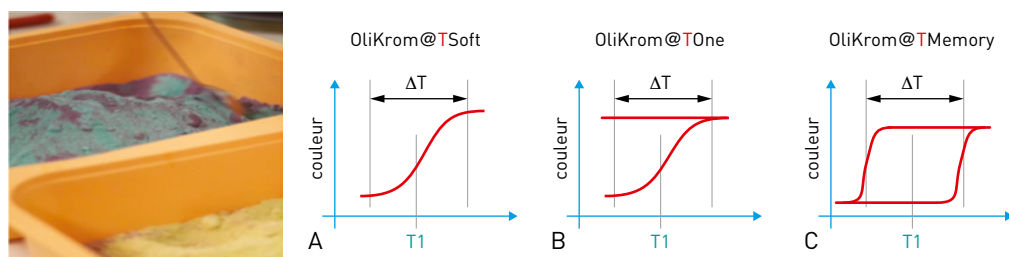


Figure 7

La maîtrise de la chimie permet de développer des matériaux pouvant changer de couleur avec la température. Ce changement de couleur peut être réversible (A), irréversible (B) ou à effet de mémoire (C).

Figure 8

Exemple d'application du matériau thermochrome irréversible OliKrom@TOne pour la visualisation du flux thermique d'un moteur en collaboration avec le groupe Safran. Le moteur a été peint avec des matériaux thermochromes puis mis en marche. Ensuite, le moteur est démonté et tous les seuils de température et points chauds peuvent être déterminés.



de faire l'historique thermique d'une pièce pour étudier par exemple des problématiques de stockage.

L'intelligence des couleurs peut être mise au service du développement du produit comme dans cet exemple d'une collaboration avec le groupe Safran (Figure 8) où un revêtement thermochrome a été mis au point pour visualiser un flux thermique dans un moteur.

Dans un moteur, l'espace est tellement réduit qu'il est impossible de faire des cartographies de température avec un thermocouple, pourtant, dans le cas d'un moteur d'avion ou d'hélicoptère, il est nécessaire de connaître la répartition du flux thermique. L'une des possibilités consiste à peindre le moteur avec un revêtement thermochrome irréversible qui visualisera le flux thermique *via* un changement de couleur calibré et permettra de visualiser tous les seuils de température atteints. Cette information permet l'optimisation des

régimes des moteurs, leur dimensionnement, et aussi d'anticiper la fatigabilité des matériaux.

3 Les matériaux piézo-chromes : stimulés par le choc ou la pression

Les matériaux piézo-chromes changent de couleur sous l'effet d'un impact ou d'une modification de pression qui entraîne une contrainte donc un changement d'énergie des atomes et molécules qui le composent (Figure 9). Les applications sont importantes dans le secteur de l'aéronautique.

Aujourd'hui, les matériaux composites sont utilisés pour leur légèreté sur les avions. Mais ils présentent l'inconvénient de pouvoir facilement se délaminer sous l'effet d'un choc ou d'une élévation de température. Les revêtements piézo-chromes permettent de visualiser rapidement les impacts susceptibles d'endommager les pièces composites

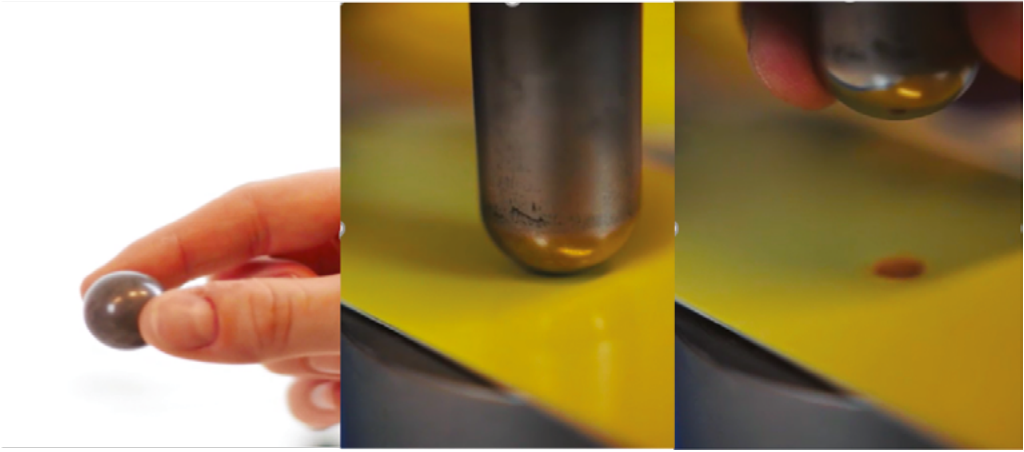


Figure 9

Exemples de matériaux piézochromes. L'impact d'une bille de plomb, le choc d'un objet métallique sur un matériau changeant sa couleur.

utilisées dans l'aéronautique. OliKrom a développé un revêtement piézochrome irréversible qui subit un changement de couleur calibré au seuil d'énergie critique, ce qui permet la vérification rapide de l'intégrité du matériaux, et une nouvelle méthode d'inspection moins onéreuse particulièrement utile dans l'aéronautique (Figure 10).

4 LuminoKrom® : l'exaltation de la couleur par la lumière

Fluorescence et phosphorescence sont deux formes de photoluminescence, c'est-à-dire une émission de lumière consécutive à une absorption de lumière par un matériau. Dans le cas de la fluorescence, l'état excité atteint lors de l'absorption de lumière est l'état



Figure 10

Le revêtement PiezoKro®, développé pour le groupe Airbus, permet de visualiser rapidement et simplement les impacts pouvant endommager les pièces composites. De plus, il est possible de changer la couleur dans un autre domaine que celui du visible, par exemple l'UV, afin d'éviter d'inquiéter les passagers.



Figure 11

LuminoKrom® est un marquage routier luminescent permettant de sécuriser la mobilité de nuit.

à partir duquel il y a émission de lumière. Dans le cas de la phosphorescence, les espèces passent de l'état excité initial atteint lors de l'absorption à un autre état excité, et c'est à partir de cet état intermédiaire qu'elles retournent à l'état fondamental en émettant de la lumière. C'est pourquoi la phosphorescence est visible

plus ou moins longtemps après interruption de l'illumination.

Application de la phosphorescence au marquage routier

Ce travail a été réalisé par OliKrom en partenariat avec le groupe Eiffage : l'objectif est de mettre au point un marquage routier qui soit capable de capter la lumière la journée et d'émettre la nuit l'énergie stockée par photoluminescence (**Figure 11**).

Aujourd'hui, au niveau européen, 145 millions de kilomètres restent dépourvus d'éclairage public et sont encore responsables de 55 % des accidents fatals (**Figure 12**). De plus, l'éclairage public est non seulement consommateur d'énergie et responsable d'émissions de CO₂, mais il génère aussi de la pollution lumineuse dont on

Figure 12

Les éclairages publics émettent une grande quantité de CO₂ et contribuent à la pollution lumineuse, tout en ayant un impact sur la biodiversité et la santé humaine.



suspecte un impact sur la biodiversité et la santé humaine. Il devient un enjeu d'essayer de trouver des moyens consistant soit à remplacer carrément l'éclairage public, soit à ne pas l'accroître de façon exagérée.

En 2014, une peinture lumineuse mise au point aux Pays-Bas a suscité un grand débat dans l'actualité (Figure 13), mais elle n'a pas résisté à un usage de plus de trois semaines, le pigment n'ayant pas tenu la contrainte de l'humidité.

La mise au point d'une solution photoluminescente capable de réaliser une peinture routière a pris quatre ans dans le cadre d'un programme de recherche de l'ADEME intitulé « Route du futur », réalisé en collaboration avec les groupes Eiffage, Total et l'Institut français des sciences et technologies des transports, de l'aménagement et des réseaux (IFSTTAR). Les enjeux ont notamment été de respecter l'ensemble des contraintes associées à un usage routier (adhérence,

anti-glissance), et également d'assurer une résistance aux conditions climatiques et à la circulation routière (Figure 14).

Au niveau industriel, les objets luminescents sont classés par catégories, selon une norme européenne présentée sur la Figure 15. Les matériaux utilisés pour le matériel de sécurité luminescent doivent appartenir à la classe C, c'est-à-dire que lorsque l'excitation lumineuse du matériau est stoppée, au bout de 2 mn le matériau phosphorescent émet 690 millicandélas par mètre carré. Au bout d'une heure, on voit sur la Figure 15 que les matériaux de classe C n'émettront plus que 60 millicandélas ; sachant que l'œil humain détecte deux millicandélas, au bout de trois heures l'œil humain ne détectera donc plus le contraste par rapport à la pollution lumineuse.

OliKrom a mis au point des pigments de classe G, chargés le jour par le soleil et capables de rester phosphorescents plus de dix heures, avec une



Figure 13

La première tentative de peinture lumineuse a été réalisée en 2014 au Pays-Bas. Cette tentative a été un échec au bout de trois semaines car le pigment n'a pas tenu la contrainte de l'humidité.

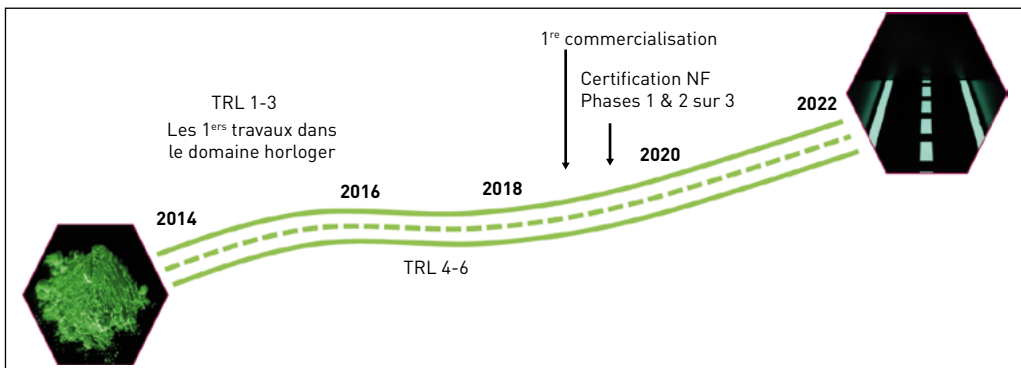


Figure 14

Quatre ans de R&D ont été nécessaires pour passer de l'idée du pigment à la capacité à l'utiliser pour une peinture routière. Le projet a également pu intégrer le programme I-street « Route du futur » de l'ADEME, impliquant les groupes Eiffage, Total et l'IFSTTAR.

Figure 15

Du point de vue normatif, les luminances des objets sont actuellement catégorisées dans des classes. Tout le matériel aujourd'hui déclaré comme matériel de sécurité luminescent appartient à la classe C. La classe C n'est cependant pas adaptée à du marquage routier. Il a donc fallu développer le marquage routier LuminoKrom de classe G, afin qu'il puisse émettre suffisamment longtemps pour un renforcement de la visibilité durant toute la nuit, soit plus de dix heures.

LuminoKrom →

Classes de luminance – ISO 17398				
Classification	Luminances mesurées (mcd/m ²), après			
	2 min	10 min	30 min	60 min
Classe A	108	23	7	3
Classe B	210	50	15	7
Classe C	690	140	45	20
Classe D	1100	260	85	35
Classe E	1800	400	120	55
Classe F	2300	520	155	70
Classe G	3000	650	190	80

luminescence détectable de nuit par l'œil humain.

Le premier essai positif a été réalisé en septembre 2018 sur 2 kilomètres de piste cyclable à Pessac (Figure 16), avec l'inquiétude de la résistance aux cycles climatiques été/hiver. Aujourd'hui, après deux ans, le suivi du chantier (avec des relevés de colorimétrie, de luminescence...) montre une parfaite stabilité du marquage LuminoKrom.

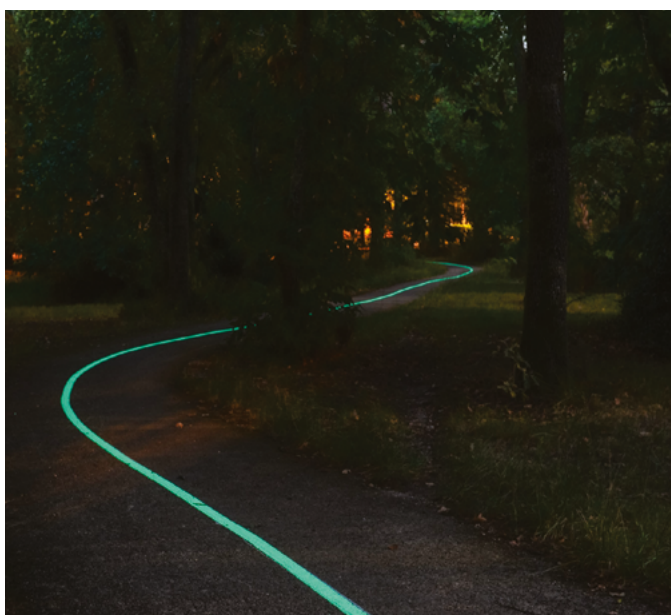
Depuis, plus de vingt chantiers ont été réalisés en France pour

sécuriser des pistes cyclables dans des zones dépourvues d'éclairage public (Figure 17). Une carte dynamique est disponible en temps réel sur le site www.luminokrom.com.

L'intérêt des collectivités pour le marquage LuminoKrom est aujourd'hui bien réel, notamment avec l'essor récent de la mobilité douce. Une étude d'utilité publique menée par la ville d'Annecy suite au déploiement du marquage LuminoKrom sur une piste cyclable a donné un taux de satisfaction des usagers

Figure 16

2 kilomètres de pistes cyclables avec le matériau LuminoKrom ont été testés dans la commune de Pessac en France. Les retours des usagers ont été excellents et cette technologie risque de s'offrir dans le futur comme une très bonne alternative économique à l'éclairage public.



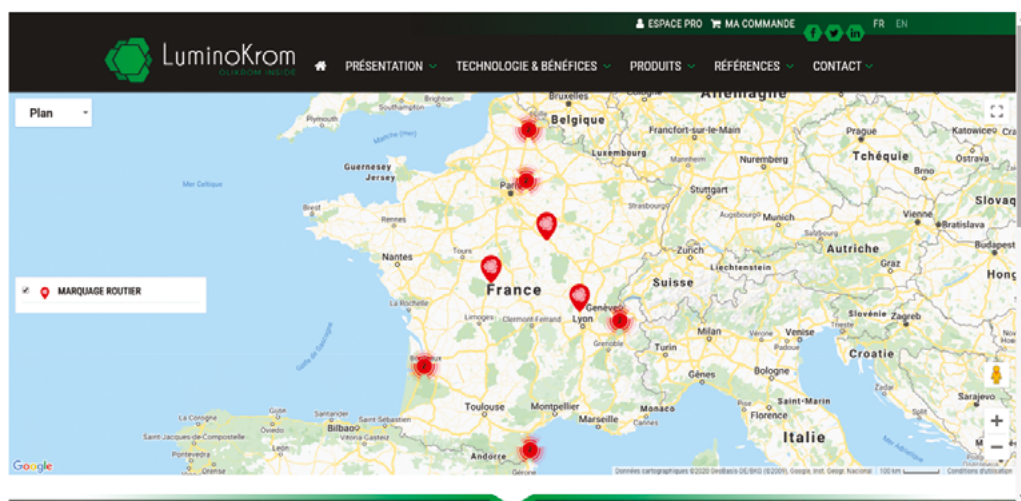


Figure 17

Actuellement, plus d'une vingtaine de chantiers de marquage de piste cyclable avec la peinture LuminoKrom ont déjà été réalisés en France (<https://www.luminokrom.com/references/>)

de plus de 90 %, qui considèrent que cette technologie doit être déployée sur d'autres pistes cyclables. Mais l'intérêt pour une collectivité est également écologique et économique. Pour éclairer ces voies cyclables avec un éclairage public, il aurait fallu creuser des tranchées, perturber les racines des arbres et installer des mâts lumineux relativement bas pour un coût de 300 à 400 000 € par kilomètre, alors que la peinture LuminoKrom ne coûte que 4 000 € par kilomètre.

Preuve de cet engouement créé autour de LuminoKrom, un premier chantier vient d'être réalisé à l'international mi-août en Belgique à proximité de Namur, sur une portion du RAVeL, réseau aménagé de voies cyclistes et piétonnes. L'objectif pour le SPW, Service Public de Wallonie, qui a choisi d'appliquer cette innovation française : guider et améliorer la sécurité nocturne des usagers.

Basés sur le même principe, la société LuminTech a développé la fabrication de cristaux luminescents utilisables pour des chaussées (Figure 18). Les cristaux phosphorescents sont

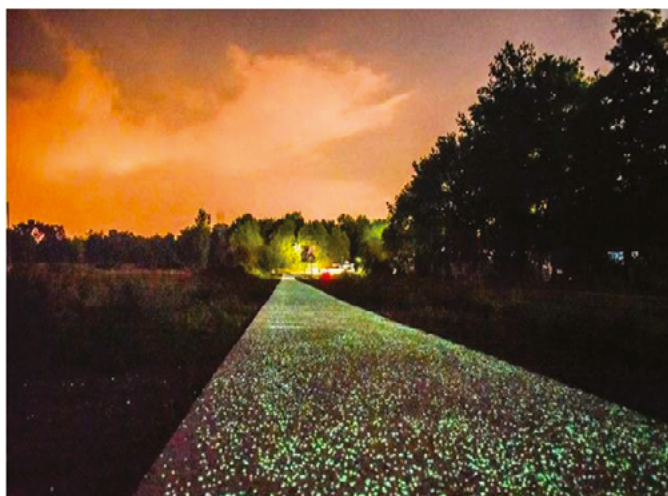


Figure 18

Une des solutions proposées est la technologie LuminTech par une filiale du groupe CHRYSO. Il s'agit de cristaux de polymères enrobés et déposés sur le bitume. Mais pour l'instant, cela révèle plutôt d'un aspect décoratif.

enrobés dans des polymères pour les protéger puis ils sont insérés dans le bitume. Mais l'objectif est, dans ce cas, davantage un aspect décoratif que réellement la sécurité routière et la protection dans des environnements dangereux.

Au-delà de l'usage sur piste cyclable, le marquage LuminoKrom vise un déploiement dans le domaine routier pour sécuriser des passages piétons, les zones accidentogènes (virage, route de montage, voie de décélération...). Mais pour être utilisée pour le marquage routier, la peinture LuminoKrom doit satisfaire à la réglementation et passer par toutes les étapes de certification. Cette peinture,

qui émet une lumière verte la nuit, a donné satisfaction pour la luminescence, mais elle présente également une couleur verte le jour, alors que la norme française impose une peinture routière blanche (Figure 19) : il a donc fallu retravailler les formulations.

Depuis 2019, OliKrom est engagée dans le processus de certification avec des essais routiers (respect des normes d'adhérence, de tenue d'abrasion, de retro-réflexion, au temps T et au temps T+12 mois). Si les mesures sont satisfaisantes, la peinture obtiendra la certification française pour le marquage routier et pourra être déployée sur le réseau des routes (Figure 19).



Figure 19

Lors de la campagne de certification, l'un des premiers problèmes a été que la peinture avait une couleur verte dans la journée, or une peinture routière se doit d'être blanche selon la norme française.

Les matériaux luminescents intelligents et l'avenir

Programmer la couleur des matériaux par la pression, la température ou la lumière permet de développer des solutions innovantes pour informer, alerter, détecter. Les pigments thermochromes et piézo-chromes ont de nombreuses applications industrielles dans tous les domaines, et notamment dans l'aéronautique.

L'intelligence des couleurs au service de la visibilité et de la sécurité routière est en plein développement. Les peintures photoluminescentes peuvent avoir de très nombreuses applications (**Figure 20**) :

- peinture routière luminescente ;
- LuminoKrom Vision + ;
- piste cyclable ;
- bordure rond-point, séparateur ;
- parking privé ;
- site industriel ;
- aéroport ;
- signalétique intérieure (maison de retraite, hôpital...) ;
- stop, arrêt bus, cassis, passage piéton ;
- signalétique virage dangereux, aire de repos ;
- route, autoroute.



Figure 20

La peinture luminescente LuminoKrom Vision + peut avoir de très nombreuses applications : piste cyclable, bordure de rond-point, parking privé, site industriel, aéroport, signalétique intérieure, stop, arrêt de bus, cassis, passage piéton, signalétique, route, autoroute, etc.

