

Communication de Monsieur Jean-Marie Schissler



Séance du 17 mars 2006



Les nouveaux alliages métalliques

Par définition, un alliage est composé de plusieurs éléments, dont au moins un, possédant un caractère métallique, tous miscibles à l'état liquide.

La notion d'alliages métalliques s'impose néanmoins car on parle maintenant d'alliages polymères, d'alliages composites et il est donc impératif d'affirmer le caractère métallique de l'alliage.

De plus, la révolution industrielle actuelle et la création de nouveaux matériaux entraîne, de fait, l'usage du terme «nouveaux alliages métalliques». A titre d'exemple, on parle également des «matériaux intelligents» ou «smart materials», matériaux qui sont aptes à modifier par eux-mêmes une ou plusieurs de leurs caractéristiques en fonction des variations des conditions d'emploi.

Compte tenu de l'ampleur de la croissance de tous ces nouveaux produits, cet exposé se limitera aux trois groupes principaux, certainement alliages du futur, que sont les alliages amorphes, les quasi-cristaux et les alliages à mémoire de forme.

En préambule, il est nécessaire de présenter une approche extrêmement générale de ce qu'il est convenu d'appeler un alliage métallique.

Dans la très grande majorité des cas, comme on l'a indiqué, les alliages sont composés d'éléments miscibles à l'état liquide, donc, dans la plupart des cas, à haute ou très haute température. A l'état liquide, état moins bien connu que l'état gazeux ou l'état solide et à fortiori dans l'état liquide métallique, les atomes ne présentent pas d'organisation tridimensionnelle telle celle observée

dans l'état solide et ils ne sont pas répartis d'une manière aléatoire comme dans l'état gazeux.

Lorsque cet alliage métallique est refroidi, il se solidifie et des cristaux à composition variable vont progressivement apparaître et constituer le solide métallique.

Juste après la fin de la solidification, donc à haute température, les atomes sont organisés en réseaux tridimensionnels bien définis. Durant le refroidissement, ultérieur, deux cas peuvent se présenter : soit le refroidissement est lent, soit il est rapide.

- Si le refroidissement est lent, les atomes diffusent entre eux et diverses phases de constitution très variable apparaissent.
- Si le refroidissement est rapide, les atomes ne peuvent plus diffuser entre eux et le produit obtenu, à température ambiante, a la même composition que la phase de départ, à haute température, dans l'état solide. On dit alors qu'on a effectué une «trempe rapide». On retrouve les mots classiques tels que «alliage trempé».

Cette présentation très générale, d'un ensemble de phénomènes particulièrement très complexes, étant effectuée, on constate que les bases nécessaires pour aborder l'essentiel de l'exposé sont simples : il s'agit de la solidification et des transformations dans l'état solide.

La question qui se pose maintenant est la suivante : Est-ce que tout se déroule suivant ce schéma ?

Cet exposé va présenter trois cas démontrant que la science est en perpétuelle évolution.

Premier exemple : les quasi-cristaux. René JUST HAUY (1743-1822) a introduit la notion de maille élémentaire qui, répétée à grande échelle, permet d'accéder à la notion de cristal à l'état macroscopique. On a découvert ensuite qu'il existait 7 systèmes cristallins se distinguant par la géométrie de leur maille élémentaire. Auguste BRAVAIS a démontré qu'il existait 14 réseaux possibles dans l'espace.

Il faut relever le fait qu'aucun de ces modes n'autorise l'existence de pentagones, car on ne peut pas, par exemple, créer une surface compacte à base de pentagones tous jointifs entre eux, et cela suivant une forme plane classique.

Durant la solidification, les atomes se disposent suivant un de ces modes et cet ordre était donc parfaitement établi et reconnu.

Toutefois, en 1974, le mathématicien Roger PENROSE^[1] a imaginé la possibilité d'une symétrie d'ordre 5, jusque là totalement interdite. Cela n'était cependant que théorique, mais la notoriété de PENROSE souvent associée aux travaux de Stephen HAWKINGS^[2] pour sa contribution à la théorie des trous noirs ne pouvait laisser planer aucun doute.

Parallèlement à ces travaux, dès 1980, plusieurs chercheurs analysaient de nouveaux alliages et le 8 avril 1982, D. SHECKTMAN^[3] observant par microscopie électronique par transmission un alliage de type aluminium - manganèse découvrait une nouvelle structure possédant un axe de rotation de type 5. Il venait de trouver les éléments de symétrie du groupe icosahédral et, par conséquent, d'enclencher une véritable querelle entre les Anciens et les Modernes.

On a d'ailleurs vite démontré que des pentagones étaient jointifs dans un espace courbe.

On a appelé ces nouveaux alliages des quasicristaux, pluriel de la contraction de «cristal quasi-périodique».

Depuis cette époque, de nombreux nouveaux quasicristaux, ont été découverts et développés, mais l'obtention de quasicristaux de synthèse de grosse taille présente encore énormément de difficultés.

Outre la curiosité scientifique du début des années 80, on s'est vite aperçu que ces nouveaux alliages présentaient des propriétés électroniques surprenantes. Ce sont des isolants thermiques très exceptionnels. Ces alliages sont durs et fragiles mais présentent parfois d'étranges et étonnantes propriétés qui leur confèrent des perspectives d'avenir à moyen terme extrêmement prometteuses. Parmi celles-ci, on peut citer, à titre d'exemples, les applications suivantes :

La première application réalisée industriellement, a été la création de poêles ayant une meilleure résistance à l'apparition des rainures, une adhésion des produits extrêmement réduite et une résistance à l'usure très élevée. A plus long terme les applications suivantes sont envisageables et certaines ont déjà été exploitées avec succès : couches isolantes thermiques, couche réduisant le coefficient de frottement, revêtements pour chauffage solaire, stockage d'hydrogène et applications électroniques.

Deuxième exemple. Il s'agit des alliages amorphes.

La formation de cristaux au sein du liquide nécessite la formation préalable de germes. Si on refroidit ce liquide de manière à éviter cette formation, on interdit toute cristallisation au sens strict du terme et on obtient une structure solide qui sera appelée alliage amorphe. Cela implique néanmoins un refroidi-

dissement sévère tel que l'utilisation de trempes ultra rapides dont les vitesses sont de l'ordre de 10^4 à 10^5 degrés K par seconde. (10 000 à 100 000 degrés K par seconde). Cette technique apparue dans les années 60 a ensuite donné naissance à toute une série d'alliages amorphes parfois appelés verres métalliques. On fabrique maintenant des surfaces amorphes par revêtement projeté. Ces alliages présentent d'excellentes propriétés mécaniques et magnétiques qui ont donc ouvert de nouveaux champs d'application tels que le renforcement du béton, de nouveaux transformateurs électriques, des systèmes de blindage magnétique, des capteurs ou des détecteurs.

Ces alliages sont appelés à un grand développement dans la résistance à la corrosion en milieu marin, dans le domaine spatial ou dans le domaine médical, en particulier orthopédique. Les alliages amorphes sont des compositions très complexes à base de zirconium, fer, titane, cuivre. Enfin, l'industrie textile utilise de plus en plus ces alliages nouveaux, en particulier dans les outils de coupe.

Troisième exemple : les alliages à mémoire de forme. Ces alliages représentent l'exemple actuel typique de l'explosion industrielle des nouvelles technologies. On est appelé AMF (ou SMAs : Shape Memory Alloys) et ils regroupent les alliages possédant, en autres, des propriétés aux caractéristiques assez extraordinaires. Ils forment le groupe d'alliages le plus important des alliages «intelligents» : les SMART.

La première observation macroscopique, faite en 1932 par CHANG et READ dans un alliage or - cadmium, puis par Arne ÖLANDER^[4] avait permis de constater la capacité de cet alliage à retrouver sa forme après avoir été déformé. En 1938, la même observation a été relevée par KURDJOMOV, GRENINGER et MOORADIAN dans les alliages cuivre - zinc, c'est-à-dire les laitons. Il faut noter qu'à cette époque, la microscopie électronique par transmission et la micro diffraction des électrons n'existaient pas ; les mécanismes fondamentaux de ces transformations étaient donc inconnus. Ces moyens d'exploration scientifique ne furent utilisés réellement qu'à partir des années 60 et permirent ainsi d'accéder aux observations directes de la structure à l'échelle de quelques angströms.

Au début de cet exposé, il a été indiqué que lorsque l'alliage était refroidi rapidement, dans l'état solide, on évitait toute diffusion d'atomes au sein de la phase mère qu'on appelle, dans le cas d'alliage à base de fer, austénite. Cette trempe rapide entraîne une transformation martensitique. La structure de cet alliage refroidi contient une phase appelée martensite. Un acier trempé contient cette phase à un taux plus ou moins important, entraînant une déformation plus ou moins variable. Lorsque cet acier trempé est réchauffé, cette martensite se décompose en divers produits. Cela n'est pas le cas dans les alliages à mémoire de forme, car le phénomène est réversible.

Dans les alliages à mémoire de forme, le passage d'une phase à l'autre se fait soit par changement de température, soit par application d'une contrainte.

Dans les années 60, BUELHER et WILEY du Naval Ordnance Laboratory ont découvert un effet mémoire dans un alliage nickel - titane qui a été appelé «nitinol», contraction de Ni, Ti, et du nom du laboratoire. Depuis, d'autres alliages ont été découverts, à base de cuivre-aluminium-nickel ou encore cuivre- aluminium-béryllium.

Dans les années 80, un ensemble de recherches très approfondies a permis de mettre en œuvre ces nouveaux alliages. Le prix de 0,3 à 1,5 dollar US par gramme en 1999 a chuté depuis cette date compte tenu de l'évolution croissante du marché.

Très brièvement, ces alliages présentent les propriétés mécaniques suivantes :

- Une super élasticité,
- Un effet mémoire simple sens : l'alliage déformé retrouve sa forme par chauffage,
- Un effet mémoire double sens : (une forme se retrouve au chauffage et l'autre au refroidissement),
- Un effet caoutchoutique,
- Un effet d'amortissement des vibrations.

Ces alliages présentent toutefois des évolutions de ces propriétés par fatigue et vieillissement, ce qui limitait, à l'époque, leur emploi. L'ensemble est maintenant parfaitement maîtrisé.

Quelles sont les principales applications des alliages à mémoire de forme ?

Les champs d'application sont multiples et concernent des domaines tels que l'automobile, l'aéronautique, le spatial, le biomédical, le nucléaire, etc...

Le nombre de brevets déposés est impressionnant (au-delà de 4 000) et il ne cesse de croître. A titre d'exemples, on peut citer les «classiques», à savoir : capteur de température, activateurs en robotique, montures de lunettes, armatures de soutien-gorge, toutes les applications médicales en cardiologie (les «stents»), en neurologie, en radiologie, en urologie, en orthodontie, en orthopédie, etc... On peut également citer de nombreuses applications en téléphonie mobile, antennes de satellites, etc...

Actuellement, la robotique utilise de plus en plus d'alliages à mémoire et on évoque la notion de «muscles». Les alliages à mémoire ont également démontré leur possibilité dans la consolidation de constructions datant d'époques très anciennes. Il est certain que ces matériaux du type AMF seront de plus en

plus employés dans l'aéronautique civile ou militaire et de nombreux projets sont actuellement à l'étude dans le domaine du spatial : véhicules du futur et véhicules d'exploration stellaire, etc...

Le National Science and Technology Council créé par le Président CLINTON le 22 novembre 1993 avait d'ailleurs clairement indiqué dans son rapport du 31 août 1999 la nécessité et l'intérêt de développer les SMART (matériaux intelligents). Cela s'est largement confirmé depuis.

En 2005, le marché des matériaux intelligents (SMART) était évalué à 1 billion de dollars US, c'est-à-dire 10^{12} ou 1000 milliards de dollars. Les alliages à mémoire de forme représentent 10 % de ce marché, soit 100 milliards de dollars.

Si on essaie d'avoir une vue d'ensemble de tous ces matériaux dits «intelligents», à savoir les alliages à mémoire de forme, les alliages amorphes et les quasi-cristaux, on se rend compte que ceux-ci utilisent des matériaux dits «stratégiques» pour les pays développés et il est certain que cet aspect incluant les ressources, le recyclage, l'environnement, à court, moyen ou long terme mériterait d'être examiné dans un exposé futur à l'Académie de Stanislas.

En conclusion : Cet exposé, extrêmement bref, a essayé de montrer quelle était l'évolution des nouveaux alliages métalliques et comment on pouvait imaginer leur futur. Il faut remarquer que ces nouveaux matériaux sont le fruit d'applications d'une recherche fondamentale qui, dans la plupart des cas, était basée sur le doute de l'acquis, c'est le cas, en particulier, pour les quasicristaux.

On peut donc se réjouir de l'implantation en Lorraine, et à Nancy en particulier, du MIPI «Matériaux Innovants et Produits Intelligents». Plusieurs équipes de recherche, en pointe dans ces domaines, sont reconnues comme leaders au niveau international. Elles constituent les éléments moteurs de cet organisme : elles sont toutes Lorraines.



Discussion

Le Président Guerrier de Dumast remercie l'orateur et précise que c'est le technopôle de Brabois qui accueille les laboratoires où se fabriquent les matériaux de demain. Il ajoute qu'il y aurait eu une tentative pour créer une œuvre d'art qui aurait changé de forme avec la température mais que la tentative a avorté. Il donne ensuite la parole à la salle pour la discussion.

Après avoir félicité le conférencier pour ses qualités didactiques, Monsieur Mainard pose trois questions : quel est le mécanisme intime qui provoque la déformation des alliages sous l'influence de la température ? Les alliages martensitiques sont-ils fabriqués à partir de techniques particulières d'assemblage ? Les alliages magnétiques sont-ils intéressants ? Il ajoute que, si la Lorraine possède des chercheurs émérites dans le domaine des matériaux intelligents, Minietec, Centre de recherche de Grenoble, a tendance à monopoliser les crédits.

A la question : Peut-on décrire la transformation martensitique ? Monsieur Schissler répond : au cours du refroidissement rapide, la nouvelle phase obtenue, la martensite, se présente avec une nouvelle maille cristallographique, différente de la phase de départ, l'austénite. Toutefois, les atomes de la martensite retrouvent leurs atomes ... disposés d'une manière identique mais à des distances différentes. Dans les alliages à mémoire de forme, la transformation est réversible. On peut évoquer cette transformation sous forme d'image. Les Anglo-Saxons parlent de transformation militaire pour évoquer cette transformation martensitique.

A la question : Quelles sont ces nouvelles caractéristiques magnétiques ? Monsieur Schissler répond : «Je suis un métallurgiste, mais un physicien spécialiste des champs magnétiques serait certainement le plus apte à présenter ces caractéristiques.

A la question : En quoi les nanotechnologies sont intéressés par ces nouveaux matériaux ? La réponse est : «Je rappelle que les nanotechnologies sont des structures de l'ordre de 1 à 10 nanomètres. Actuellement, beaucoup de questions se posent à propos des quasi-cristaux. On peut se poser la question à propos des AMF.

Madame Créhange demande : «Quid de la conservation d'énergie ? Peut-on imaginer un alliage à mémoire de déformation», c'est-à-dire qui garderait une mémoire des formes successives ?

Monsieur Schissler répond qu'on ne peut pas tenter de conservation car, quand on passe d'un état à l'autre, on donne ou on reçoit de l'énergie. Dans les alliages à mémoire de forme, on ne peut parler que d'un état «aller» et d'un état «retour». On ne peut enclencher plusieurs cycles de formation à l'aller ou au retour car on a une seule transition martensite-austénite.

Monsieur Husson précise qu'hier, le colloque IMED s'intitulait Stratégies économiques et culture de défense. Il soulignait la création de nouvelles tensions sur les matières premières telles que l'eau et le pétrole. Quelles sont les matières premières placées en amont de ces nouvelles productions ? Où se localisent-elles ? Les socles hercyniens de la vieille Europe sont-ils riches de ces produits ? Qu'en est-il de la rivalité entre alliages polymères et alliages métalliques ?

Monsieur Schissler répond qu'il n'y a pas de rivalité entre alliages polymères et alliages métalliques. A chaque usage, à 90-95 %, on connaît quel est l'alliage le plus adéquat à utiliser. Il faut néanmoins tenir compte du fait que les 10 à 15 % restants seront les alliages de demain à 90 %. Par ailleurs, l'Europe est assez pauvre en minerais stratégiques ! C'est probablement un des soucis majeurs des pays de l'Europe de l'Ouest.

Monsieur Burgard remarque qu'à côté des lunettes en alliage, il faut rappeler les rails de chemin de fer et les disques tout au moins les anciens 78 tours, les aiguilles à saphir et à diamant.

Monsieur Greffe demande sur quelle distance l'ordre cristallographique peut être conservé ? Existe-t-il des alliages polymères à mémoire de forme ? A propos de cet avion apte à voler dans des atmosphères sans oxygène, peut-on envisager l'emploi de quasi-cristaux à l'état nano ?

Monsieur Schissler répond : Certainement pas, car les pentagones ne sont pas jointifs dans un espace plan classique, or cette position se présentera systématiquement dans les mouvements de va-et-vient de l'aile. Oui, il existe des alliages polymères à mémoire de forme.

Monsieur Guerrier de Dumast demande quels sont les noms des chercheurs nancéiens de renommée internationale dans ces domaines ?

Monsieur Schissler nomme Jean-Marie Dubois qui va d'ailleurs recevoir un prix international du niveau Prix Nobel et Patrick Alnot spécialiste des nanotechnologies.

Monsieur Le Tacon souhaite connaître les techniques utilisées pour descendre très vite en température dans la fabrication des alliages amorphes ?

Monsieur Schissler répond qu'on atteint des vitesses de refroidissement par transfert de flux caloriques sur un substrat froid ou par projection de l'alliage liquide sur une paroi froide.



Notes

[1] R.PENROSR. Inst. Math. Appl. Bull. 10 (1974) 266.

[2] S. HAWKINGS. A brief History of Time (Bautam Book, New York 1988)

[3] Quasicrystals Ed. D.J Sordelet and J.M. Dubois MRS Bulletin 22-11 (1997) 40

[4] GILBERTSON , R.G. Muscle wire project book. Mondo-tronics. San Anselmo 19