

CHAPITRE I : INTRODUCTION, STRUCTURE, DEFAUTS

A.-F. GOURGUES-LORENZON

INTRODUCTION

L'évolution spectaculaire de la diversité et des performances des matériaux est due à une compréhension et à une maîtrise de plus en plus fines de leur structure, ainsi que des relations entre structure et propriétés d'emploi. La diversification des matériaux est également liée à une spécialisation de plus en plus grande, qui repousse toujours plus loin les limites de mise en œuvre et d'utilisation finale de ces matériaux. Ce chapitre introduit les éléments de base de la structure des matériaux, en partant de l'échelle atomique pour arriver à celle de l'objet « macroscopique ». Ces structures ne sont cependant presque jamais parfaites, et les défauts qui s'y trouvent régissent une grande partie des propriétés des matériaux, nous les examinerons en cours de route. Enfin, une courte synthèse des grandes familles de matériaux, avec leurs principales propriétés, sera présentée.

1 STRUCTURE DES MATERIAUX : ATOMES ET ARRANGEMENTS ATOMIQUES

Nous allons considérer la structure d'un matériau depuis les constituants de base, en commençant par les atomes, puis par les liaisons atomiques, pour remonter petit à petit (en travelling arrière) jusqu'à l'arrangement macroscopique.

1.1 ATOMES

La classification périodique des éléments de Mendeleïev (première parution en 1869) est rappelée sur la Figure 1. Les éléments présents sur une même colonne ont la même structure électronique externe, tandis que la progression de gauche à droite, sur une même rangée, traduit le remplissage progressif des couches électroniques. Certains éléments, dits « de transition », ont une couche externe remplie avant que l'une des couches internes (de type *d*) le soit complètement. Ce sont les éléments des colonnes IIIA à IIB (ou 3 à 12), ainsi que les lanthanides et les actinides (terres rares : remplissage d'une couche *f*).

Les trois quarts des éléments sont des métaux. La première colonne contient les métaux alcalins (sauf H), la deuxième les métaux alcalino-terreux, l'avant-dernière les halogènes et la dernière les gaz nobles (ou gaz rares). Les éléments non métalliques sont les métalloïdes (B, Si, As, Te, Ge, Sb, Po), les halogènes, les gaz rares ainsi que H, C, N, O, P, S et Se.

De la gauche vers la droite de la classification le remplissage des couches atomiques a pour conséquences :

- Augmentation : énergie d'ionisation, électronégativité, affinité électronique, activité chimique (non métalliques), rayon atomique (hors éléments de transition), rayon ionique des cations
- Diminution : nature métallique, taille atomique, activité chimique (métaux)

En allant du haut vers le bas dans une même colonne, les électrons de la couche externe sont « masqués » vis-à-vis du noyau par les électrons des couches inférieures, avec pour conséquences :

- Augmentation : énergie d'ionisation, électronégativité, affinité électronique
- Diminution : nature métallique, rayon atomique.

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Annotations:

- Número atomique
- Masse atomique
- Densité
- Température Fusion °C
- Structure cristalline
- Polymorphisme
- Symbole
- common (abundant)
- Oxidation number

Legend:

- CS : Cubique simple
- CC : Cubique centré
- CFC : Cubique faces centrées
- DC : Cubique diamant
- HC : Hexagonal compact
- O : Orthorhombique
- Rh : Rhomboédrique
- T : Tétraédrique
- M : Monoclinique

1 HC 1.008 H -259 3 CC 6.939 Li 0.53 180 11 CC 22.99 Na 0.97 98 12 HC 9.012 Be 1.85 1277 19 CC 39.10 K 0.86 63.7 37 CC 85.5 Rb 1.53 39 55 CC 133 Cs 1.90 29 87 88 223 Fr 223 2 VIII 4.003 He -270 10 20,183 Ne -249 17 35.45 Cl -189 18 39.95 Ar -189 36 83.8 Kr +4 +2 54 131.3 Xe +6 +4 +2 86 222 Rn -1 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

Figure 1 : Classification périodique des éléments avec quelques-unes de leurs propriétés physiques

1.2 LIAISONS ENTRE ATOMES

Les liaisons entre atomes assurent la cohésion du matériau et en particulier sa déformabilité, sa conductivité (thermique, électrique...), ses propriétés magnétiques, sa fragilité, sa densité... Une synthèse des principales caractéristiques des liaisons est rappelée dans le Tableau 1. La « taille » d'un atome ou d'un ion dépend du type de liaison concerné, à travers les positions relatives les plus probables de deux particules voisines (minimum d'énergie). Le rayon atomique augmente lorsque l'on descend le long d'une colonne de la classification périodique ; les anions sont d'une manière générale beaucoup plus « encombrants » que les cations, ce qui explique l'arrangement des solides ioniques à l'échelle atomique. On distingue ci-dessous les liaisons selon la nature de l'interaction concernée.

1.2.1 Liaison covalente

Mise en commun d'un doublet d'électrons entre deux atomes d'électronégativités comparables et éloignés des gaz rares (Si, Ge, C, Fe...). Elle résulte de la formation d'orbitales communes, la densité électronique ne s'annulant pas entre les deux atomes. Dans certains cas (carbone, Si...) on assiste à la promotion d'un ou plusieurs électrons à des niveaux d'énergie supérieurs et à l'hybridation des orbitales correspondantes. L'hybridation sp^3 conduit à des liaisons selon un tétraèdre régulier (liaisons simples C-C), l'hybridation sp^2 à des liaisons selon un triangle équilatéral (liaisons doubles C=C), l'hybridation sp à des liaisons alignées (liaisons triples C≡C). On retrouve ces différents cas dans le squelette carboné des matériaux organiques (polymères, élastomères). Les liaisons covalentes sont donc dirigées, ce qui induit de fortes contraintes géométriques sur les empilements atomiques.

1.2.2 Liaison ionique

Attraction électrostatique entre deux ions d'électronégativités très différentes (par exemple, entre un halogène et un alcalin : cas classique de NaCl) après transfert d'un électron de valence. La densité électronique s'annule entre les deux ions qui sont donc nettement séparés. La liaison ionique est forte et non dirigée. L'empilement des atomes est régi par une compacité maximale et l'obtention de la neutralité électrique dans un volume le plus faible possible. Parmi les solides ioniques on trouve les halogénures d'alcalins mais aussi, entre autres, des oxydes comme l'alumine Al_2O_3 , la magnésie MgO et la zirconie ZrO_2 .

TABLEAU 1 : PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES LIAISONS

Type de liaison	covalente	ionique	métallique	hydrogène	Van der Waals
enthalpie d'atomisation- (kJ/mol)	Si : 450 C (diamant) : 717	LiF : 849 NaCl : 640 MgO : 1000 CaF ₂ : 1548	Na : 108 Al : 330 Fe : 414 W : 849	(sublimation à T _p) H ₂ O : 51 NH ₃ : 35	(sublimation à T _p) : Ar 7,5 O ₂ 7,5 CO ₂ 25 CH ₄ : 18
liaison dirigée ?	oui	non	non	non	non
conductivité électrique	faible si matériaux purs, augmente si dopage	basse à basse T (électronique) élevée à haute T (ionique)	élevée		basse (isolants)
densité, compacité	faible		élevée		compacité élevée
propriétés mécaniques	dureté, fragilité	dureté fragilité	déformabilité plasticité	faible résistance	faible résistance, forte compressibilité
T _f	élevée	élevée	faible à élevée	faible	très faible

T : température ; T_f : température de fusion du matériau

1.2.3 Liaison métallique

Les éléments métalliques s'ionisent facilement (1 à 3 électrons sur la couche externe, faiblement liés au noyau), la mise en commun d'un ou de plusieurs électrons dans un nuage « délocalisé », forme la liaison métallique. Les métaux sont donc un assemblage d'ions positifs dans un « gaz d'électrons » qui assure leurs conductivités électrique et thermique élevées, ainsi que l'éclat métallique (interactions entre électrons et photons) et les propriétés mécaniques (plasticité). La liaison métallique « pure » ne se rencontre que pour les métaux normaux (alcalins, alcalino-terreux, Al...) où elle est assez faible. Pour les métaux de transition, les ions sont beaucoup plus rapprochés et l'interaction entre les sous-couches incomplètes crée une composante covalente, qui renforce la liaison parfois de manière considérable. La liaison métallique n'est pas dirigée et conduit à des assemblages compacts, souvent à symétrie élevée.

1.2.4 Liaison hydrogène

Elle vient d'une résonance entre deux positions d'un proton entre deux anions voisins fortement électro-négatifs (O²⁻, F), elle a donc un caractère ionique marqué. On la retrouve dans l'eau, la glace, les sels hydratés, les polymères organiques (acides...) et inorganiques (notamment les liants hydrauliques tels que les ciments).

1.2.5 Liaison de Van der Waals

C'est une liaison faible, qui est due à l'attraction électrostatique entre doublets électrons-noyau des molécules. On la trouve dans les polymères organiques, la cristallisation des gaz rares à très basse température, entre les feuillets silicatés des argiles et entre les feuillets de graphite.

1.3 ETAT AMORPHE, ETAT CRISTALLIN

1.3.1 Etat condensé : ordre à courte distance

On s'intéresse ici à la matière à l'état condensé, c'est-à-dire non gazeux, mais sans distinguer a priori entre l'état solide et l'état liquide. Si l'on trace la probabilité de trouver un atome (ou un ion) en fonction de la distance à une particule (atome, ion) de référence, on trouve des oscillations plus ou moins régulières autour de distances caractéristiques, multiples d'une distance unitaire qui correspond à un type de liaison donné. L'arrangement des atomes à petite échelle n'est donc pas aléatoire : on parle d'ordre à courte distance. A l'état condensé, les atomes (ou ions) sont empilés de la manière la plus compacte possible compte tenu des contraintes de direction des

liaisons (pour les liaisons covalentes), de stœchiométrie, de neutralité électrique (liaisons ioniques), d'encombrement stérique (éléments d'espèces chimiques différentes) et de coordinence (nombre de liaisons par atome). Pour les liaisons iono-covalentes à caractère ionique marqué (halogénures, oxydes, silicates), les règles suivantes (dites de Pauling) s'appliquent généralement, par ordre de priorité décroissante :

- Effet de taille (rayon ionique) : suivant les tailles respectives des cations et des anions, un cation peut être en contact avec 2 à 8 anions voisins (nombre de coordinence)
- Conservation de la neutralité électrique
- Liens entre les polyèdres de coordinence des cations : par un sommet, éventuellement par une arête, très rarement par une face, pour éloigner le plus possible les cations les uns des autres.

1.3.2 Ordre à longue distance

Dans de nombreux matériaux à l'état solide, les atomes sont empilés d'une manière régulière et périodique dans les trois directions de l'espace. On parle alors de cristaux (ou d'état cristallin). L'ensemble des points « équivalents » (distants d'une période du réseau) s'appelle le réseau cristallin. Ce réseau peut posséder des symétries, qui doivent être compatibles avec la condition de périodicité. On trouve des rotations d'ordre n , avec $n = 2, 3, 4$ ou 6 (seules valeurs possibles), combinées ou non à des translations selon l'axe de la rotation ou à des inversions. Selon les symétries existantes, on distingue 32 groupes ponctuels et 14 réseaux dits de Bravais, sur 7 systèmes cristallins (Figure 2). L'absence de symétrie centrale (21 groupes ponctuels sur 32) confère des propriétés particulières à certains matériaux, par polarisation du cristal (exemples : ferroélectricité, piézoélectricité...). La compacité de l'empilement dépend du caractère dirigé ou non des liaisons. La structure cubique diamant, adoptée par le silicium et le germanium par exemple (liaisons covalentes tétraédriques) est peu compacte (volume effectivement occupé inférieur à 50%, avec un modèle de sphères dures). La structure cubique centrée est plus compacte (68%), les structures cubique à faces centrées et hexagonale compacte présentent la compacité maximale (74%).

Les métaux ont une structure compacte ou éventuellement cubique centrée. A titre d'exemple, le fer pur est cubique centré à haute température (entre 1394 et 1538°C), cubique à faces centrées (donc plus compact) entre 912 et 1394°C mais de nouveau cubique centré au-dessous de 912°C pour des raisons de magnétisme (il faut des pressions très élevées pour obtenir la structure compacte, en l'occurrence hexagonale compacte). Pour les oxydes (présents dans les céramiques, les réfractaires mais aussi comme produit d'oxydation des métaux, des carbures...) on caractérise souvent la structure par l'empilement des anions, en « ajoutant » ensuite les cations dans certains interstices (voir ci-dessous) entre les anions, selon leur nombre de coordinence (cf. le livre de Chiang et coll. dans les Références en fin de chapitre).

Eléments importants de caractérisation des matériaux cristallins (voir le Chapitre II sur la cristallographie) :

- Les plans (en fait les familles de plans parallèles), caractérisés par leurs indices (dits de Miller) (hkl) , coefficients de l'équation de la famille de plans ($hx + ky + lz = \text{constante}$) dans un repère constitué de 3 vecteurs non coplanaires du réseau cristallin
- Les directions cristallines repérées par leurs indices de Miller $[uvw]$
- Les familles de plans $\{hkl\}$ (respectivement de directions $\langle uvw \rangle$) équivalentes, moyennant les symétries de la structure cristalline
- Les sites interstitiels (Figure 3) : ce sont des emplacements « entre les atomes du cristal » où peut se loger, moyennant parfois des distorsions importantes, un « petit » atome étranger. On distingue plusieurs types de sites, selon la coordinence de l'atome en question : cubique, tétraédrique, octaédrique. Dans les métaux et alliages, les interstitiels influencent notamment les propriétés mécaniques et électrochimiques ; ce sont des atomes d'éléments légers, tels que H, C, N, O.

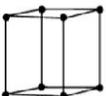
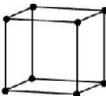
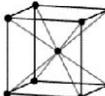
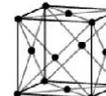
Type de réseau Système cristallin	P (primitif)	C (1 face centrée)	I (centré)	F (toutes faces centrées)
Triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
Monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90$ ou 120°				
Rhomboédrique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$				
Orthorhombique (prisme droit à base rectangulaire) $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Quadratique ou tétragonal (prisme droit à base carrée) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Cubique (cube) $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

Figure 2 : Les 14 réseaux de Bravais des matériaux cristallins. D'après le site Internet : www.unine.ch/Phys/Enseignement/PhysSemi/Cours/sem/node4.html

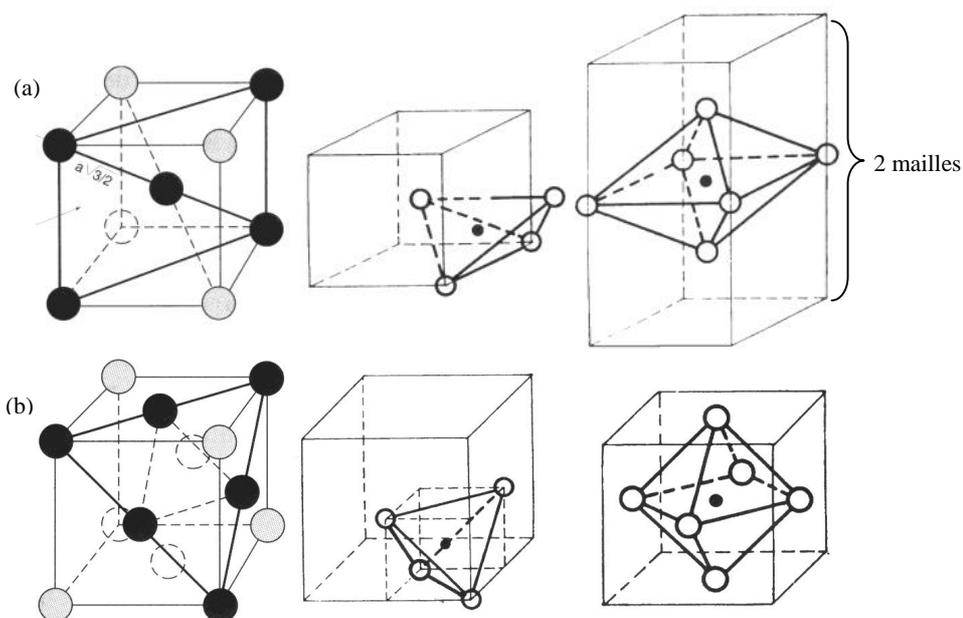


Figure 3 : Structure cubique centrée (a) et cubique à faces centrées (b) avec les sites interstitiels tétraédriques (au milieu) et octaédriques (à droite). D'après J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie, du minéral au matériau, Masson, Paris, 1998, pp. 289-291

Dans les matériaux non cristallins, l'ordre à courte distance est maintenu mais on ne trouve pas d'ordre à longue distance. Prenons l'exemple des verres (au sens commun du terme) illustré sur la Figure 4 : le réseau cristallin de la silice (tétraèdres SiO_4 reliés par un sommet, selon un réseau cristallin) est perturbé par exemple en remplaçant certains des cations Si « formateurs » du réseau par des cations « modificateurs » (Na, Ca, K), qui « ouvrent » le réseau et brisent la périodicité. Les unités sont alors arrangées au hasard en 3D, avec pour conséquence un abaissement de la température de ramollissement et une mise en oeuvre plus facile du verre. Ce mécanisme est utilisé empiriquement depuis la plus haute Antiquité mais n'a été rationalisé que récemment (19^e et 20^e siècles).

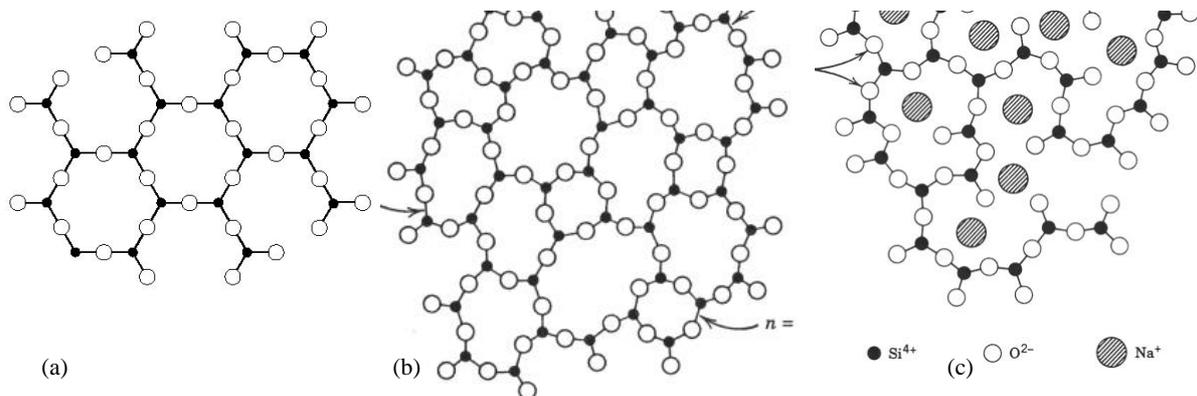


Figure 4 : Structure ordonnée à longue distance de la silice cristalline (a) et rupture de l'ordre à longue distance (mais conservation de l'ordre à courte distance) dans la silice vitreuse (b) et les verres silicatés (c). D'après <http://ecal-admin.mme.tcd.ie/MSEInteractive> et Y-M. Chiang, D.P. Birnie III, W.D. Kingery, Physical Ceramics, John Wiley & Sons, New York, 1997, pp. 83 et 89

1.3.3 Liquide ou verre ?

La transition entre l'état liquide et l'état solide peut se faire de deux manières. Prenons l'exemple du refroidissement d'un liquide. Selon le temps qu'on laisse aux atomes pour s'organiser, le liquide va se solidifier en phases cristallines ou (s'il n'a pas le temps par rapport au temps nécessaire à la cristallisation) va se figer : c'est la transition vitreuse (Figure 5). La solidification est caractérisée par une chaleur latente non nulle et une transition brutale des propriétés telles que le volume molaire ou le coefficient de dilatation thermique. La transition vitreuse se passe sans dégagement de chaleur mais avec un changement de la capacité calorifique. On peut dire que le verre possède la structure du liquide qu'il *était* au moment de la transition vitreuse.

1.4 ASSEMBLAGE DE GRAINS

Il est rare de trouver des matériaux dans lesquels l'orientation cristalline (= du repère principal du cristal) soit constante d'un bout à l'autre de la pièce. Pour des raisons thermodynamiques et cinétiques, les matériaux sont le plus souvent « polycristallins », c'est-à-dire constitués de grains d'orientations différentes, séparés par des interfaces appelées joints de grains. On verra que la taille des grains joue un rôle important dans les propriétés des matériaux. A titre d'exemple, du fait de la forte anisotropie des propriétés optiques du zinc, qui est hexagonal, on voit facilement la structure des grains sur les revêtements de tôles galvanisées (poteaux et barrières, par exemple).

D'une manière générale, les cristaux sont anisotropes : leurs propriétés ne sont pas identiques dans toutes les directions de l'espace. L'orientation cristalline des grains joue donc un rôle important dans les propriétés du matériau final. On s'attache donc à connaître la distribution des orientations cristallines, appelée « texture cristallographique », à l'échelle de l'objet concerné. Ceci est particulièrement utile pour les cristaux de basse symétrie (exemple : Ti, Zn, Mg qui sont hexagonaux).

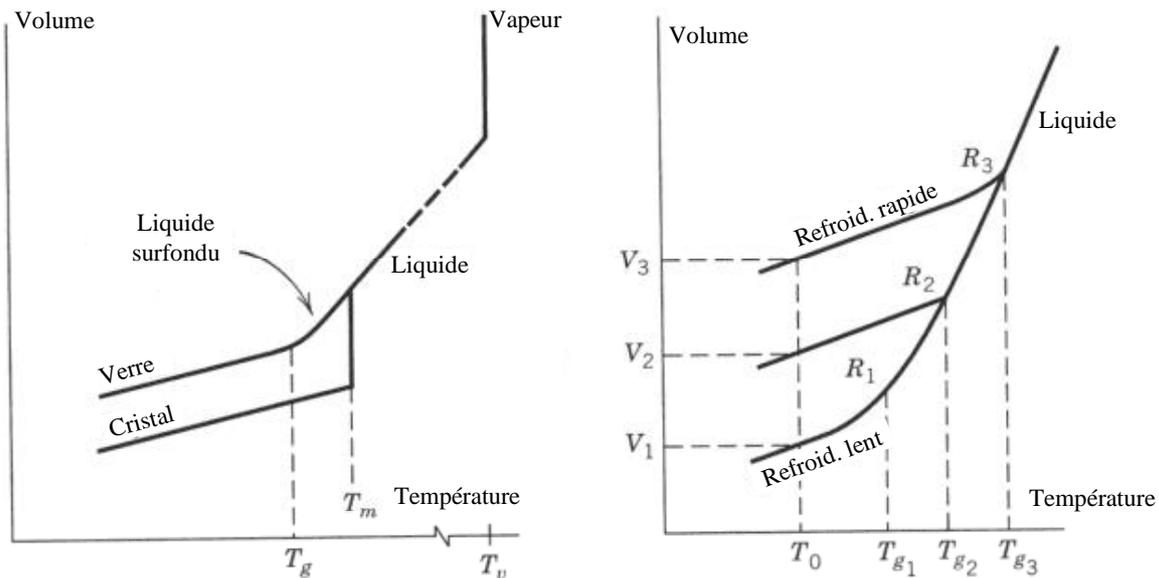


Figure 5 : Transition vitreuse et cristallisation. Contrairement à la cristallisation, la transition vitreuse s'effectue sans changement de volume, mais le verre a le même coefficient de dilatation thermique que le solide. La température de transition vitreuse, T_g , dépend de la vitesse de refroidissement (figure de droite). D'après Y.-M. Chiang, D.P. Birnie III, W.D. Kingery, Physical Ceramics, Wiley, Ney York, 1997, p. 81

1.5 ASSEMBLAGE DE PHASES

En sciences des matériaux, une phase se caractérise par une composition chimique et un arrangement atomique, cristallin (avec une certaine structure) ou non. Un matériau comporte généralement plusieurs phases (désirées ou non), dont l'une au moins, appelée matrice, est percolante. La taille, la morphologie et la répartition spatiale de ces phases gouvernent de nombreuses propriétés d'emploi des matériaux et en particulier la résistance aux sollicitations mécaniques.

L'apparition de nouvelles phases est régie par deux forces thermodynamiques contraires : une force motrice volumique, qui est l'enthalpie libre de transformation par unité de volume et une force résistante, qui est liée à la création de nouvelles interfaces. Nous verrons dans la suite du cours comment l'équilibre entre ces forces peut être obtenu et contrôle la structure de nombreux matériaux.

L'arrangement des phases peut être obtenu « in situ », par une composition chimique et une élaboration appropriées. On peut citer le cas des alliages métalliques renforcés par une phase très dure (superalloys base nickel pour turbomoteurs aéronautiques) ou par des phases très fines (précipitation dans la plupart des alliages d'aluminium, alliages renforcés par une dispersion d'oxydes, câbles pneumatiques en acier à ultra-haute résistance, composites à matrice métallique obtenus par réaction à l'état solide...). Les matériaux « composites » (au sens commun du terme) sont généralement obtenus en mélangeant d'une manière appropriée une matrice peu fragile avec une phase (particules ou fibres) très dure ou très rigide, qui augmente la rigidité globale et et/ou la résistance mécanique. Citons le cas des composites à matrice polymère (époxy, par exemple) renforcés par des fibres de verre, de carbone ou de kevlar, ou encore les alliages de titane renforcés par des fibres de carbure de silicium, destinés à alléger considérablement les moteurs d'avion dans les décennies à venir.

Beaucoup de matériaux sont constitués d'un assemblage de phases cristallines. D'autres comportent une phase cristalline et une phase vitreuse : citons les polymères semi-cristallins mais aussi les porcelaines et les vitrocéramiques. Même les matériaux complètement amorphes peuvent avoir une structure de phases : citons le Pyrex, verre dans lequel une phase borosilicatée garantit une faible dilatation thermique, ainsi que les verres photosensibles qui contiennent de tous petits amas (100 Å) d'éléments métalliques sensibles à la lumière par changement d'état d'oxydation.

Tout comme l'assemblage de grains, l'assemblage de phases peut se faire à une échelle qui va de quelques dizaines de nanomètres jusqu'à des tailles centimétriques. Un exemple est la structure multi-échelle des bétons, constitués de granulats, de sables plus ou moins fins et d'un ciment très fin, sous forme de gel une fois hydraté : les tailles caractéristiques vont de 10 nm à 10 mm en balayant 6 ordres de grandeur !

2 LES DEFAUTS

Les structures cristallines sont en réalité très rarement parfaites. On y trouve une grande variété de défauts qui jouent un rôle fondamental envers les propriétés des matériaux. Ils sont décrits ici sans préjuger, pour le moment, des avantages et inconvénients liés à leur existence. Les défauts sont généralement classés selon le nombre de dimensions de l'espace qui sont concernées. Tous possèdent une énergie propre qui gouverne leur apparition et leur agencement dans le cristal.

2.1 DEFAUTS PONCTUELS (DIMENSION 0)

Ce sont des perturbations du réseau à l'échelle atomique. Parmi les défauts atomiques (Figure 6) on trouve les lacunes (sites vacants sur le réseau), les interstitiels (atomes situés entre les atomes du cristal), les atomes d'une espèce chimique différente en solution de substitution (dans le réseau) ou d'insertion (interstitiels). Parmi les défauts électroniques on trouve les paires électron/trou. Dans les solides ioniques ou iono-covalents, les défauts (y compris les lacunes) peuvent être chargés et on trouve fréquemment des associations de défauts qui préservent la neutralité électrique : défauts de Schottky (lacune + lacune d'anion), défauts de Frenkel (lacune et interstitiel de charges opposées). Parmi les propriétés influencées par les défauts ponctuels on trouve le comportement mécanique à chaud, les propriétés de percolation et de transport (diffusion de matière, de chaleur), ainsi que la conductivité électrique.

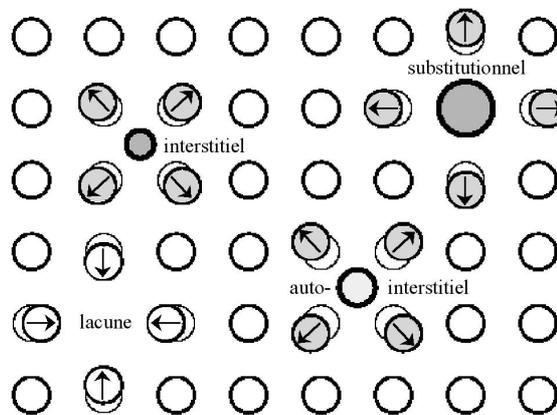


Figure 6 : Défauts ponctuels (lacunes, solutés en insertion et en substitution) et déplacements atomiques associés. D'après www.ocw.mit.edu

2.2 DEFAUTS LINEAIRES (DIMENSION 1)

Ce sont les dislocations, qui représentent des distorsions locales du réseau. On distingue les dislocations « coin » (frontière d'un demi-plan « supplémentaire » de l'espace), les dislocations « vis » et les dislocations mixtes (caractère à la fois coin et vis) (Figure 7a). Les dislocations sont caractérisées localement par deux vecteurs : le vecteur ligne, qui suit localement la ligne de la dislocation et le vecteur de Burgers, qui caractérise le défaut. Pour déterminer le vecteur de Burgers, on trace un circuit fermé dans le cristal contenant la dislocation, et faisant le tour de celle-ci, puis on trace un circuit équivalent (mêmes déplacements unitaires, mais cette fois-ci dans le cristal parfait). Ce nouveau circuit n'est plus fermé et le « défaut de fermeture » est appelé le vecteur de Burgers (Figure 7b). C'est un vecteur du cristal parfait, qui s'exprime par ses indices de Miller. Il est indépendant du circuit choisi et constant le long de la dislocation. Les dislocations assurent en particulier la déformation plastique des matériaux, ce qui explique la grande déformabilité de nombreux métaux, dans lesquelles les dislocations se multiplient et se déplacent beaucoup plus facilement que dans les solides covalents, ioniques ou iono-covalents (liaisons fortes), ainsi que dans les polymères (très faible libre parcours moyen).

2.3 DEFAUTS SURFACIQUES (DIMENSION 2)

Ce sont par exemple les surfaces libres (perturbation du voisinage des atomes de surface qui ont perdu certains de leurs voisins) et les interfaces entre grains ou phases différentes. Elles peuvent être cohérentes, semi-cohérentes (c'est-à-dire cohérentes « presque partout » moyennant un réseau de défauts) ou incohérentes (Figure 8). L'énergie d'interface est faible pour les interfaces cohérentes (distorsion élastique) et très élevée pour les

interfaces incohérentes et les surfaces libres (forte perturbation du voisinage des atomes). Cette énergie d'interface joue un rôle considérable dans la formation et l'évolution de la structure des matériaux.

On trouve aussi les fautes d'empilement, qui sont des perturbations de l'empilement des plans atomiques, et les joints de macles, qui sont des plans de symétrie (généralement denses) entre deux « grains » possédant une désorientation particulière. Quelques valeurs typiques d'énergies d'interface sont données dans le Tableau 2.

L'épaisseur de la zone perturbée étant faible (de l'ordre de quelques distances interatomiques), les interfaces occupent généralement un volume très faible de la matière ; ceci n'est cependant plus le cas dans un matériau possédant une très forte densité d'interfaces, comme les matériaux « nanocristallins » qui peuvent contenir jusqu'à 10 ou 15% en volume de zones « interfaciales », ce qui entraîne une modification importante de leurs propriétés.

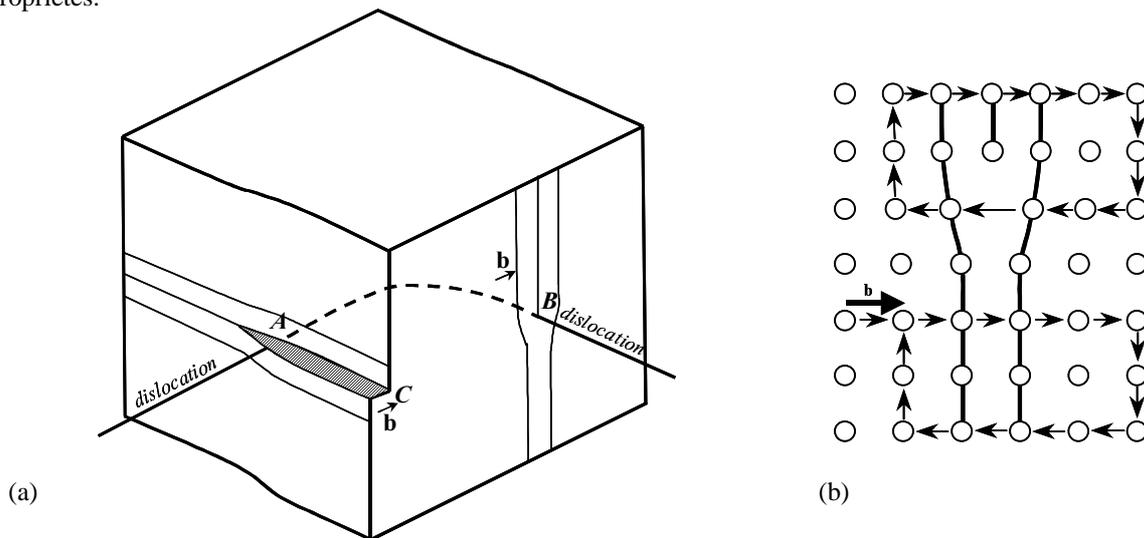


Figure 7 : Dislocations. (a) Ligne de dislocation présentant un caractère coin en B et vis en A-C, d'après www.ecgf.uakron.edu. (b) Circuits de Burgers (en haut, dans le cristal avec la dislocation ; en bas, le même circuit dans le cristal parfait), le défaut de fermeture étant le vecteur de Burgers b . On a surligné certaines rangées cristallographiques afin de mieux visualiser la dislocation

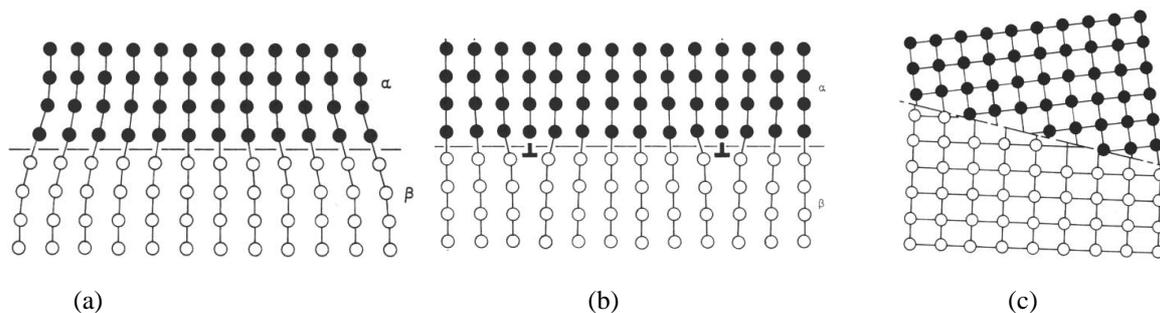


Figure 8 : Interfaces (a) cohérente (remarquer les distorsions élastiques pour accommoder l'écart de paramètre de maille entre les phases α (atomes blancs) et β (atomes noirs)), (b) semi-cohérente (remarquer les dislocations d'accommodation géométrique), (c) incohérente (remarquer la structure très perturbée à l'interface). D'après D.A. Porter et K.E. Easterling, Phase transformations in metals and alloys, Chapman & Hall, London, 1992, pp. 144-147

Citons quelques exemples de matériaux pour l'automobile où les joints de grains jouent un rôle très important : alliages de plomb pour les batteries plomb-acide (réglage de la résistance des joints de grains à la rupture fragile), ainsi que certains thyristors et varistors (propriétés contrôlées par les résistances relatives des grains et des zones proches des joints de grains).

TABLEAU 2 : QUELQUES VALEURS TYPHIQUES D'ENERGIE D'INTERFACE POUR LES METAUX ET ALLIAGES (mJ.m²).

Métal ou alliage	Surfaces libres (T = T _f)	Joints de grains	Joints de macle incohérents	Joints de macle cohérents	Défauts d'empilement
Al	1080 (660°C)	324 (450°C)		100	200
Ag	1136 (961°C)	375 (950°C)	126	8	25
Au	1400 (1063°C)	378 (1000°C)		15	30 à 50
Cu	1710 (1083°C)	615 (925°C)	498	23	40 à 55
acier inox.	2088 (1421°C)	835	209	7 à 19	15
W	2634 (3410°C)	1080 (2000°C)			

T_f : température de fusion du matériau ; « acier inox. » : acier inoxydable de type AISI 304

2.4 DEFAUTS VOLUMIQUES (DIMENSION 3)

Les défauts dits « volumiques » sont essentiellement des cavités, des phases non désirées, des inclusions (morceaux de matière étrangère, provenant de l'élaboration, par exemple particules venant d'un creuset). Ils proviennent notamment de l'élaboration du matériau (frittage des céramiques, métallurgie des poudres ou capillaires de fluide pour les cavités) ou de l'endommagement de celui-ci lors de son utilisation. On trouve aussi des défauts géométriques tels que les « cordes » dans les verres ou l'hétérogénéité de taille des bulles dans les matériaux mousseux.

Chacun de ces défauts a une probabilité d'apparition qui est gouvernée par des considérations thermodynamiques (énergie de formation) et cinétiques ; à titre d'exemple, la fraction volumique de lacunes, qui augmente fortement avec la température à cause du terme d'entropie dans l'enthalpie libre de Gibbs, ne dépasse cependant pas 0.1% même lorsque l'on s'approche de la température de fusion.

Les interactions entre défauts sont fréquentes, souvent connues, parfois utilisées. Citons par exemple le drainage d'atomes de soluté par les dislocations, l'épinglage des joints de grains (au cours de leur migration à haute température) par les précipités, la présence d'un gradient de potentiel électrique près de joints de grains des solides iono-covalents, etc... Un exemple : les régulateurs d'injection électronique à base de TiO₂ non stœchiométrique, appelés sondes lambda. La conductivité électrique (par électrons) de ce matériau dépend de la pression d'oxygène, ce qui permet de régler la stœchiométrie du mélange air-carburant et de décomposer à la fois CO et les oxydes d'azote, limitant ainsi la pollution.

3 LES GRANDES FAMILLES DE MATERIAUX

Le classement entre familles de matériaux repose en grande partie sur le type de liaison entre les atomes. Il faut le considérer comme indicatif, le passage d'une catégorie à l'autre pouvant se faire en fonction de la composition chimique et des conditions de mise en oeuvre (exemple des verres métalliques). Le Tableau 3 donne une indication des principales propriétés des polymères, des céramiques et des alliages métalliques, les composites réalisant généralement une combinaison de ces différentes propriétés, optimisée selon l'emploi du matériau considéré. On trouvera un ensemble de données sur les propriétés principales des grandes familles de matériaux dans le dernier chapitre, qui porte sur la sélection de matériaux.

TABLEAU 3 : QUELQUES PROPRIETES DES GRANDES FAMILLES DE MATERIAUX

Famille de matériaux	Métaux	Polymères et élastomères	Céramiques
Densité	élevée	faible	faible
Rigidité (module d'Young)	élevée	faible	élevée
Coefficient de dilatation thermique	moyen	élevé	faible
Dureté, résistance	élevée	faible à élevée (fibres)	élevée
Ductilité (déformabilité)	élevée (plasticité)	faible à élevée	faible et aléatoire
Conductivité électrique, thermique	élevée	faible (isolants)	électrique : faible thermique : élevée
Résistance à l'environnement (corrosion)	faible en général	élevée	élevée
Température maximale d'utilisation	élevée	faible (< 200°C)	très élevée
Mise en forme	facile (déformation)	très facile (moulage)	difficile (frittage)

4 CONCLUSIONS

Le monde des matériaux ne cesse d'évoluer et de se diversifier, depuis les quelques matériaux naturels utilisés à l'âge de pierre, jusqu'aux dizaines de milliers de matériaux disponibles aujourd'hui sur un marché hautement concurrentiel et sans cesse en mutation. A titre d'exemple, la moitié des aciers que nous utiliserons dans cinq ans n'existe pas encore, les « matériaux nouveaux » d'aujourd'hui (nanotubes de carbone, quasi-cristaux...) seront peut-être les grands gagnants de demain... Tout ceci nécessite un développement continu des connaissances à la fois sur la structure des matériaux, sur le moyen de l'obtenir d'une manière fiable, robuste et rentable, et sur les relations entre cette structure et les propriétés d'emploi.

La suite de l'ouvrage suivra cette logique, en passant par l'élaboration (obtention de la composition chimique), la mise en œuvre (obtention de la structure du matériau et de la géométrie finale de l'objet), les propriétés d'emploi (mécaniques ou non) et la durabilité (durée de vie). Une synthèse sera finalement proposée avec un guide de choix des matériaux par l'ingénieur.

REFERENCES ET LECTURES COMPLEMENTAIRES

M.F. Ashby, *Choix des matériaux en conception mécanique*, Dunod, Paris (2000), 482 p

Y.-M. Chiang, D.P. Birnie III, W.D. Kingery, *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, New York (1997), 522 p

G.E. Dieter, Jr., *Mechanical Metallurgy*, Mc Graw-Hill, New York (1961), 615 p

J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie, du minerai au matériau*, Masson, Paris (1998), 1107 p

Cours de cristallographie géométrique et de radiocristallographie, Direction des Etudes, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris