### Cours numéro 7 : Microstructures

#### **Introduction**

Dans le premier chapitre ont été présentés les différents éléments et défauts de la structure interne des matériaux. Dans ce chapitre et le chapitre suivant, nous allons décrire l'agencement entre ces différents éléments et en expliciter l'origine thermodynamique et cinétique. Dans la plupart des matériaux, on distingue la macrostructure, qui est la structure interne à une échelle comparable à celle de la pièce (typiquement centimétrique ou millimétrique), et la microstructure, beaucoup plus fine (typiquement entre 10 nm et 100  $\mu$ m). Le présent chapitre est dédié aux matériaux inorganiques, tandis que les spécificités de la microstructure des polymères seront abordées dans le chapitre suivant. On verra dans la suite du cours le rôle capital de la microstructure sur les propriétés des matériaux.

Le chapitre commence par une présentation systématique des microstructures et de leurs échelles caractéristiques, du point de vue de l'ingénieur qui examine un nouveau matériau ou bien qui doit concevoir un nouveau matériau en vue d'une application particulière : augmentation de telle ou telle performance, remplacement d'un matériau contenant des éléments désormais « interdits » pour des questions d'environnement, tels que le plomb dans les balles de fusil de chasse et les amalgames dentaires, etc... . On donnera ensuite un aperçu des méthodes de caractérisation physico-chimique à la disposition de l'ingénieur, qui sont de plus en plus nombreuses et variées, avec quelques indications pour guider le choix de telle ou telle d'entre elles. Le chapitre est clos par la présentation, par quelques exemples, des avancées que les ingénieurs ont pu faire grâce à une optimisation et une maîtrise des microstructures.

#### 1. Eléments de la microstructure et échelles d'observation

On suit la même logique que celle du chapitre d'introduction, à savoir « de l'atome à la pièce macroscopique ».

# 1.1. Solution solide

Son caractère cristallin ou amorphe, qui conditionne notamment les propriétés optiques et mécaniques. Exemple : les verres métalliques sont obtenus par trempe ultra-rapide de rubans très fins d'alliages dont la composition chimique conduit à une cristallisation relativement « lente » : atomes de tailles très différentes (au moins 12% d'écart) et enthalpies de mélange négatives, par exemple, tels que les systèmes Zr-Al-(Cu,Ni) ou Ca-Mg-Cu. Les matériaux amorphes sont généralement isotropes et fragiles. Le taux de phase cristalline peut se mesurer par des méthodes de diffraction de rayonnements photoniques (généralement rayons X), neutroniques ou électroniques.

Le cas échéant, sa structure cristalline et les symétries correspondantes : une structure à basse symétrie donne généralement une forte anisotropie des propriétés et une déformation plastique difficile, même pour les métaux, donc un risque de rupture fragile (cas du zinc, hexagonal). On rappelle l'intérêt des structures quadratiques sans centre de symétrie pour les propriétés ferroélectriques ou piézoélectriques (pérovskites telles que le titanate de baryum BaTiO<sub>3</sub> utilisées comme capteurs et activateurs haute fréquence et envisagés comme électrolytes solides et membranes pour les piles à combustible).

Son caractère ordonné ou non : il provient du terme d'enthalpie de mélange : si celle-ci est fortement négative l'alliage formera une solution solide ordonnée, les atomes tendant à s'entourer d'atomes de l'autre espèce chimique. Les composés intermétalliques sont généralement ordonnés à basse température (cas notamment des alliages Ti-Al-Nb, développés pour les moteurs d'avion pour remplacer les superalliages beaucoup plus lourds à propriétés équivalentes). Ils sont également durs et fragiles car les dislocations, pour se déplacer, doivent respecter les voisinages en termes d'espèces chimiques. A haute température, le terme d'entropie l'emporte et la plupart des solutions solides sont désordonnées. Ses défauts, notamment la concentration en lacunes, qui varie avec la température et les conditions de sollicitation (notamment de déformation et de corrosion). Les lacunes, en favorisant l'auto-diffusion, gouvernent les propriétés mécaniques à haute température (cf. TD 18 sur le fluage).

Les atomes de soluté peuvent jouer un rôle important sur les propriétés électriques (résistivité des métaux, dopage des semi-conducteurs...), magnétiques (cas des pièces de monnaie, des ferrites  $M^{2+}Fe_2O_4$  pour le stockage magnétique de données), mécaniques (interactions avec les dislocations : dureté, localisation de la déformation, voir cours 19) ou la résistance à la corrosion (cas des aciers inoxydables qui doivent contenir au moins 10% de chrome pour former une couche protectrice face à la corrosion atmosphérique). La composition chimique moyenne de la solution solide est généralement déterminée par diverses techniques de spectrométrie (voir par exemple la fiche M260 des Techniques de l'Ingénieur pour les métaux et alliages). La sonde atomique à temps de vol permet d'obtenir la structure en trois dimensions de très petits échantillons de matière à l'échelle atomique (Figure 1).

# **1.2. Arrangement des phases**

La nature et la répartition des phases gouvernent la plupart des propriétés des matériaux (cf. Cours 19 sur le durcissement, par exemple). Plusieurs paramètres entrent en ligne de compte, notamment la distribution de taille et la répartition spatiale des phases, qui sont généralement évaluées d'une manière quantitative par analyse d'image. Les techniques de morphologie mathématique permettent de représenter la dispersion statistique de ces données, qui à leur tour gouverne la dispersion statistique de propriétés telles que la résistance à la rupture fragile ou les propriétés de percolation (dans le matériau ou dans une phase particulière). L'accès au rayonnement X (y compris synchrotron) permet d'obtenir, par tomographie, la structure en trois dimensions d'un échantillon de matière (Figure 2).

La taille des différentes phases peut varier depuis les plus fines (quelques nanomètres) aux plus grossières (mm, voire cm). De nombreux matériaux multiphasés contiennent des phases d'une taille typique de l'ordre de un à quelques micromètres. Parmi les matériaux à structure fine (Figure 3) on peut citer :

- certains verres (phases de 30 à 1000 Å plus ou moins interconnectées, responsables de l'opalescence ou de l'opacité de certains verres) ;
- les précipités durcissants dans les alliages d'aluminium (taille : quelques nm à quelques  $\mu$ m), sans lesquels les ailes d'avion « pendraient » vers le sol ;
- les phases cristallines des vitrocéramiques, formées dans la matrice de verre (taille 1000 Å) ;
- les C-S-H (silicates de calcium hydratés), élément de base de la structure des ciments (amas fibreux, micrométriques, de particules nanométriques) ; le béton est d'ailleurs un excellent exemple de matériau multi-échelles (Figure 4)

La plupart des alliages métalliques sont multiphasés, avec parfois plusieurs phases majoritaires en proportions comparables (certains aciers, alliages de titane, superalliages base nickel ou cobalt...). La phase majoritaire n'est pas nécessairement la matrice : dans les vitrocéramiques, les grains cristallins sont dispersés dans une matrice vitreuse minoritaire. De même, les précipités durcissants des superalliages monocristallins à base de nickel représentent jusqu'à 70% du volume du matériau (Figure 3c).

# **1.3. Taille des grains**

On parle de plus en plus de « nanomatériaux », ce qui montre à quel point nombre de propriétés dépendent de la taille des grains ou des phases. Parmi les matériaux à grains fins, on trouve les aciers de nouvelle génération pour l'automobile ou les boîtes boisson (la paroi d'une cannette de soda, de 100  $\mu$ m d'épaisseur, contenant un liquide sous pression est un objet de haute technologie !). On trouve aussi les vitrocéramiques et certaines céramiques à hautes performances (alumine...). Un grain fin renforce les propriétés mécaniques de dureté, de ductilité et de résistance à la fatigue. Il conduit également à des champs magnétiques ou électriques coercitifs élevés car les joints de grains bloquent

le mouvement des parois de domaines. A haute température, les joints de grains étant des courtscircuits de diffusion, on cherche généralement, au contraire, à obtenir de gros grains.

Lorsque la taille de grains devient inférieure à quelques dizaines de nanomètres, la fraction volumique de la zone proche des interfaces n'est plus négligeable, or les propriétés de ces zones sont pour le moment assez mal connues. Il en résulte des propriétés surprenantes telles qu'une certaine ductilité des céramiques. Les propriétés de surface sont également modifiées (vitrages hydrophobes, anti-réfléchissants ou autonettoyants...)

# 1.4. Porosité

Un grand nombre de matériaux sont poreux à des degrés divers (Figure 5), en particulier lorsqu'ils sont fabriqués à partir de poudres. Quelques exemples :

- porosité ultra-fine des zéolites qui les destine au filtrage moléculaire
- porosité multi-échelle des bétons (dans le gel de ciment et entre les différents constituants)
- porosité des briques, qui leur permettent de résister aux gradients thermiques et aux contraintes induites par le mortier (« déformabilité »)
- métallurgie des poudres, céramiques à haute résistance : la porosité résiduelle limite les propriétés mécaniques et on cherche à la réduire (frittage à haute température, vitrocéramiques...)
- mousses : d'aluminium (absorption de chocs), de nickel (pour batteries de téléphones mobiles), de polyuréthane...

La porosité peut être ouverte (sur le milieu extérieur) ou fermée. On la caractérise généralement par sa fraction volumique (ou par la densité du matériau poreux), son caractère ouvert ou fermé et la distribution de taille des pores La porosité ouverte contrôle notamment les propriétés d'accrochage des revêtements sur la surface du matériau.

# 2. Moyens de caractérisation pour l'ingénieur

Les techniques de caractérisation sont de plus en plus variées. D'autre part les moyens de calcul permettent d'exploiter les données d'une manière de plus en plus poussée (déconvolution de pics en spectrométrie, reconstruction d'images en 3D...). On a regroupé dans le Tableau 1 un certain nombre de techniques de caractérisation morphologique « multi-échelles » des matériaux courants. Le Tableau 2 fait de même pour les techniques d'analyse chimique.

Comment faire le « bon » choix parmi les nombreuses possibilités ? Quelques critères donnent des éléments utiles, comme par exemple :

- le caractère direct ou indirect de la méthode
- la méthode est-elle destructive ou préserve-t-elle la pièce à analyser ?
- coût, disponibilité, délai des analyses
- les résultats sont-ils quantitatifs et quels sont les moyens d'étalonnage ?
- résolution spatiale, profondeur et quantité de matière analysée (représentativité des résultats) ?
- obtient-on une valeur moyenne ou une répartition statistique ?

Quelques critères de choix sont regroupés dans les Tableaux 3 et 4.

# Tableau 1 : Quelques méthodes de caractérisation morphologique des matériaux (tiré de la fiche M260 des Techniques de l'Ingénieur)

Máthada	Sides	Dringing	Particules	Particules	Système	Dátastaur	Volume	analysé	Consibilità	Informations fournies
Methode	Sigles	Principe	incidentes	émises	minateur	Detecteur	Surface	Profondeur	Sensionne	
Microscopie optique	OM	Formation d'une image optique	Photons	Photons	Lentilles	— Œil — Dispositif photographique — Dispositif pour numérisation	À partir de 0,2 μm	# <b>0</b>		Textures Structures
Microscopie électronique à balayage	MEB SEM	Reconstitution point par point d'une image en niveaux de gris modulés par l'intensité du rayonnement émis	Électrons	<ul> <li>Électrons secondaires</li> <li>Électrons rétrodiffusés</li> <li>Cathodo- luminescence</li> </ul>		Scintillateur Diode 4 quadrants Œil, spectromètre	0,1 á 1 µm 0,1 á 1 µm	1 à 2 nm (métaux) 0,1 à qq µm		{ Textures Structures Topographie N <sup>o</sup> atomique
Microscopie électronique en transmission	MET TEM STEM	Formation d'une image d'un échantillon mince par les électrons transmis	Électrons	Électrons	Optique électro- nique	<ul> <li>Écran</li> <li>fluorescent</li> <li>Photographie</li> <li>Dispositif</li> <li>pour numérisation</li> </ul>	≈ Inm	qq µm		Textures Structures
Microscopie acoustique par balayage électronique	SEAM	Analyse d'ondes acoustiques générées par un faisceau électronique pulsé	Électrons	Ondes acoustiques		Cristal piézoélectrique	0,1 â qq µm	0,1 à 10 µm		Textures Structures
Micro- tomographie X	XRM	Formation d'une image par irradiation d'un corps par une micro- source de rayons	Photons X	Photons X		<ul> <li>Dispositif</li> <li>photographique</li> <li>Dispositif</li> <li>pour numérisation</li> </ul>				Textures

# Tableau 2 : Quelques méthodes de caractérisation chimique des matériaux

Technique	Sigles	Eléme nt le + léger analys able	Résolution spatiale	Profondeur analysée et érosion possible (E) (à étalonner)	Seuil de détection (pondéral) ou sensibilité (ML : monocouche atomique)	Remarques
Spectrométrie des rayons X : dispersion	EDS	Na voire B	μm	μm	%	sous vide ; EDS également disponible sur
d'énergie (EDS) ou de longueur d'onde (WDS)	WDS	В	μm	μm	1-100 ppm	microscopes électroniques à balayage
Spectrométrie de masse d'ions secondaires	SIMS	Н	< 100 nm	< 100 nm (E)	< 1ppm < 0,1 ML	structure en 3D
Spectroscopie à décharge luminescente	GDOS ou SDL	Н	≈ 4 mm	nm (E)	1-1000 ppm qq. ML	sous vide primaire rapide et simple érosion continue
Spectroscopie Auger	AES	Li	< 20 nm	nm (E)	% < 0,1 ML	sous vide poussé conducteurs seulement
Spectroscopie de photoélectrons X	XPS ESCA	Li	< 50 nm	(E)	% < 0,01ML	sous vide poussé états de liaison
Spectroscopie par perte d'énergie des électrons	EELS	Li	nm	nm	%	environnement atomique, état chimique ; au MET

# Tableau 3 : Quelques critères de choix d'une méthode de caractérisation morphologique

Critère de sélection	Remarques						
Caractère destructif de la méthode	Demander au client						
Repérage de la zone analysée possible ?	Utile pour « croiser » plusieurs techniques sur la même zone						
Coût, délais, durée de l'analyse, disponibilité	Se reporter au cahier des charges de l'expertise						
Représentativité statistique des résultats ?	Plus la zone analysée est petite, plus il faut analyser un grand						
	nombre de zones : compromis à trouver						
Taille de la zone à observer ?	On ne met pas un mammouth dans un microscope, même pour en observer un petit morceau						
Résolution spatiale latérale	Grande gamme possible :						
-	• 10 μm – 1 cm : microscopie optique						
	• 0,1 à 1 µm : microscopie électronique à balayage						
	(MEB)						
	<ul> <li>&lt; 0,1 μm : microscopie électronique en transmission (MET)</li> </ul>						
	• atomique : microscopies à champ proche (AFM : force atomique ; STM : à effet tunnel), sonde atomique (APFIM)						
Profondeur de la zone analysée	De l'analyse de surface à l'imagerie 3D :						
	• 0 en microscopie optique						
	• nm : spectroscopie de perte d'énergie des électrons						
	(EELS), microscopie Auger à balayage (SAM)						
	• μm : MEB						
	<ul> <li>&gt;mm : microscopie acoustique, tomographie X, méthodes non destructives (courants de Foucault, ultra-sons)</li> </ul>						

# Tableau 4 : Quelques critères de choix d'une méthode de caractérisation chimique

Caractère destructif de la méthode	Demander au client
Repérage de la zone analysée possible ?	Utile pour « croiser » plusieurs techniques sur la même
	zone
Coût, délais, durée de l'analyse, disponibilité	Se reporter au cahier des charges de l'expertise
Analyse en surface ou analyse en volume ?	surface sans érosion: AES, XPS, UPS
	surface avec érosion: GDOS, SIMS, AES, XPS
	volume :
	~ nm: EELS, nanodiffraction
	~ μm: EDS, WDS
	~ mm: XRD (diffraction des rayons X)
	~ cm: diffraction des neutrons
Nature des éléments analysés	Numéros atomiques (certaines méthodes ne détectent pas
	bien les éléments légers), contraste de numéro atomique,
	superposition possible de raies
Les résultats sont-ils quantitatifs ?	Certaines méthodes sont quantitatives (spectrométrie des
	rayons X, analyse des réactions nucléaires), pour d'autres
	la quantification est plus difficile (SIMS, AES, SDL).
	Erosion : étalonner la vitesse d'érosion du matériau
Méthodes quantitatives : emploie-t-on des étalons ?	Analyse plus longue mais résultats plus fiables
	Disponibilité des étalons ?
Sensibilité de la méthode (seuil de détection)	1 %: EDS, AES, XPS, EELS
	1 à 100 ppm: WDS, NRA (sonde nucléaire)
	< 1ppm: SIMS
Résolution spatiale latérale de l'analyse	EDS : µm au MEB, quelques nm au STEM
Profondeur de la zone analysée	EDS : 1 $\mu$ m, Auger = quelques couches atomiques
	dépend éventuellement du numéro atomique

# 3. Quelques exemples d'« ingénierie des microstructures »

# 3.1. Aciers pour l'industrie automobile

L'industrie automobile est un gros consommateur d'acier : 19,7 millions de tonnes dans l'Europe des 12 en 1995, soit 17,7% de l'acier consommé, dont 3,5 millions de tonnes en France.

Cahier des charges de ces matériaux :

- résistance la plus élevée possible (allègement du véhicule)
- emboutissabilité : bonne capacité de durcissement au cours de la déformation, sans localisation de celle-ci (en particulier dans l'épaisseur) ; maîtrise de l'anisotropie, en particulier par la texture cristallographique ; réduction de la teneur en inclusions (particules incorporées involontairement lors de la mise en œuvre)
- ductilité suffisante même après emboutissage
- soudabilité avec les procédés actuellement utilisés : prohiber les hautes teneurs en carbone et en éléments d'alliage qui fragiliseraient le matériau au voisinage des soudures
- coût faible (marché très concurrentiel) : éviter les éléments chimiques chers (Ni, Cr, Mo...) et les traitements thermiques complexes
- tenue à la corrosion : bon accrochage de la couche de zinc (galvanisation), ce qui requiert une haute pureté et limite l'utilisation de certains éléments (Si)

Depuis des décennies, on a recours à de l'acier pour la « caisse en blanc » mais des polymères et des alliages d'aluminium sont récemment apparus sur certaines pièces, malgré les problèmes d'assemblage (matériaux non soudables). Face à cette concurrence, les aciers ont profondément évolué. On trouve maintenant sur le marché une gamme très diversifiée, proposant pour chaque pièce, selon sa géométrie et ses fonctions dans la caisse en blanc, le compromis adapté entre résistance mécanique et formabilité.

Dans les aciers à haute formabilité, on demande à ce que le matériau se déforme uniformément, tandis que la quasi-absence d'éléments d'alliage garantit les autres propriétés demandées, au détriment toutefois de la résistance mécanique (inutile de casser les presses d'emboutissage !) ; les éléments interstitiels (C, N) sont piégés dans des précipités non durcissants (ajout de Ti, Nb) afin d'éviter la localisation de la déformation lors de l'emboutissage, qui laisserait des défauts visibles après peinture. Dans l'état actuel de la pratique industrielle, on aboutit ainsi à la microstructure suivante (Figure 6) :

- matériau monophasé, ferritique (cubique centré), comme le fer pur à la température ambiante
- piégeage des interstitiels (éviter la localisation de la déformation) : très bas taux de carbone et d'azote, piégés par un ajout de titane et/ou de niobium, ce qui suppose, lors de l'élaboration, de savoir produire des aciers à très bas carbone à de faibles coûts
- grain fin si l'on demande une bonne résistance : formation de carbonitrures de Nb, V, Ti pour limiter la taille des grains, contrôle de la transformation de phase (austénite-ferrite) après laminage à chaud
- maîtrise de l'anisotropie par la texture de recristallisation après recuit : favoriser les orientations des grains dont un plan {111} est parallèle au plan de la tôle

Les tailles de grains de plus en plus fines et la complexité des mécanismes de recristallisation imposent l'utilisation de méthodes de caractérisation de moins en moins traditionnelles : microscopie à balayage avec diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD), microscopie électronique en transmission...

Pour les pièces de sécurité (comme les renforts de portières) la résistance mécanique et la ductilité sont privilégiées grâce à des microstructures multiphasées très fines : ferrite-martensite (dual-phase), voire rétention d'austénite qui se transformera en martensite au cours de la déformation, consommant ainsi de l'énergie et assurant une bonne ductilité (aciers TRIP). L'ajout d'éléments d'alliage (Mn, Cr, Mo,

voire Si dans la plupart des aciers TRIP) limite cependant la soudabilité, voire la tenue à la corrosion (emploi impératif d'autres méthodes de revêtement que la galvanisation) (Tableau 5)

 Tableau 5 : quelques compositions chimiques pondérales typiques d'aciers emboutissables pour

 l'industrie automobile
 (en %)

Famille d'aciers	С	N	Mn	Si	Al	Ti	Nb	Р	Cr	Mo	Fe
IF haute	0,003	0,003	0,35	-	0,03	0,02	0,035	0,05			le
résistance											reste
Dual-phase	0,06-	0-0,01	1,2-	0,4-				0-	0-	0-	le
	0,12		2,1	1,4				0,06	0,12	0,35	reste
TRIP	0,2		1,7	1,7	0,04	0,003			0,03	0,01	le
											reste

#### 3.2. Superalliages pour aubes de turbines

Cahier des charges de ces matériaux : résistance à haute température aux sollicitations mécaniques (force centrifuge) et chimiques (oxydation, corrosion par les gaz de combustion du moteur), ceci à plus ou moins long terme selon le type de turbine (génération d'électricité, aéronautique civile ou militaire). Une élévation de 10°C de la température d'entrée des gaz permet par exemple de gagner un point en rendement thermodynamique du système.

Les céramiques étant pour le moment trop fragiles, on utilise des alliages métalliques. La tenue à la corrosion est assurée par un ajout de chrome. Tous les moyens sont bons pour renforcer la tenue mécanique :

- durcissement de la solution solide par des éléments tels que Cr, Co, Mo et maintien d'une structure cubique à faces centrées dans laquelle la diffusion est lente (structure compacte)
- précipitation durcissante :  $\gamma'$  (intermétallique ordonné Ni<sub>3</sub>(Al,Ti)) et/ou  $\gamma''$  (intermétallique ordonné Ni<sub>3</sub>Nb) plus ou moins fins selon l'application visée
- réduction des joints de grains qui nuisent à la résistance à chaud : suppression des joints perpendiculaires à la force centrifuge (solidification dirigée), voire suppression de tous les joints (aubes monocristallines composées d'un seul grain), ce qui suppose une mise en forme par fonderie (éviter alors les ségrégations et la porosité)
- réduction de la température par rapport à la température d'entrée des gaz : multiperforation, revêtement par une barrière thermique céramique multicouche (pour optimiser l'accrochage avec le métal et la stabilité chimique à long terme)

Grâce à une maîtrise sans cesse croissante de la métallurgie de ces alliages les progrès ont été spectaculaires (Figure 7). Le Tableau 6 donne la composition chimique de deux superalliages typiques : l'alliage 718 est maintenant utilisé pour les disques de turbines. L'AM1 (Figure 3c), développé en France (en partie par l'ENSMP) est destiné aux applications militaires (Rafale...) en raison de son coût élevé (20000 euros par aube avant revêtement...).

Alliage	Ni	Cr	Fe	Co	Mo	W	Та	Nb	Ti	Al	C	Mn	Si	В	Cu
718	50-55	17-21	base	1,0	2,8-	-	-	4,75-	0,65-	0,2-	0,08	0,35	0,35	0,006	0,3
					3,3			5,5	1,15	0,8					
AM1	base	7-8	0,2	6-7	1,8-	5-6	7,5-	-	1-1,4	5,1-	-	-	-	-	-
					2,2		8,5			5,5					

Tableau 6 · Com	position chimiq	le pondérale	typique de	auelaues su	peralliages ba	<mark>se nickel</mark> (%`
Tableau 0. Com	position chilling		typique de	querques su	peramages ba	SC MCKCI (70)

# 3.3. Vitrocéramiques résistantes au choc thermique

Cahier des charges de ces matériaux :

- ils sont destinés au marché de grande diffusion donc ne doivent pas être chers ni en matière première ni en mise en forme ;
- matériaux les plus résistants possible au choc thermique (casserole chaude sur plaque froide ou l'inverse) : le coefficient de dilatation thermique doit être le plus faible possible en valeur absolue ;
- réglage facile des propriétés par la composition chimique et le traitement thermique
- excellente résistance à la corrosion

Le choix s'est porté sur les vitrocéramiques (Figure 8), pour lesquelles la mise en forme est facile (à l'état de verre fondu) et les propriétés sont réglées par la composition chimique et une cristallisation contrôlée qui peut atteindre 95 à 98% du matériau. Le passage par l'état de verre assure en outre une porosité nulle donc une bonne résistance mécanique. La fabrication comporte les étapes suivantes :

- fusion du verre et ajout des agents de germination ( $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $ZrO_2$ )
- mise en forme par coulée et refroidissement jusqu'à la température ambiante
- premier palier de revenu : réchauffage lent (pour éviter les chocs thermiques) et germination, en quelques heures, de cristaux nanométriques sur les agents de germination ; on utilise une température relativement basse pour obtenir une force motrice thermodynamique élevée et une grande densité de germes (un tous les 20 à 100 nm)
- second palier de revenu : on fait croître les phases cristallines majeures à haute température (le plus vite possible, compte tenu de la stabilité des phases et des contraintes thermiques)

Les microstructures obtenues, à grains très fins (0,02 à 1 µm contre 10 à 20 µm pour les céramiques traditionnelles), ne comportent pas de porosité. On utilise notamment le système  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  pour lequel les phases cristallines dominantes sont l'encryptite  $\beta$  ( $Li_2O-Al_2O_3-2SiO_2$ ), à coefficient de dilatation thermique faiblement négatif, et le spodumène  $\beta$  ( $Li_2O-Al_2O_3-4SiO_2$ ), à coefficient de dilatation thermique faiblement positif.

D'autres applications des vitrocéramiques : matériaux usinables (comportant un réseau serré de micas), résistance mécanique, isolation électrique...

# **Références et lectures complémentaires**

- 1. M. Moncel, « Méthodes physiques d'analyse en métallurgie », *Techniques de l'Ingénieur*, traité Matériaux métalliques, vol. MB, fiche M260 (1991).
- 2. Y.M. Chiang, D. Birnie III, W.D. Kingery, *Physical Ceramics*, John Wiley and Sons, New York, 1997, chapitre 5, pages 351-466.
- 3. M.F. Ashby, D.R.H. Jones, *Matériaux 2. Microstructure et mise en œuvre*, Dunod, Paris, 1991, chapitres 2 (métaux), 16 (céramiques), 20 (ciments et béton), 22 (polymères) (traduit de l'anglais par Y. Bréchet, J. Courbon et M. Dupeux).



Figure 1 : Analyse par sonde atomique en trois dimensions (a) d'une atmosphère de bore ségrégée autour d'une dislocation de vecteur de Bürgers <100> dans un alliage FeAl intermétallique et (b) de précipités  $\eta$ ' dans un alliage Al-Zn-Mg. Sources : (a) D. Blavette et coll., *NATO Advanced Study Institute 2002*, Fréjus, France, septembre 2002; (b) A. Deschamps et coll., *Philosophical Magazine* A81 (2001), p. 2397.



Figure 2 : Images 3D obtenues par tomographie des rayons X. (a) béton (arête du cube : 108 mm ; granulats en blanc, ciment et sable en noir) ; (b) mousse d'aluminium pour absorbeurs de chocs dans l'automobile (arête du cube : 400 µm). Sources (a) E. Garboczi et coll., *An electronic monograph: Modeling and measuring the structure and properties of cement-based materials*, National Institute for Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA, http://ciks.cbt.nist.gov/~garbocz/ ; (b) J.S. Blazy, collaboration Centre des Matériaux-Cemef-KU Leuven.



Figure 3 : Quelques exemples de microstructures fines observées par microscopie électronique en transmission (a et b) ou à balayage (c). (a) Alliage Al-4% Cu durci par précipitation de fines plaquettes Al<sub>2</sub>Cu après 48h à 215°C ; (b) verre biphasé ; (c) superalliage monocristallin base nickel pour aubes de turbines. Sources : (a) F. Barlat, J. Liu, *Materials Science and Engineering* A257 (1998) pp. 47-61 ; (b) Y.M. Chiang, W.D. Kingery, *Journal of the American Ceramics Society* 66 (1983) pp. C171-C172 ; (c) F. Gallerneau, *thèse de doctorat*, ENSMP 1995.



Figure 4 : Structure multiéchelles d'un béton. (a) granulats millimétriques dans la matrice de mortier (microscopie électronique à balayage) ; (b) mortier : mélange de ciment et de sable (microscopie optique) ; (c) microstructure de la pâte cimentée (ciment Portland) au microscope électronique à balayage, après prise : plaquettes de Ca(OH)<sub>2</sub>, gel de CSH ((CaO)<sub>3</sub> – (SiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>) et ettringite ((CaO)<sub>6</sub> – (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – (SO3)<sub>3</sub>– (H<sub>2</sub>O)<sub>32</sub>). La surface libre du gel CSH est de l'ordre de 700 m<sup>2</sup> par gramme. Sources : (a) J.M. Aubray, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2003) p. 162 ; (b) photo Centre des Matériaux ; (c) P.E. Stutzmann, *Scanning electron microscopy in concrete petrography*, National Institute of Standards and Technology, USA, *http://www.nist.gov* 



Figure 5 : Exemples de matériaux poreux : (a) mousse de nickel à porosité ouverte, pour batteries de téléphones mobiles (microscopie électronique à balayage) ; (b) brique réfractaire chromite-magnésie pour fours industriels (microscopie optique). Sources : (a) X. Badiche, S. Forest et coll., *Materials Science and Engineering* A289 (2000) p. 277 ; (b) J.A. Malarría, R. Tinivella, *Journal of the American Ceramics Society* 80 (1997) p. 2263.



Figure 6 : Aciers pour pièces automobiles : (a) compromis déformabilité / résistance mécanique ; (b) microstructure d'un acier TRIP : matrice ferritique et particules de bainite (en gris) et d'austénite (en blanc) (microscopie optique). Sources : (a) d'après O. Akisue, M. Usuda, *Nippon Steel Technical Report* 57 (avril 1993), p. 11 ; (b) cliché M. Radu, Centre des Matériaux.



Figure 7 : Superalliages pour aubes de turbines : (a) évolution de la température de service des superalliages et (b) évolution de la microstructure. Sources : (a) d'après S. Alperine, S. Poutonnet, *Journée scientifique Barrières thermiques* de l'ONERA, janvier 2001, *www.onera.fr/congres/jso2001bt/pdfs/alperine.pdf* ; (b) d'après C.T. Sims, N.F. Stoloff, W.C. Hagel, Superalloys II, John Wiley and Sons, New York, 1987, p. 12.



Figure 8 : Contrôle de la mise en forme et de la microstructure des vitrocéramiques : (a) traitement thermique typique d'une vitrocéramique  $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ ; (b) microstructure après 2 min à 975°C puis 2 h à 775°C (microscopie électronique en transmission). Source : Y.M. Chiang, D. Birnie III, W.D. Kingery, *Physical Ceramics*, John Wiley and Sons, New York, 1997, pp. 448 et 449.