

Introduction de notions élémentaires sur les matériaux au niveau du cours de chimie minérale du premier cycle *

par Roger Naslain

(Professeur à l'Université de Bordeaux I, Laboratoire
de chimie du solide du C.N.R.S., 351, Cours de la
Libération, 33405 Talence)



Au moment où on essaie de faire du Premier Cycle de l'Université, non seulement une préparation aux diverses maîtrises, mais également une fin en soi susceptible de conduire l'étudiant à une activité professionnelle, il a paru intéressant d'étudier dans quelle mesure quelques notions élémentaires sur les matériaux pouvaient être introduites au niveau du cours de chimie minérale. Chacun sait en effet l'importance prise par les matériaux aussi bien dans les industries traditionnelles que dans les secteurs de pointe. Par ailleurs il est reconnu que l'essor que connaît la chimie minérale moderne est étroite-

ment lié au développement d'une branche « Chimie du solide » fortement axée vers la recherche de nouveaux matériaux. Profitant de ce contexte favorable, le cours de chimie minérale enseigné, au premier cycle, depuis quelques années à l'Université de Bordeaux a reçu une coloration « chimie du solide et matériaux » que nous nous proposons de commenter succinctement aujourd'hui **. Dans cet exposé nous tenterons de préciser tout d'abord ce qu'on entend par matériaux puis nous étudierons dans quelle mesure il nous semble possible de traiter des matériaux au niveau du cours de chimie minérale et sous quelle forme, en nous efforçant de prendre en considération les idées directrices du D.E.U.G. Nous donnerons enfin, à titre d'illustration, quelques thèmes qui pourraient être abordés dans un cours de chimie minérale de Premier Cycle fortement axé sur les problèmes de matériaux.

Qu'entend-on par matériaux ?

Le terme « matériaux » signifie matière ; il désigne plus précisément les matières qui entrent dans la construction d'un objet. Il y a donc dans cette expression une *nuance utilitaire* : parmi toutes les matières, les matériaux sont celles auxquelles on fait appel pour construire un édifice, un véhicule, un appareil, une pièce, un composant, etc... De plus on réserve en général le terme matériaux aux *matières solides* bien que leur mise en œuvre puisse supposer un passage par l'état liquide. C'est ainsi que la fonte, l'acier, les alliages légers ou les matières plastiques sont des matériaux qui interviennent sous forme solide alors que bien souvent leur mise en œuvre se fait par les techniques

* Cet exposé a été présenté dans le cadre de la XII^e Rencontre des enseignants de la chimie dans le 1^{er} Cycle de l'enseignement supérieur, organisée à Pau les 12-14 avril 1973 sous la responsabilité de Mme le Professeur E. Poquet et le patronage de la Division de l'enseignement de la chimie de la Société Chimique de France.

** Certains des éléments de cet exposé ont été enseignés, ou sont encore actuellement enseignés, par MM. Pouchard, Naslain, Onillon et Étourneau, dans le cadre du cours de chimie minérale du premier cycle (PC 2 - D.E.U.G. A).

du moulage ou de la fonderie. Nous nous limiterons dans ce qui va suivre aux matériaux d'origine minérale, mais il est évident que des matériaux d'origine organique, comme les matières plastiques, devraient être parallèlement étudiés au niveau du cours de chimie organique. Essayons, pour préciser le contenu de cette notion de matériaux, de classer ces derniers en grandes familles homogènes. Nous pourrions par exemple distinguer :

1. Les matériaux de structure qui comprennent essentiellement les métaux et alliages, les bétons et un grand nombre de matériaux moins nobles que nous passerons sous silence.

2. Les matériaux réfractaires qui sont des matériaux de structure destinés à être utilisés à haute température ; ils constituent les matières de base pour la fabrication des « réacteurs » dans lesquels sont mises en œuvre les réactions chimiques (synthèses, propulsion) ou les changements d'état. On se limitera aux plus importants : SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , ZrO_2 , C et leurs combinaisons.

3. Les verres minéraux qui interviennent aussi bien comme matériaux de structure que sous la forme de pièces d'optique. Les solides vitreux (ou amorphes) sont en général délaissés dans notre enseignement alors que leur importance industrielle est très grande en raison d'un ensemble de propriétés exceptionnelles : transparence, résistance à la corrosion, résistance mécanique (sous forme de fibres), aptitude à la trempe physique ou chimique, facilité de mise en forme.

4. Les liants minéraux

Il s'agit essentiellement de la chaux, des ciments et du plâtre. Ces quatre premières familles de matériaux constituent des *matériaux classiques* très largement diffusés et utilisés en fort tonnage dans la plupart des industries traditionnelles. Nous pourrions leur adjoindre des matériaux plus modernes et plus sophistiqués, utilisés en petite quantité dans les secteurs de pointe comme :

5. Les matériaux pour l'électronique et le magnétisme

Nous nous limiterons à ne citer que quelques matériaux : les semi-conducteurs, les émetteurs photo et thermo-électroniques, les diélectriques et ferro électriques (condensateurs, mémoires des ordinateurs), les supra-conducteurs (problème du transport de l'énergie électrique, obtention de champs magnétiques intenses), les ferro-magnétiques et les ferri-magnétiques.

6. Les matériaux de haute pureté et sous forme monocristalline qui connaissent actuellement un développement important en électronique pour la fabrication des semi-conducteurs, dans les divers domaines de l'industrie nucléaire, en optique physique (lasers à rubis).

Parallèlement à cette classification, qui ne prétend pas être exhaustive, mais qui fait simplement apparaître quels sont les matériaux types sur lesquels l'attention de l'étudiant doit être attirée, il nous semble indispensable d'aborder l'étude d'un certain nombre de problèmes que posent les matériaux au niveau des *connaissances générales* :

1. Comment les matériaux sont-ils constitués ?

Dans une optique « matériaux » ainsi d'ailleurs que dans une optique « Chimie de l'état solide », il est indispensable d'aborder l'étude de la *structure des solides* et de distinguer en particulier les matériaux cristallins des matériaux amorphes.

Il est impératif d'attirer l'attention de l'étudiant sur le fait que les matériaux quotidiennement utilisés par milliers de tonnes dans l'industrie n'ont pas la perfection cristalline que nous décrivons dans nos cours. Le second point à introduire est donc une étude succincte des *défauts de réseau* puisque la plupart des propriétés des solides (électriques, mécaniques et même chimiques) résultent dans une large mesure des imperfections structurales qu'ils contiennent.

2. Comment les matériaux évoluent-ils en fonction de la température et de la pression ?

Nous posons ici en fait le problème de la stabilité des matériaux sous l'effet des paramètres auxquels ils sont habituellement soumis *donc de leurs conditions d'emploi*. La réponse à cette question suppose une bonne connaissance des équilibres hétérogènes et des diagrammes d'équilibre. Alors que cet aspect thermodynamique est un point capital dans tout programme d'étude des matériaux, l'expérience nous a montré que l'étudiant assimilait difficilement ces notions. Il importera donc de lui montrer ce que les diagrammes d'équilibre représentent et surtout à quoi ils peuvent servir dans la pratique industrielle. On insistera en outre sur l'importance des états métastables et sur la cinétique des transformations à l'état solide.

3. Comment se comportent les matériaux en fonction de l'environnement ?

Bien qu'il soit difficile d'imaginer *a priori* — et impensable de traiter — toutes les interactions qui peuvent s'établir entre les matériaux et

leur environnement, quelques exemples importants pourront sensibiliser l'étudiant à ce type de problèmes. On se limitera par exemple à l'étude de la *déformation sous charge* des métaux ou des réfractaires (environnement mécanique) et à la *corrosion* (environnement électrochimique).

4. Comment les matériaux sont-ils préparés, purifiés, mis en forme, usinés ?

Là encore, quelques exemples particulièrement importants seront présentés. Au niveau des méthodes de préparation, on étudiera la *préparation de l'alumine et de l'aluminium* ainsi que la *réduction des oxydes de fer*. On donnera un exemple de purification physique (*fusion de zone liée à l'équilibre hétérogène solide $\rightleftharpoons$ liquide*) et un *exemple de purification chimique* (cycle : corps simple, halogénure volatil, réduction, corps simple purifié ; cas du bore, du silicium, du titane ou du zirconium). Enfin les principes des grandes méthodes de cristallogénèse seront présentés sur des exemples (au niveau des études monographiques par exemple).

Un cours sur les matériaux ne se conçoit pas sans quelques mots sur les méthodes de mise en forme des matériaux (moulage, déformation plastique, frittage) et d'usinage (abrasifs, outils de coupe).

5. Peut-on prévoir ou justifier les propriétés des matériaux ?

Il est important de faire sentir à l'étudiant que la science des matériaux, en dépit de son aspect utilitaire, est très largement sortie de l'empirisme et qu'il est possible par exemple :

a) de justifier les propriétés réfractaires d'un grand nombre d'oxydes (CaO , MgO) à l'aide des calculs d'énergie réticulaire (calculs qui ne supposent que des connaissances élémentaires d'électrostatique) ;
b) de justifier la déformation plastique des solides à l'aide des propriétés des dislocations (voir le cas simple des métaux) ;
c) de justifier les propriétés des nitrures et des carbures des éléments de transition par des considérations structurales ;
d) d'atteindre des propriétés mécaniques exceptionnelles en s'adressant à quelques formes particulières des solides (whiskers, fibres, verres) ;
e) et même d'ajuster un matériau à l'application envisagée en faisant appel aux solutions solides ou aux matériaux composites.

Cet ensemble de thèmes se situant soit au niveau de *monographies* soit à celui de *connaissances générales* peut, nous semble-t-il, servir d'ossature à un cours de matériaux.

Peut-on introduire une étude des matériaux au premier cycle ?

La réponse à cette question n'est pas simple dans la mesure où doivent être pris en considération des aspects négatifs et positifs.

1. Aspects négatifs

Certains matériaux qui ont été évoqués ou certains aspects de la science des matériaux supposent la connaissance préalable de notions difficiles, peu ou pas enseignées dans les disciplines connexes du premier cycle. Leur étude supposerait donc une très bonne entente entre physiciens, physico-chimistes et minéralistes dans l'optique d'un cours « matériaux » (qui pourrait se situer par exemple dans le cadre des filières A du D.E.U.G.). Quelques exemples feront mieux sentir les difficultés que soulève un cours complet sur les matériaux au niveau du premier cycle.

Exemple I : Il semble difficile de parler des matériaux destinés à l'électronique et au magnétisme si l'étudiant n'a pas quelques connaissances de base de physique des solides (semi-conducteurs et structure de bandes). Ces notions fondamentales sont malheureusement peu ou pas abordées en physique à ce niveau. Sauf dans l'hypothèse d'une entente entre physiciens et minéralistes il nous semble souhaitable de ne pas aborder l'étude de ces matériaux dans le cours de chimie minérale malgré l'intérêt évident du sujet.

Exemple II : La mise en forme des matériaux par frittage, à l'aide des techniques de la métallurgie des poudres suppose un minimum de connaissances de la thermodynamique des interfaces et des surfaces (mouillage, tension superficielle, énergie de surface), sujet qui n'est le plus souvent pas abordé au cours d'études universitaires classiques en dépit, là encore, de l'intérêt du sujet (la métallurgie des poudres est une méthode générale de mise en forme des matériaux solides).

Enfin, on ne peut transformer intégralement le cours de chimie minérale en un cours de matériaux, puisqu'il y a d'autres notions à enseigner à des étudiants du 1^{er} cycle qui se destinent essentiellement à la préparation des diverses maîtrises, et que de plus le nombre d'heures dont nous disposons est très limité...

2. Aspects positifs

Par contre certaines études monographiques (*réfractaires oxygénés* par exemple) que nous avons signalées, certains thèmes généraux (structure des solides, équilibres hétérogènes, corrosion) peuvent très facilement être développés dans le cadre d'un cours de chimie minérale moderne (de même que d'autres pourraient l'être parallèle-

ment en chimie organique) car ils ne supposent pas de connaissances préalables difficiles à acquérir.

Sous quelle forme introduire une étude des matériaux au premier cycle?

Pour répondre à cette question nous partirons des idées simples suivantes :

Il n'est pas question tout d'abord de transformer le cours de chimie minérale en un cours de technologie des matériaux. Une telle optique serait éventuellement concevable si nous n'avions qu'un souci de formation professionnelle or il ne faut pas oublier que les I.U.T. ont été créés pour répondre à cet objectif et que de plus un grand nombre d'étudiants du 1^{er} cycle préparera ensuite une maîtrise ce qui suppose l'acquisition d'un certain volume de connaissances générales.

Par contre il est tout à fait possible d'*orienter* le cours de chimie minérale vers une certaine connaissance des matériaux en mettant à profit la tendance « chimie du solide » qui est celle de la chimie minérale moderne. Cette orientation du cours pourra se faire :

- a) par l'introduction de *thèmes typiquement « matériaux »* (étude de la structure des solides, équilibres hétérogènes et diagrammes d'équilibre) ;
- b) en choisissant les exemples du cours plus particulièrement dans le domaine des matériaux ;
- c) par le choix d'*études monographiques* (« les grandes familles » du programme de PC 2) permettant de développer l'étude de certains matériaux. On traitera ainsi plutôt les oxydes que les halogénures (ou les combinaisons binaires de l'hydrogène).

Un exemple de cours de chimie minérale à coloration « matériaux »

Pour illustrer les considérations générales précédentes nous souhaiterions présenter maintenant un projet de cours de chimie minérale (niveau premier cycle) orienté vers les matériaux. Ce projet correspond, dans ses grandes lignes, au cours enseigné depuis quelques années à l'Université de Bordeaux. Les modifications — ou plutôt les additions — que nous souhaiterions apporter à notre enseignement, après discussion, vont nous sembler-t-il dans le sens d'un enseignement plus motivé donc plus orienté vers les domaines utilitaires tout en restant au niveau des connaissances fondamentales.

A. Premier thème : introduction à l'étude de l'état solide

Sans entrer dans le détail de notre enseignement nous tenterons de dégager ses lignes directrices en présentant à titre d'illustration quelques exemples significatifs.

A.1. La notion de périodicité et d'ordre à longue distance

L'étudiant doit d'abord se familiariser avec le fait que la plupart des matériaux sont des *solides organisés* dans lesquels un motif atomique ou moléculaire se répète dans les 3 directions de l'espace aux nœuds d'un réseau géométrique. Pour mieux faire sentir cette notion fondamentale d'ordre à grande distance dans les solides cristallins on pourra partir de l'analogie à deux dimensions que constitue par exemple une tapisserie murale puis généraliser aisément au cas de l'espace.

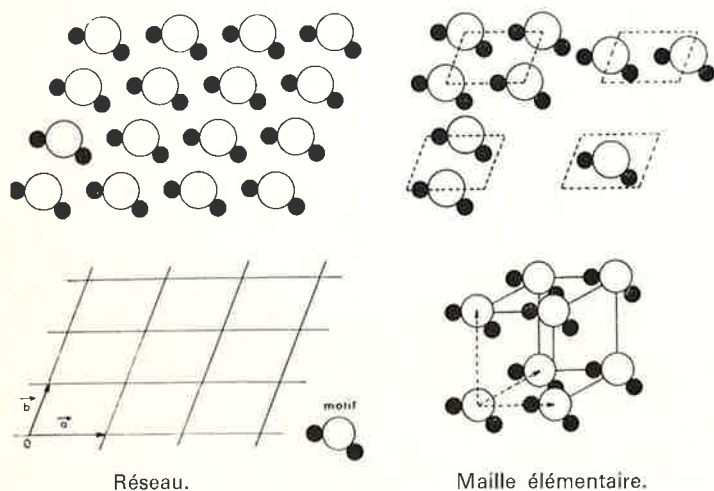


Figure 1.
Périodicité dans les solides cristallins.

On introduira ainsi les notions de motif, de réseau spatial et de maille élémentaire (fig. 1).

A ce stade on pourra présenter une *classification des solides cristallins* soit à partir des éléments de symétrie des réseaux spatiaux soit à partir de la nature de la liaison chimique entre atomes.

L'introduction des *solides amorphes ou vitreux* se fera tout naturellement à ce niveau puisque ce sont des solides dans lesquels cette

notion d'ordre à longue distance disparaît. On reviendra sur ce point à l'occasion de l'étude de la silice et des verres (monographie sur les oxydes).

Comme application nous traitons l'interaction des rayons X avec les solides cristallins (spectrométrie X et surtout *analyse radiocristallographique*).

A.2. La notion de compacité

Les atomes pourraient *a priori* se disposer d'une infinité de manières au sein des divers types de maille élémentaire. L'expérience montre toutefois que dans un grand nombre de cas (métaux, solides ioniques ou moléculaires) les atomes ou les ions forment de préférence des empilements à compacité élevée et que beaucoup de structures cristallines peuvent être décrites à partir d'un empilement compact de sphères d'égal diamètre.

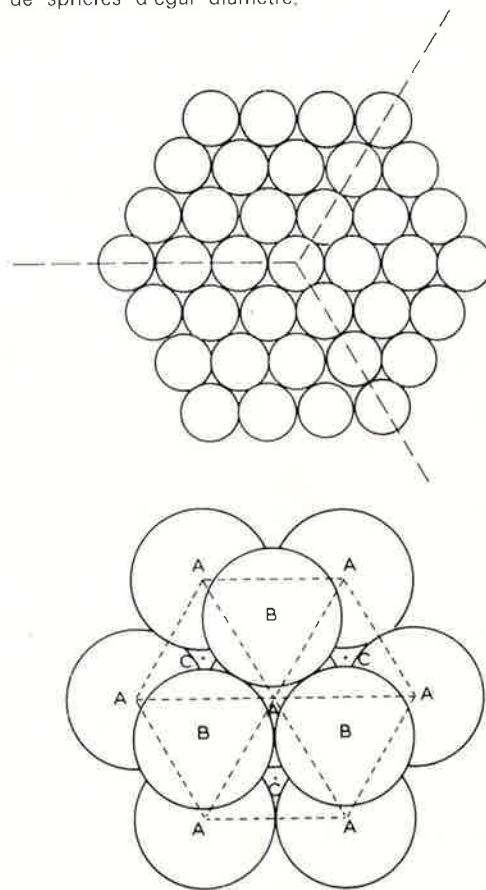


Figure 2.
Empilement compact dans un plan.

Pour introduire cette deuxième notion fondamentale sur l'association des atomes (des molécules ou des ions) suivant des empilements compacts on partira à nouveau de l'analogie à 2 dimensions que constitue l'empilement dans un plan de sphères d'égal diamètre (fig. 2). En empilant ces plans les uns sur les autres on aboutira aisément aux 2 *modes principaux d'empilement compact dans l'espace* (c.f.c. et h.c.). On insistera sur le fait que dans ces 2 modes la compacité est la même (fig. 3).

On illustrera l'importance de cette notion d'empilement compact en donnant par exemple la *classification structurale des métaux* qui fait apparaître qu'à la température ambiante la plupart des métaux cristallisent dans les systèmes c.f.c. ou h.c. (fig. 4).

On insistera sur la présence dans ces réseaux de plans à grande densité réticulaire dans lesquels la cohésion du solide est maximale et qui auront un rôle clé dans l'interprétation de la déformation plastique. Les empilements correspondant aux réseaux c.c. et c.s. seront présentés comme d'autres manières d'empiler des sphères de même diamètre dans l'espace avec toutefois un taux d'occupation de l'espace, moindre.

A.3. La notion de sites interstitiels

L'étude des modes d'empilement de particules sphériques (ions, atomes, molécules) a fait apparaître que même dans le cas des empilements compacts, il existe dans les structures cristallines des matériaux *beaucoup de vide*. Une simple étude géométrique permet de montrer que l'espace non occupé par les particules correspond à des petites cavités encore appelées *sites interstitiels*.

L'étudiant doit bien comprendre l'importance de ces sites puisque la plupart des structures cristallines minérales types peuvent se décrire très simplement à partir d'empilements de particules de gros diamètres (en général des anions) dans les interstices desquels se logent des particules plus petites (en général des cations).

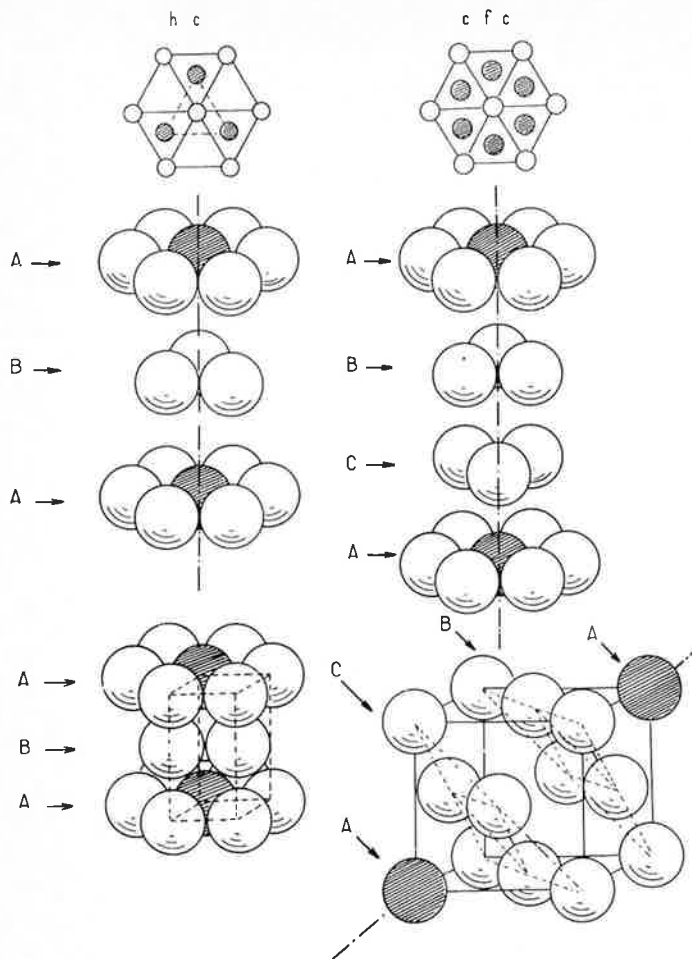


Figure 3.

Empilements compacts dans l'espace.

IA IIA IIIA IVA VA VI A VII A VIII IB II B III B IV B V B															
Li	Be													B	C
Na	Mg													Al	Si
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	
		Th													

A_1 C.F.C.
 A_2 H.C.
 A_3 C.C.
 autres structures

Figure 4.

On insistera donc sur l'étude des sites [4], [6] et [8]. L'étudiant devra apprendre à les localiser dans les réseaux les plus importants (fig. 5, 6, 7). A ce niveau l'utilisation de diapositives et de modèles ainsi que le recours aux travaux dirigés sont indispensables. Pour ce type d'étude les connaissances de base que doit avoir l'étudiant se limitent à des notions élémentaires de géométrie dans l'espace. On aboutira tout naturellement à rapporter, dans un empilement donné, le nombre de sites à celui des particules sphériques du réseau de base. Ces calculs élémentaires vont permettre de prédire, ou mieux de faire découvrir à l'étudiant les principales structures cristallines qu'il rencontrera dans ses études de chimie minérale et qui ont un rôle clé pour une bonne connaissance des matériaux. On pourra par exemple traiter les plus simples en cours et faire établir celles qui sont un peu plus complexes en T.D. sous la forme d'exercices d'application. Ces exercices d'application pourront donner à l'enseignant l'occasion de souligner l'intérêt pratique que présente tel ou tel matériau dont on vient d'établir *a priori* la structure cristalline.

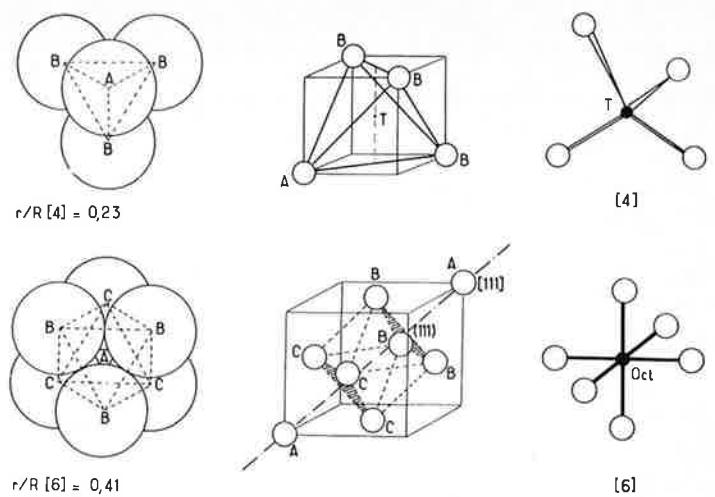


Figure 5.

Sites interstitiels dans les empilements compacts.

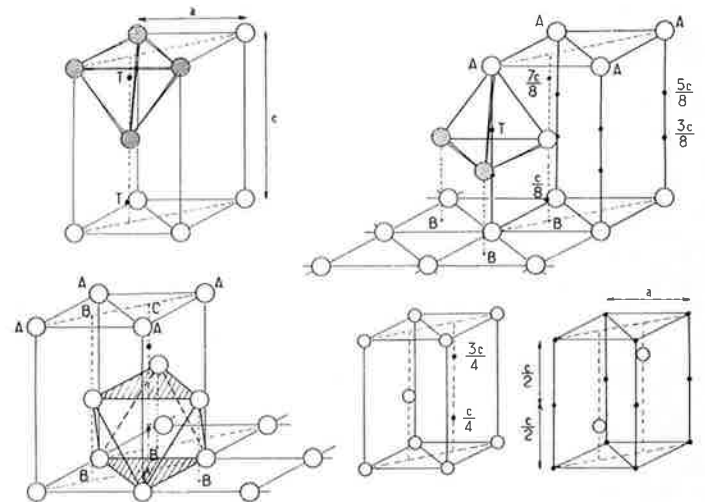


Figure 6.

Localisation des sites [4] et [6] en h.c.

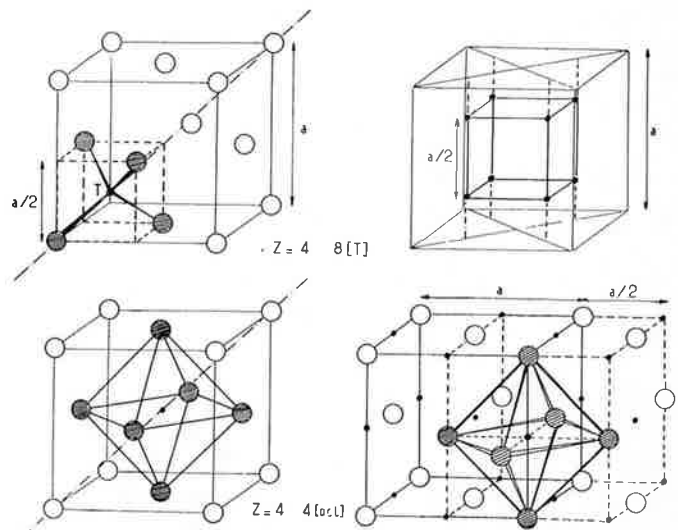


Figure 7.

Localisation des sites [4] et [6] en c.f.c.

Exemples : On profitera d'un exercice sur la structure spinelle pour dire un mot des ferrites (matériaux qui ne pourront pas être inclus dans les études monographiques) ou de l'étude de la structure fluorine pour parler des céramiques à base de titanate de baryum. Pour cette étude structurale, il nous semble indiqué de fournir à l'étudiant une abondante documentation, d'utiliser largement les diapositives et d'illustrer le cours par de nombreux exercices d'application. Les figures 8 à 16 représentent à titre d'illustration les structures cristallines types qui dérivent des empilements c.f.c., h.c. et c.s.

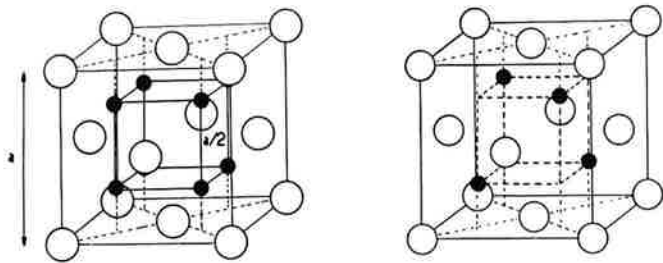


Figure 8.

A_2X $Z = 4$ $\bigcirc X$
 $\bullet A$
 $X = O^{2-}, S^{2-}$ $A = Li^+, Na^+, K^+$
 Structure type Na_2O .
 AX $Z = 4$.
 BeO, BeS, CdS .
 $X = P, As, Sb, A = Al, Ga, In$.
 Structure type Blende ZnS .

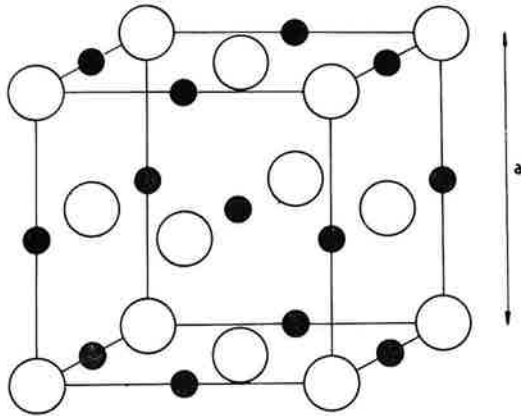
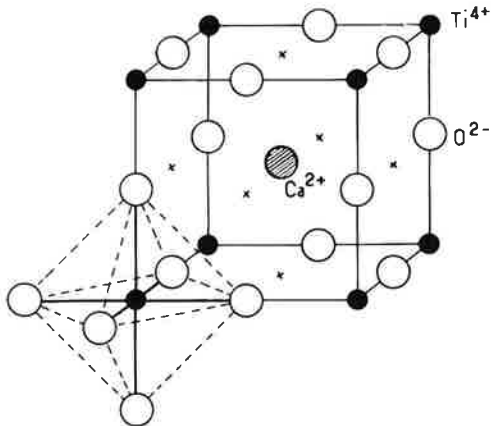
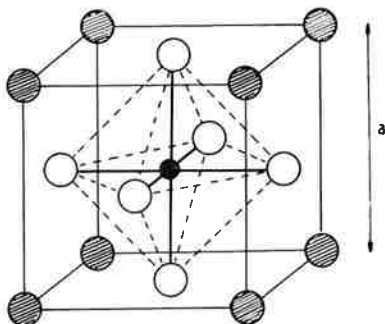


Figure 9.

$A = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$
 $A = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$
 $A = Ag^+$
 $A = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$
 $A = Ti^{2+}, V^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$
 $A = C, N$
 Structure type $NaCl$.
 $X = H^-, F^-$
 $X = Cl^-, Br^-, I^-$
 $X = F^-, Cl^-, Br^-$
 $X = O^{2-}, S^{2-}$
 $X = O^{2-}$
 $X = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta$
 $\bigcirc X^- (Cl^-)$
 $\bullet A (Na^+)$
 AX $Z = 4$



Empilement c.f.c (O^{2-}, Ca^{2+}) cations Ti^{4+} 1/4 sites [6].



Exemple : céramiques ferroélectriques $BaTiO_3$ et dérivés.

Figure 10.

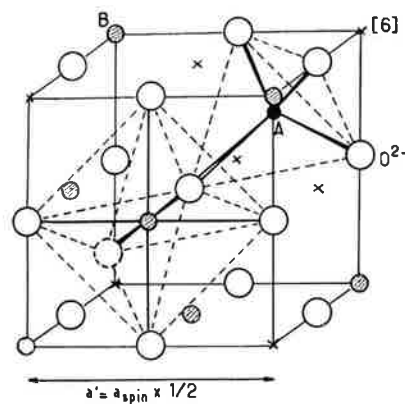


Figure 11.

Bloc spinelle empilement c.f.c. O^{2-}
 lacunes [4] occupées au 1/8 par A,
 lacunes [6] occupées au 1/2 par B,
 formule AB_2O_4 .

Structure type spinelle AB_2X_4 .

Spinelle normal : AB_2X_4
 A^{2+} sites [4]
 B^{3+} sites [6].

Exemples : $Zn^{2+}Fe^{3+}_2O_4^{2-}$, $Mg^{2+}Al^{3+}_2O_4^{2-}$.
 Spinelle inverse : $B(AB)X_4$

$$\left(A^{2+} + \frac{1}{2} B^{3+} \right) \text{ sites [6]}$$

$$\frac{1}{2} B^{3+} \text{ sites [4].}$$

Exemples : ferrites
 $Fe^{3+}(Mg^{2+}Fe^{3+})O_4^{2-}$, $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4^{2-}$
 $Fe^{3+}(Mn^{2+}Fe^{3+})O_4^{2-}$.
 Maille spinelle $a \text{ spin} = 2a'$.
 8 motifs AB_2O_4 .

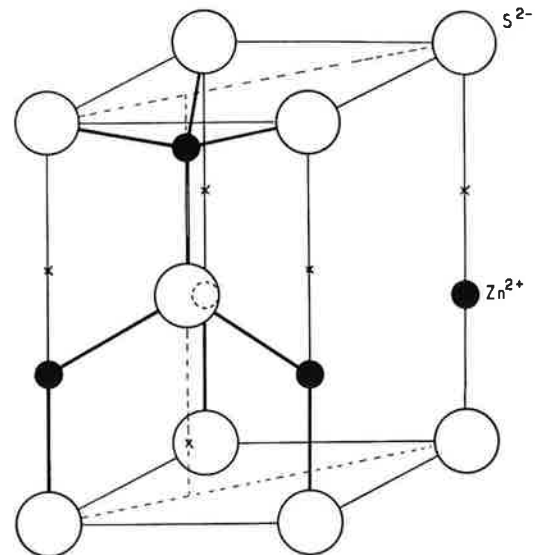


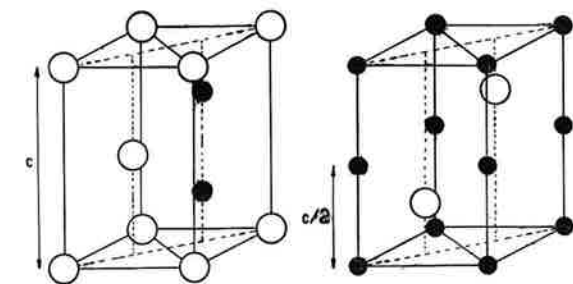
Figure 12.

$ZnO, ZnS, CdS, MnS, AlN, CrH$.
 Structure type wurtzite (ZnS).

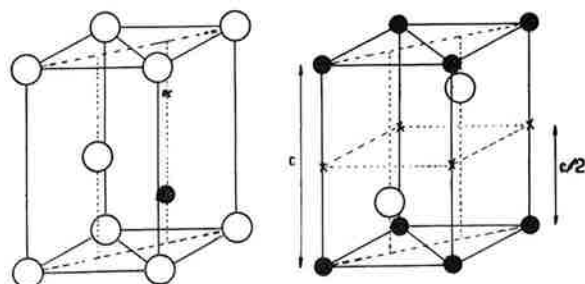
A ce stade du cours l'étudiant a pris connaissance de quelques-uns des solides types les plus importants dans le domaine des matériaux ; il en connaît la nature, a été sensibilisé aux notions d'ordre à grande distance et de périodicité, de compacité et de sites interstitiels. On a toutefois supposé implicitement que les solides cristallins étaient parfaits c'est-à-dire qu'en chaque point du matériau ils répondaient exactement aux modèles présentés.

A.4. Les solides cristallins réels : défauts de réseau et propriétés qui en dépendent

Plutôt que de présenter « in abstracto » les défauts de réseau, on sensibilisera l'étudiant à l'importance des imperfections cristallines en étudiant une propriété du solide qui en dépend fortement et qui par ailleurs joue un rôle important dans le domaine des matériaux : les modes de déformation du solide sous l'effet d'efforts mécaniques par exemple.



○ X ● A
 $AX Z = 2$.
 Ex : $X = S^{2-}$, $A = V, Fe, Co, Ni$.
 Structure type $NiAs$.
 Figure 13.



$AX_2, Z = 1$.
 Ex : $X = OH^-$, $A = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}$.
 Structure type CdI_2 .

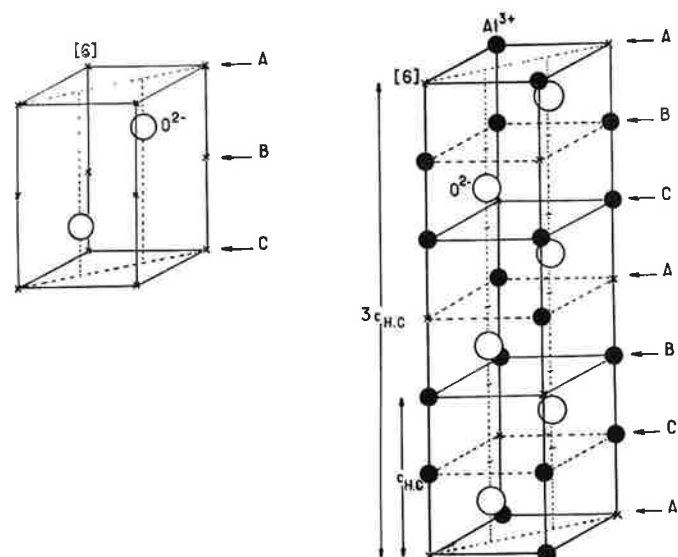


Figure 14.
 Réseau c.f.c d'anions O^{2-} .
 Cations Al^{3+} en sites octaédriques.
 Neutralité électrique impose $Al^{3+} 2/3 [6]$.
 Ordre occupation $[6] ABC$.
 Triplement maille H.C. suivant $c Z = 2$.
 $Al_2O_3, Fe_2O_3, FeTiO_3$,
 Structure type corindon $Al_2O_3\alpha$.

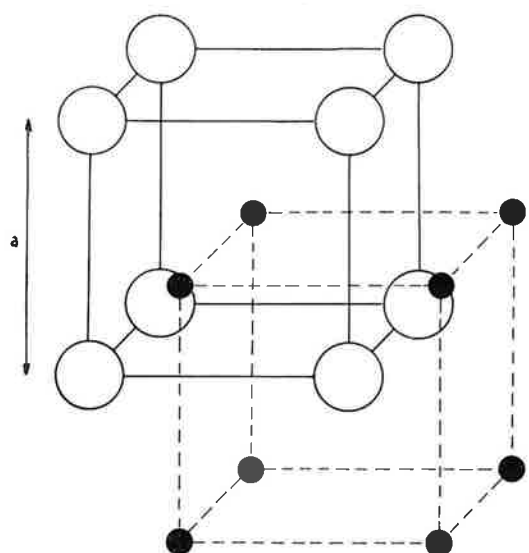


Figure 15.
 ○ X ● A
 $A = Cs^+, NH_4^+, X = Cl^-, Br^-, I^-$
 $A = K^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Eu^{2+}, Yb^{2+}, Ln^{3+}, Th^{4+}$
 $X = [B_6]^{2-}$
 Structure type $CsCl$.

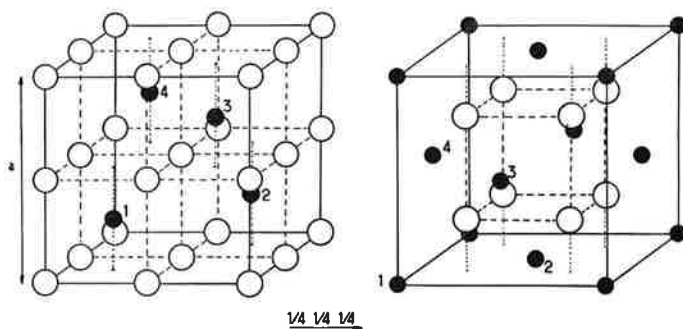


Figure 16.
 ○ X ● A
 Ex.: $SrF_2, SrCl_2, BaF_2$
 $A = Ce^{4+}, Th^{4+}, X = O^{2-}$ (ZrO_2, CaO)
 Structure fluorine CaF_2

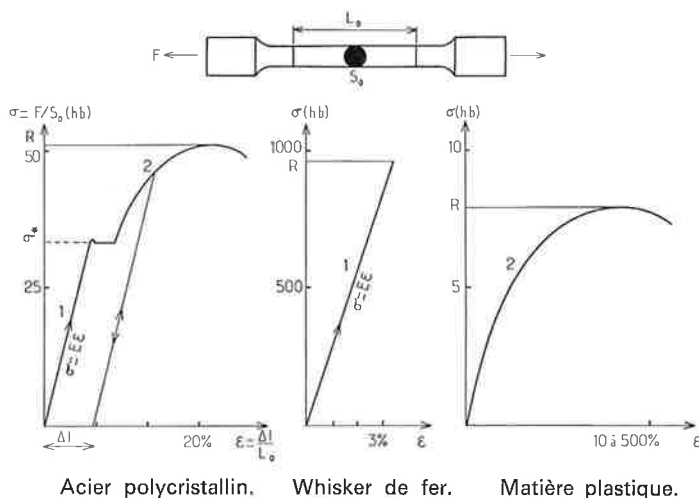
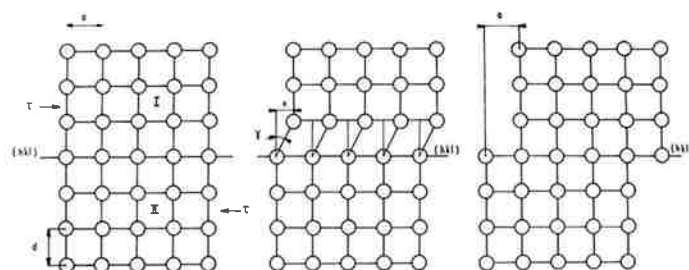


Figure 17.



Calcul de la limite élastique théorique.
 $\tau_{faible} \tau = G \cdot \gamma$ $\tau = \frac{Ga}{2\pi d} \sin 2\pi \frac{x}{a}$ $\tau_{maxi} \tau_M = \frac{G}{2\pi} \neq \frac{G}{10}$
 Figure 18.

On introduira d'abord la notion de *déformation élastique* et de *déformation plastique* en donnant quelques indications sur les essais mécaniques les plus simples (fig. 17) *. On montrera ensuite comment se traduisent ces deux modes de déformation au niveau des réseaux cristallins ce qui permettra de calculer (dans le cas d'un réseau cubique simple d'atomes identiques) la limite d'élasticité du solide (fig. 18) et ultérieurement de la confronter aux valeurs expérimentales. On insistera sur la signification physique des modules d'élasticité (E, G), de la limite d'élasticité σ^* et de la résistance à la rupture, notions importantes (et utiles pour les matériaux) dont on parle peu à l'Université dans ce type d'enseignement. (Voir fig. 19 par exemple qui relie E à Tf).

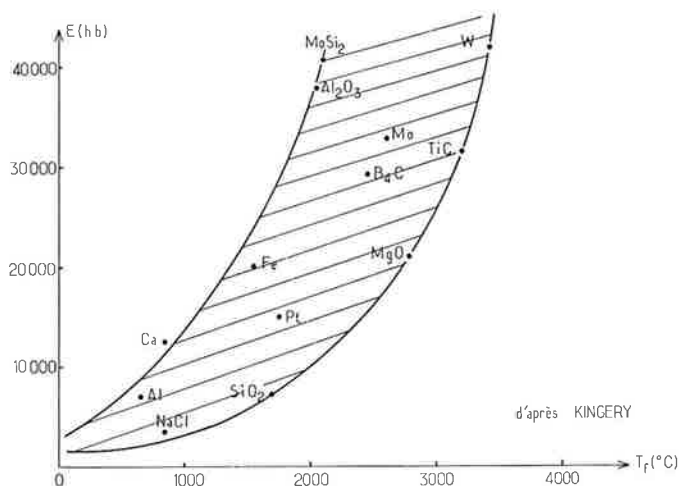


Figure 19.

A partir du désaccord (fig. 20) entre la limite d'élasticité théorique (calculée dans le modèle simple précédent) et les valeurs mesurées

METALLS	G (bars)	σ^* (bars)	σ^*/G
Sn (001)	$1,9 \cdot 10^5$	13	$0,68 \cdot 10^{-4}$
Ag (101)	$2,8 \cdot 10^5$	6	$0,21 \cdot 10^{-4}$
Al	$2,5 \cdot 10^5$	4	$0,16 \cdot 10^{-4}$
Fe	$7,7 \cdot 10^5$	5	$0,65 \cdot 10^{-5}$
Fe "whiskers"	$7,7 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$	0,26

Figure 20.

Vérification de la relation $\sigma^* = \frac{G}{10}$

sur monocristaux, on introduira naturellement la notion de *cristal parfait* (whiskers) et de *cristal réel* (c'est-à-dire de solides contenant des défauts de réseau). Il est capital à ce niveau de détruire le mythe implicitement accepté par bon nombre de collègues universitaires du cristal idéal pour substituer dans l'esprit de l'étudiant, dès le premier cycle, la notion du cristal réel c'est-à-dire très imparfait.

En présentant d'abord (fig. 21) les divers types de *défauts ponctuels*, on indiquera que ce type d'imperfection a une incidence directe sur les propriétés électriques des matériaux (on donnera quelques exemples).

La notion de *dislocation* — ou imperfection linéaire — plus délicate à assimiler, ne sera pas étudiée en détail à ce niveau. On pourra par exemple se limiter à dire qu'une dislocation « coin » est une perturbation causée par l'existence d'un plan cristallographique incomplet dans un réseau cristallin et surtout que ce type de perturbation est susceptible de se mouvoir facilement par glissement dans des plans compacts sous l'effet de faibles contraintes mécaniques (fig. 22). On montrera à titre d'application que le glissement d'une dislocation « coin » a pour résultat une déformation plastique ce qui explique parfaitement le cas de la déformation des métaux (fig. 23). Les dislocations peuvent être mises en évidence expérimentalement à l'aide

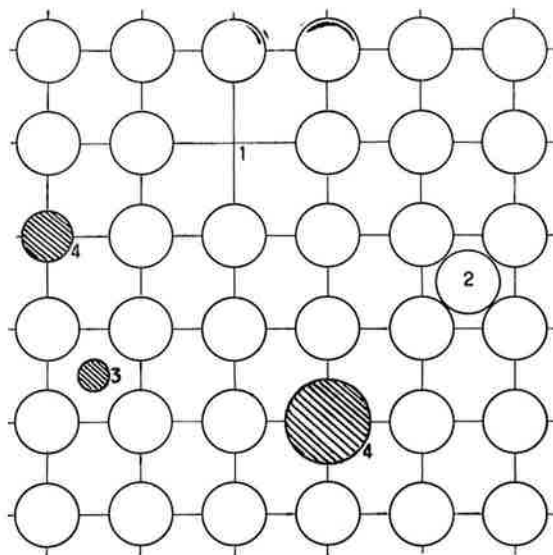


Figure 21.

(1) Lacune, (2) Autointerstitiel, (3) Interstitiel étranger, (4) Etranger en substitution. Défauts de réseau ponctuels.

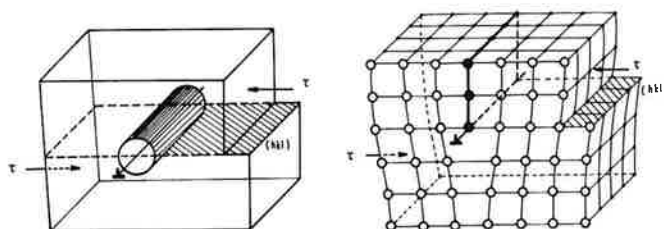


Figure 22.

Dislocation coin ou de Taylor.

des moyens modernes d'investigation des solides (microscopie électronique, rayons X) *.

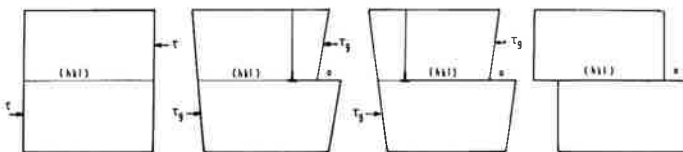


Figure 23.

Déformation plastique résultant du glissement d'une dislocation. $\tau_g = \sigma^* \ll \tau_M$

Cette étude succincte des défauts de réseau s'achèvera sur les imperfections à 2 dimensions et plus particulièrement sur les *joints de grains* qui pourront être schématiquement représentés comme un empilement de dislocations coins (fig. 24).

On devra s'efforcer au cours de cette étude de faire sentir à l'étudiant que l'introduction de défauts de réseau dans un cristal a pour effet de le rendre en général moins stable thermodynamiquement et que par conséquent l'existence reconnue de ces défauts conditionne dans une large mesure les propriétés des matériaux :

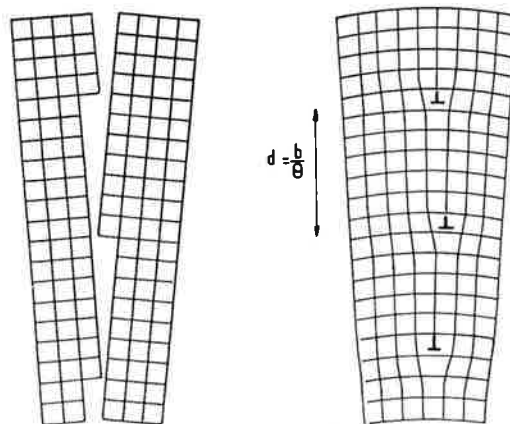
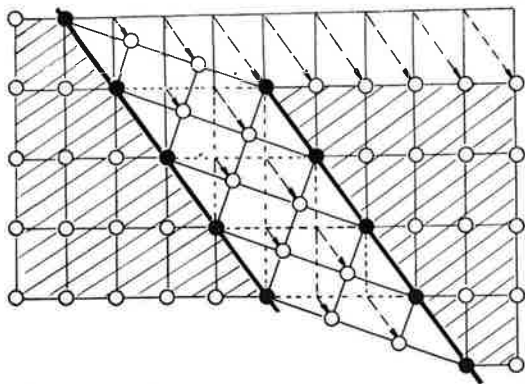
défauts ponctuels : propriétés électriques et possibilités de diffusion à l'état solide ;
défauts linéaires : modes de déformation et mécanismes de croissance ;
défauts de surface : modes de déformation et lieux privilégiés des réactions chimiques (corrosion, précipitation, catalyse).

A.5. Conclusions sur l'étude du premier thème

A l'aide de ce programme l'étudiant aura acquis les connaissances de base de l'état solide nécessaires pour entreprendre les études de chimie minérale moderne de la Maîtrise, tout en ayant été sensibilisé à certaines notions importantes dans le domaine des matériaux (aspects structuraux, relations propriétés-structures).

* On pourra si on ne dispose pas d'un Laboratoire d'essais, présenter le Film « Essais mécaniques fondamentaux des métaux » par H. Nozet, Service du Film de Recherche Scientifique, 96, boulevard Raspail, Paris (6^e).

* Le recours aux films est indispensable dans le cadre d'un exposé succinct sur les dislocations. On retiendra par exemple : « Bubble model for metals » par Bragg et « Dislocations » du Service du Film de Recherche Scientifique.



Joints de mâcles.

Sous-joint à faible désorientation.

Figure 24.

B. Deuxième thème : les équilibres hétérogènes

En raison de l'importance du sujet — dans l'optique d'une option matériaux en particulier — et de la difficulté qu'éprouvent les étudiants à bien assimiler les notions relatives aux équilibres hétérogènes

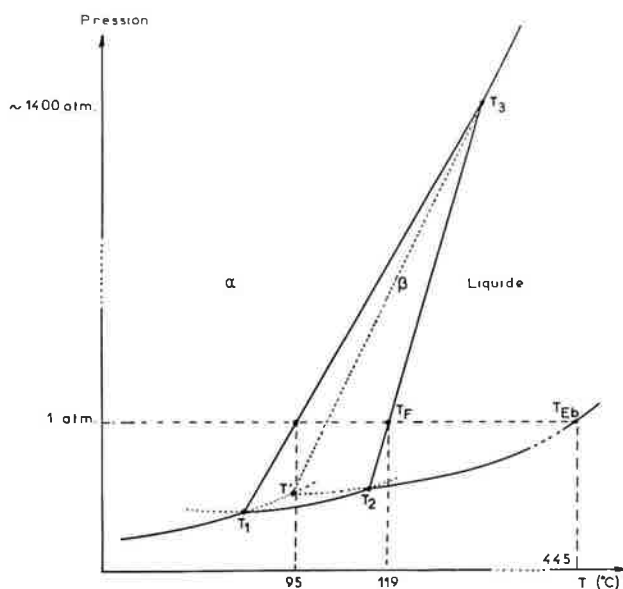


Figure 25.

Type : soufre.

Exemples : silice, eau, carbone.

Diagrammes d'état.

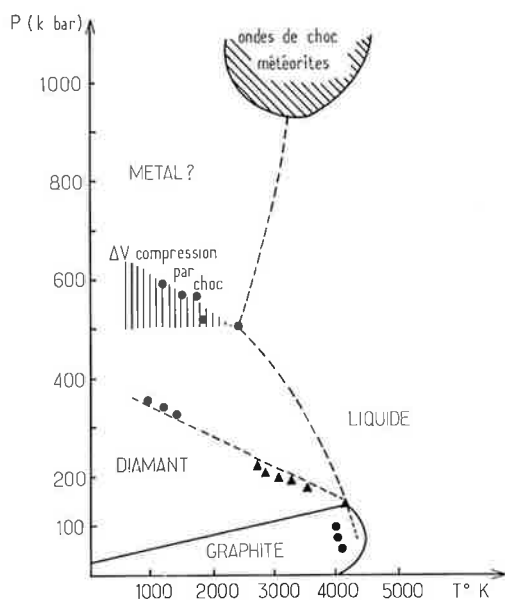


Figure 26.

Diagramme (P, T) du carbone.
(General Electric C°).

qui mettent en jeu des phases solides, il nous a semblé indispensable de consacrer quelques heures de notre cours aux diagrammes d'équilibre. Notre choix s'est volontairement porté sur quelques exemples significatifs ou spectaculaires dans le but de justifier l'intérêt que présentent les diagrammes de phases et surtout d'apprendre à l'étu-

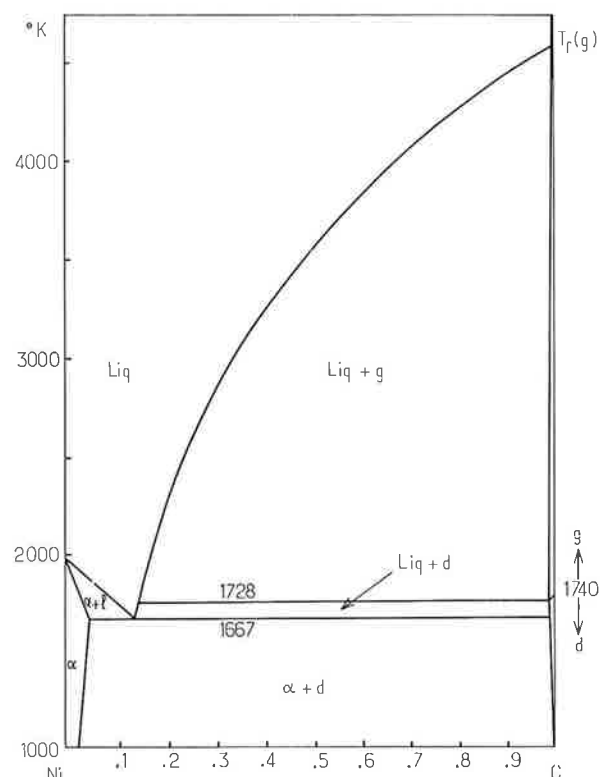


Figure 27.

Diagramme Ni — C à 54 kbar.
(General Electric C°).

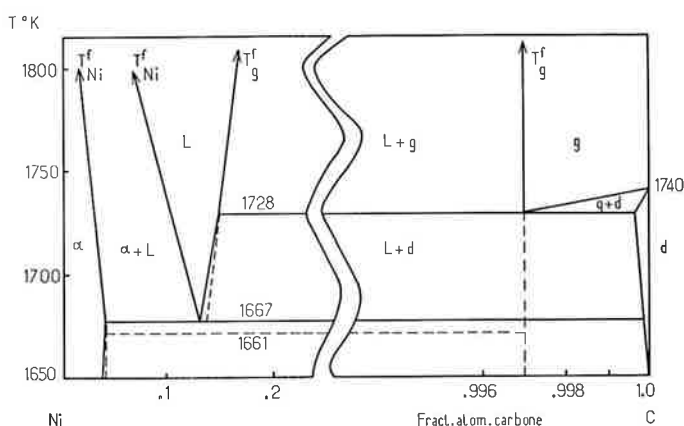


Figure 28.

Diagramme Ni — C à 54 kbar.
(General Electric C°).

diant à s'en servir pour résoudre des problèmes concrets de matériaux :

Exemple I : On a trop tendance à choisir le diagramme d'état du soufre comme illustration d'un cours sur les systèmes unaires. Ce diagramme est certes très intéressant d'un point de vue pédagogique (existence d'une transformation allotropique $\alpha \rightleftharpoons \beta$, d'états métastables), mais il faut bien reconnaître qu'il n'a pas un très grand intérêt pratique (fig. 25). En faisant appel au diagramme d'état du carbone par exemple fig. 26, on se donne la possibilité de parler de la synthèse industrielle du diamant et de faire un bref rappel historique sur l'aventure passionnante que constitue la mise au point du procédé : génération simultanée des hautes pressions et des hautes températures, abaissement de la température de préparation en faisant appel à un catalyseur (en général fer ou nickel liquide), utilisation du diagramme binaire Ni — C pour expliquer la formation sous pression et sous forme stable de la variété diamant (fig. 27 et 28). Enfin, pour montrer que les Français ont fait souvent œuvre de pionniers en Chimie Minérale on renverra l'étudiant à la lecture des publications de Moissan datant de la fin du siècle dernier, dans lesquelles le principe de la préparation du diamant était déjà clairement exposé * (fig. 29).

H. MOISSAN

ANN. CHIM. PHYS. 8, 523, (1896)

"ENFIN, S'IL ETAIT BESOIN D'UNE DERNIERE PREUVE, ELLE NOUS SERAIT FOURNIE PAR CE FER DE CAÑON DIABLO QUI, AU MILIEU D'UNE MASSE METALLIQUE NOUS A PRESENTE, ENTOURES DE CARBONE AMORPHE EN LANIERES NETTEMENT COMPRIEES. DEUX PETITS DIAMANTS TRANSPARENTS A SURFACE RUGUEUSE ET CHAGRINEE. ICI, LA NATURE SEMBLE ETRE PRISE SUR LE FAIT. CE CARBONE A DÛ CRISTALLISER SOUS L'ACTION D'UNE FORTE PRESSION ; LE FER ETAIT A L'ETAT LIQUIDE, ET, GRÂCE A UN REFROIDISSEMENT BRUSQUE, DÛ A UNE CAUSE QUELCONQUE, IL Y A EU CONTRACTION VIOLENTE DE LA MASSE, ET LE CARBONE EST PASSE D'UNE DENSITE DE 2 A CELLE DE 3,5 ; IL A DONNE DU DIAMANT.

TELLES SONT LES IDEES, VRAIES OU FAUSSES, QUI M'ONT AMENE A CHANGER LA DIRECTION DE MES RECHERCHES SUR LE DIAMANT..."

Figure 29.

Exemple II : Le diagramme binaire titane-carbone (fig. 30). Le diagramme Ti — C est très simple puisque n'y figure qu'une seule combinaison intermédiaire le carbure TiC et présente de plus de nombreux avantages sur le plan pédagogique. C'est ainsi que le

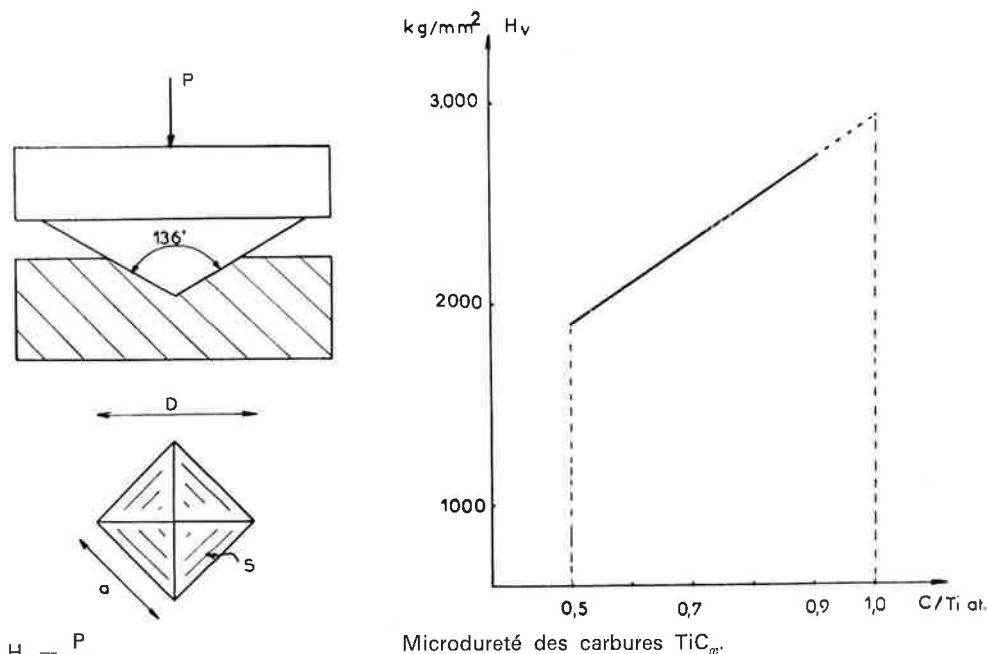


Figure 30.

Le carbure de titane

monocarbure possède la structure NaCl, le carbone se logeant dans tout ou partie des sites octaédriques d'un empilement c.f.c. d'atomes de titane : il en résulte un large domaine d'existence dont la borne supérieure correspond à l'occupation de tous les sites disponibles. A l'aide de cet exemple on pourra introduire la notion de composés lacunaires et de non-stœchiométrie, ce carbure s'écrivant en fait $\text{TiC}_{0.7-1.0}$. On profitera de cet exemple pour attirer l'attention de l'étudiant sur le fait que le maximum de stabilité d'une phase présentant un domaine d'existence ne correspond pas nécessairement à la composition stœchiométrique. De même on montrera que les propriétés des solides sont sensibles à l'existence d'écarts à la stœchiométrie, c'est le cas par exemple de la microdureté (fig. 31). On dira quelques mots sur l'emploi des carbures et des nitrures des éléments de transition pour la fabrication des outils de coupe (Cernets WC/Co).

$$H_v = \frac{P}{S}$$

$$= \frac{a^2}{\sin 68^\circ} \cdot P = 1856 \frac{P}{D^2}$$

Méthode de Vickers.

Figure 31.

* Les illustrations relatives à la synthèse du diamant ont été empruntées à une conférence faite à Bordeaux par le Dr Vedder, Research and Development Center General Electric Co., Schenectady.

Exemple III : Le diagramme binaire tantale-carbone simplifié (fig. 32). Ce diagramme comme le précédent, est très intéressant sur le plan pédagogique puisqu'il fait de même intervenir 2 phases intermédiaires à structures simples : Ta_3C (type CdI_2) et TaC (type $NaCl$) qui présentent toutes deux des écarts à la stœchiométrie par occupation incomplète des sites interstitiels. Le monocarbure (comme la plupart des monocarbures des éléments de transition) a des propriétés réfractaires exceptionnelles : $T_f \neq 4\,000\,^{\circ}C$.

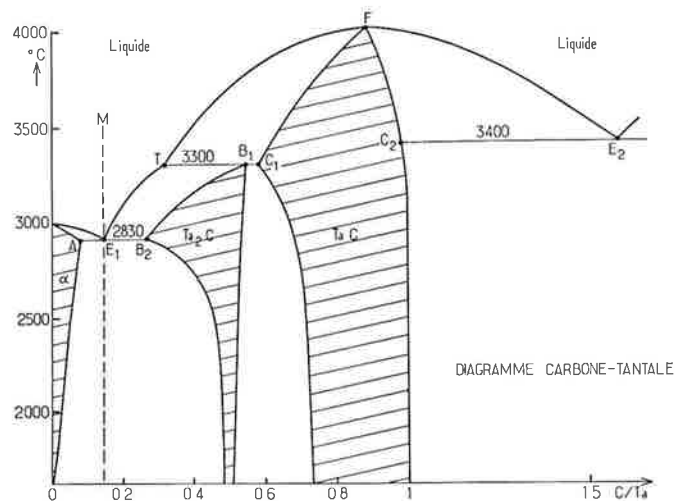


Figure 32.

Il existe de plus dans ce diagramme un équilibre eutectique à $2\,830\,^{\circ}C$ entre le liquide E, d'une part, une phase métallique α et le carbure non stœchiométrique Ta_3C d'autre part. L'occasion nous est donc offerte de parler de la solidification eutectique en mentionnant que si cette solidification est dirigée (à l'aide d'un fort gradient vertical de température) elle conduira à une texture anisotrope et à l'obtention

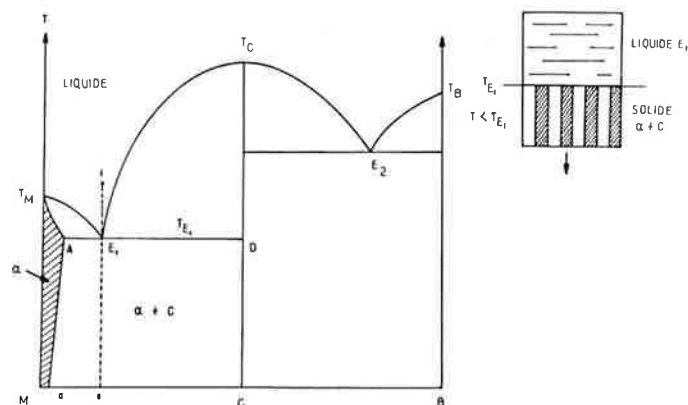


Figure 33.

LIQ $E_1 \rightarrow \alpha_A + C$ T_1
 $\% C = \frac{E_1 A}{E_1 D} = \frac{c - a}{c - e}$
 Solidification eutectique.

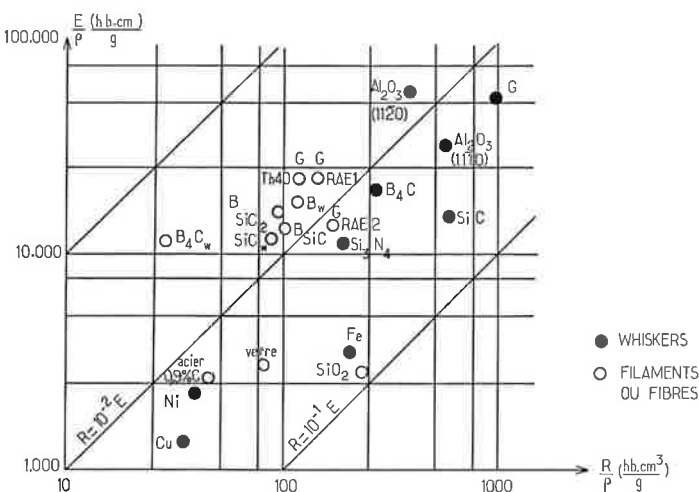


Figure 34.

d'un matériau composite utilisé actuellement dans certaines applications aéronautiques (fig. 33). On précisera ici l'intérêt que présentent généralement les matériaux composites (fig. 34). Ces quelques exemples auront montré l'intérêt de la connaissance des diagrammes d'équilibre : l'étudiant aura vu à quoi ils peuvent servir concrètement dans le domaine des *matériaux de pointe* (qui ne pourront pas être abordés par ailleurs dans les études monographiques). Dans ce chapitre, on aura insisté tout particulièrement sur les problèmes de *miscibilité à l'état solide* (les solutions solides représentent souvent un moyen de faire varier d'une manière continue les propriétés des matériaux) et sur les équilibres à 3 phases (difficiles à assimiler !). La purification par *fusion de zone* pourra être abordée lors de l'étude des équilibres biphasés : des applications seront données dans le domaine des métaux et des semi-conducteurs.

C. Troisième thème : équilibres en solution

Ce paragraphe est un paragraphe de révisions et de compléments des connaissances acquises en première année ; il porte essentiellement sur les notions « acide-base conjugués » (théories de Bronsted et de Lewis) et « oxydant-réducteur ». Il s'agit donc de chimie minérale traditionnelle qui peut néanmoins permettre certains développements au niveau de l'élaboration des matériaux (*électrolyse des sels fondus* par exemple) et surtout pour les problèmes de *corrosion*. A titre d'illustration on traitera l'oxydation du fer et sa protection par revêtements d'étain ou de zinc.

D. Quatrième thème : quelques études monographiques

Les études monographiques — qui constituaient explicitement l'ancien programme de chimie minérale de PC₂ — pourront dans certains cas être orientées dans une direction matériaux. On devra d'ailleurs effectuer un certain dosage entre les connaissances introduites dans les paragraphes de généralités (étude de l'état solide, équilibres hétérogènes) et celles qui peuvent entrer dans les études monographiques.

Exemples : La structure de l'alumine peut être présentée comme exercice d'application après l'étude de l'empilement h.c. ou lors d'une étude générale des oxydes. De même le diagramme d'état de la silice peut être traité soit lors de l'étude des systèmes unaires soit au cours de l'étude monographique des oxydes.

Par ailleurs les études monographiques permettront d'aborder la préparation des matériaux et le comportement de ces derniers dans un environnement chimique donné. De même, c'est au niveau des monographies que l'étude de matériaux comme les *liants hydrauliques* ou les *verres minéraux* sera effectuée.

D.1. Première monographie : L'hydrogène et ses composés binaires
 Il s'agit d'une étude de type classique. Une coloration matériau pourra néanmoins être introduite en traitant largement le problème de l'action de l'hydrogène sur les oxydes.

D.2. Deuxième monographie : L'oxygène

Autre monographie de type classique sur laquelle nous n'insisterons pas si ce n'est pour souligner l'importance des réactions de l'oxygène sur les matériaux non oxygénés (corrosion du fer, protection des métaux, des carbures et des nitrures par les disiliciures, protection de l'aluminium par l'alumine).

D.3. Troisième monographie : L'eau

L'étude de l'eau est très importante et doit nécessairement figurer dans un cours élémentaire de chimie minérale. On n'omettra pas de présenter le diagramme d'état de l'eau et les structures des diverses variétés de glace qui s'établissent facilement à partir des structures élémentaires-types grâce à des filiations structurales (blende-cristoballite-glace, ou wurtzite-tridymite-glace I) et en faisant appel à l'existence des liaisons hydrogène.

D.4. Quatrième monographie : Les oxydes et leurs dérivés

C'est dans cette monographie qu'il est le plus facile d'aborder largement le thème des matériaux d'autant que les oxydes sont des matériaux présentant à la fois une grande variété de propriétés et de nombreuses applications : réfractaires, abrasifs, résistance mécanique, propriétés liantes, propriétés magnétiques. La monographie débutera par des considérations générales sur la nature de la liaison chimique liée à la différence d'électronégativité entre l'oxygène et son partenaire. On en déduira l'existence d'oxydes ioniques (éléments s et d), d'oxydes covalents (la plupart des éléments p) et d'oxydes intermédiaires.

a. Étude des oxydes ioniques des éléments s

Une étude structurale permettra de revoir les notions introduites dans le premier paragraphe puisque les oxydes des éléments ns¹ ont la structure antifluorine Na₂O et ceux des éléments ns² celle de

NaCl à l'exception de BeO. On pourra justifier la stabilité thermique et les propriétés réfractaires des oxydes à structure NaCl par le calcul de leur énergie réticulaire.
 L'étude des propriétés acido-basiques illustrera le thème 3 et permettra d'introduire quelques informations sur la chaux et les mortiers. Comme conséquence de la très grande stabilité des oxydes MO on traitera la préparation endothermique du carbure de calcium CaC_2 .

b. Étude des oxydes ioniques des éléments de transition
 Les points suivants seront plus particulièrement abordés :
 évolution du degré de convalence en fonction du nombre d'oxydation du partenaire de l'oxygène,
 évolution de la coordinence avec le degré d'oxydation,
 évolution des propriétés acido-basiques avec le degré d'oxydation, propriétés oxydo-réductrices.

c. Études des oxydes des éléments p

État physique

Oxydes solides :

Al_2O_3 (ionique). Préparation, obtention de whiskers (fig. 35).

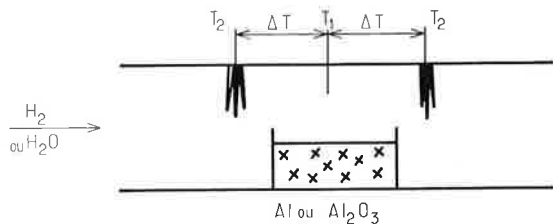
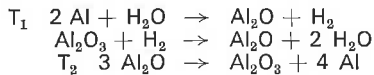


Figure 35.



Mécanisme de formation des whiskers d'alumine α .

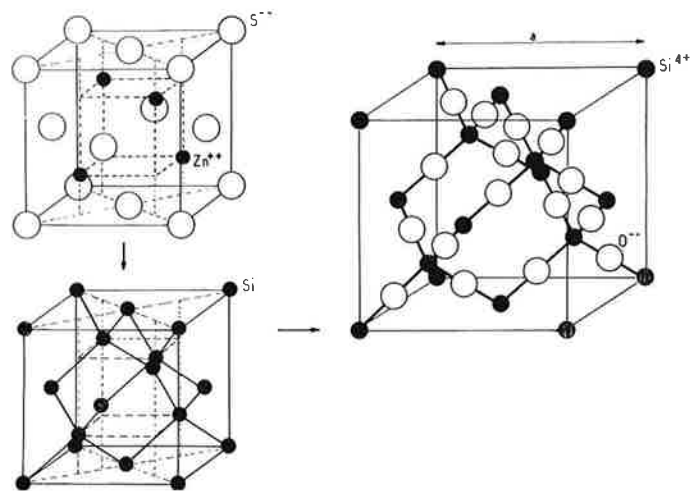


Figure 36.

Filiation structurale : blende $\rightarrow$ diamant $\rightarrow$ cristobalite β
 cfc S^{2-} cfc Si cfc Si^{4+}
 $[4] \text{Zn}^{2+}$ $[4] \text{Si}$ $[4] \text{Si}^{4+}$
 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$

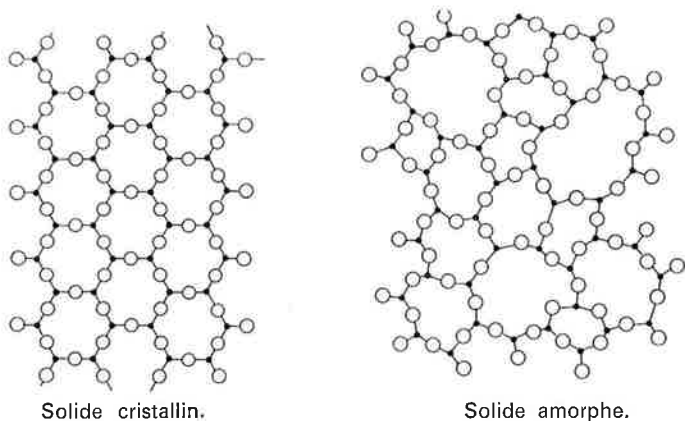


Figure 37.

SiO_2 (covalent). Structures cristallines (quartz, tridymite, cristobalite) déduites de filiations structurales (fig. 36). État vitreux (fig. 37), diagramme d'état de la silice. Cinétique des transformations allo-

tropiques et justification de l'existence d'états hors d'équilibre (fig. 38). La silice fibreuse, un exemple d'éléments de renforcement au sein des matériaux composites (fig. 34). Les verres minéraux à base de silice. Les réfractaires silico-argileux et le diagramme $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (fig. 39).

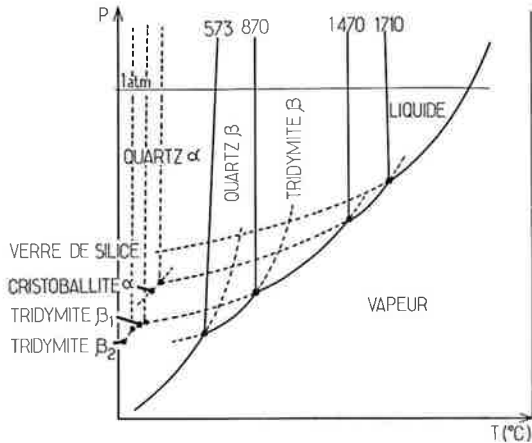
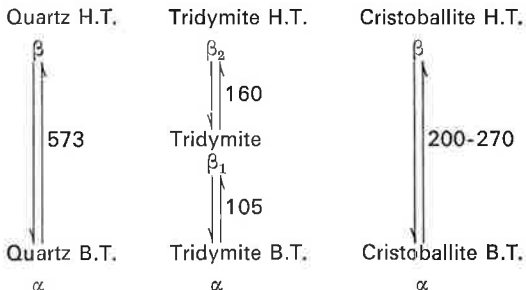


Figure 38.



Transformations allotropiques de la silice.

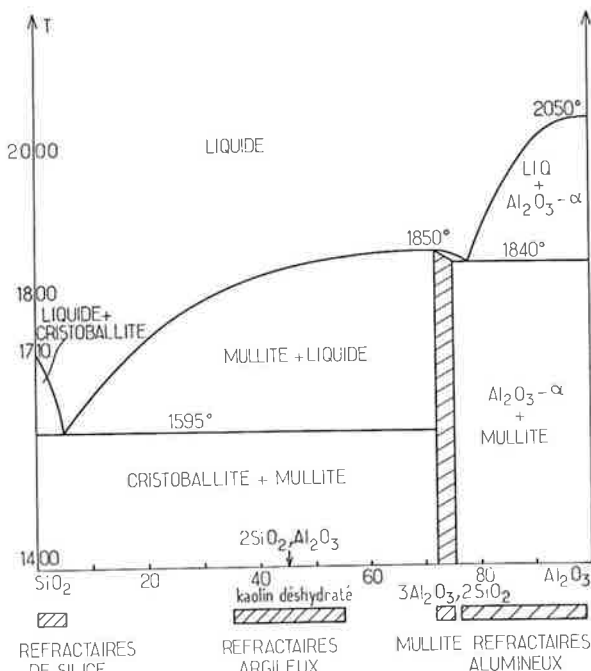


Figure 39.

P_4O_{10} (oxyde moléculaire)

Évolution des propriétés acido-basiques :

Al_2O_3 : oxyde amphotère (traitement des bauxites, prise des ciments),
 SiO_2 : oxyde acide (silicates réfractaires).

Conclusion

Nous avons voulu montrer dans cet exposé qu'il était possible de donner au cours de chimie minérale de 1^{er} cycle, une certaine coloration matériaux. Sans pour autant négliger les notions de chimie minérale traditionnelle, nous sommes conscients du fait que, dans un horaire donné, mettre l'accent sur les matériaux revient à faire

un choix. Nous pensons que ce choix, qui apparaît clairement dans le programme proposé, va à la fois dans le sens de l'évolution de la chimie minérale moderne et dans le sens de la réforme du 1^{er} cycle.

Bibliographie générale

- (1) *Le solide cristallin*, par R. Collongues, Collection SUP P.U.F., 1973.
- (2) *Principes de radiocristallographie*, par J. Barraud, Masson, 1960.
- (3) *Aspect moderne de la physique des solides*, par W. Mercurioff, Masson, 1969.

- (4) *Les dislocations dans les cristaux*, par W. T. Read Jr, Dunod, 1957.
- (5) *Métallurgie générale*, par J. Bénard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, Masson, 1969.
- (6) *Introduction to Ceramics*, par W. D. Kingery, John Wiley, 1960.
- (7) *Introduction à la chimie physique minérale*, par K. B. Harvey et G. B. Porter, Dunod, 1967.
- (8) *Refractory Materials. A Series of Monographs*, Ed. J. L. Margrave. Vol. (2), *The Refractory Carbides*, par E. K. Storms, Academic Press, 1967. Vol. (7), *Transition Metal Carbides and Nitrides*, par L. E. Toth, Academic Press, 1971.

LA CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE

pour ceux qui exigent beaucoup
grâce aux ensembles modulaires

LABORATORY DATA CONTROL

ConstaMetric II L.D.C.



Système de pompage de solvants
à pression constante : 0-350 bars
ou
à débit constant : 0-10 ml/mn
indifféremment, selon les besoins.
Elution isocratique ou en gradient par programmeur électronique.
Poids et encombrement très réduits.

SpectroMonitor I L.D.C.



Détecteur photométrique.
Différentiel à longueur d'onde variable entre 200 et 700 nm, équipé d'un réseau holographique concave :

- sensibilité exceptionnelle,
- versatilité,
- simplicité d'emploi.

Et toujours notre gamme

De pompes, injecteurs, seringues et vannes haute pression, détecteurs ultrasensibles, enregistreurs, colonnes et phases stationnaires.

Système « CHEMINERT » pour la chromatographie en phase liquide moyenne pression.



Agent général pour la France

51 bis, rue Raymond-Lefèvre, 94250 GENTILLY - Tél. 735-96-48

Salon du Laboratoire PARIS, stand M 38, du 9 au 14 décembre 1974.