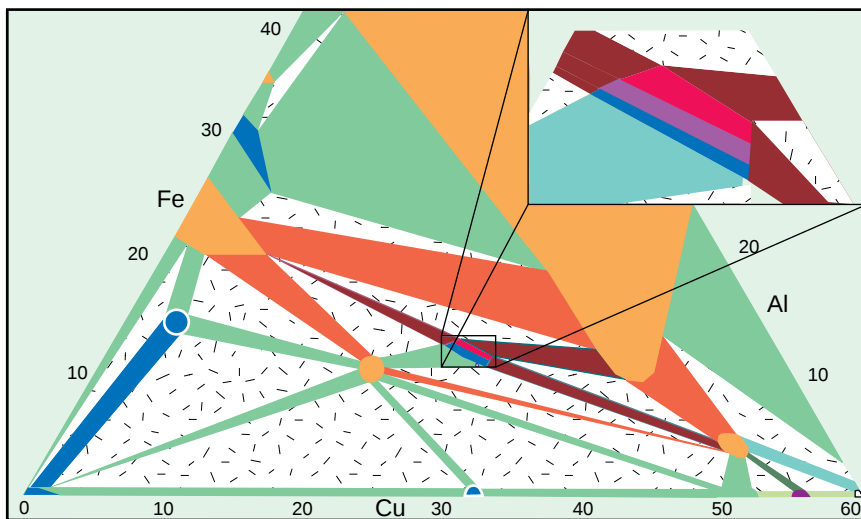




4. COUPE À 700°C du diagramme de phases Al-Cu-Fe montrant en insert un agrandissement de la région de la phase icosaoédrique. Celle-ci se forme dans l'étroite région colorée en rouge qui correspond à une concentration de 1,86 électron par atome. Elle voisine avec des composés cristallins à grande maille (région marquée en bleu) qui possèdent des arrangements atomiques presque identiques. Ce diagramme de phases est la version moderne du diagramme de ce système publié en 1939. Les auteurs soulignaient alors l'existence dans cette région d'une phase nouvelle, impossible à identifier par diffraction des rayons X sur poudre. Les microscopes électroniques n'existaient pas à l'époque...

Les caractéristiques mécaniques sont plus intéressantes à température élevée. La résistance mécanique observée à la température ambiante persiste jusqu'au-delà de 600 °C, ce qui est intéressant industriellement. En comparaison, les alliages aéronautiques de haute performance perdent leurs caractéristiques dès 300-350 °C. Lorsque la température dépasse 650 °C, le quasicristal n'est plus fragile et, au contraire, devient ductile. Des déformations sans rupture de plus de 100 pour cent ont été obtenues par compression de certains alliages quasi cristallins.

Cette transition n'est pas liée uniquement à la mobilité des joints de grains, puisqu'elle est aussi observée dans les monocristaux. L'apparition de la ductilité a été associée à la création d'une forte densité de dislocations, comme dans les alliages classiques lorsqu'ils dépassent leur limite élastique : il est possible que les sauts atomiques entre sites énergétiquement équivalents contribuent également à la déformation du quasicristal ou participent à la création de dislocations dans le cristal.

Avec les techniques modernes de la microscopie à champ proche, on voit les atomes de la surface d'un cristal. Pour cela, on part d'un monocristal que l'on clive directement dans l'ultravide du microscope pour prévenir toute dégradation ultérieure à la fracture. Un

bon métal ou un matériau comme le silicium présente alors des facettes planes où il est facile de reconnaître les arrangements atomiques réguliers du cristal.

Dans les quasicristaux, de telles images sont très difficiles, voire impossibles, à observer. Il est préférable d'abandonner la résolution atomique pour regarder la surface d'un peu plus loin. On voit alors une surface rugueuse, faite de creux et de bosses. La hauteur moyenne (et le diamètre) de ces irrégularités est variable, mais elle ne descend pas au-dessous d'une dizaine d'angströms. Il est tentant d'assimiler ces bosses à des amas constitués d'entités de base qui remplissent, selon une règle d'inflation hiérarchique, la totalité de l'espace (voir la figure 3).

On admet alors que la rupture se propage entre les amas, dans la zone interstitielle, et non pas le long des plans denses d'atomes qui sont identifiés sans difficulté dans les modèles atomiques. Cette hypothèse n'est pas encore complètement validée. Elle aurait pour conséquence, entre autres, que la mécanique de la rupture des quasicristaux serait semblable à celle des verres et que la transition fragile-ductile serait provoquée par une transition de nature semblable à la transition vitreuse caractéristique des matériaux amorphes (mais se produirait au chauffage, et non au refroidissement).

Sauf précautions exceptionnelles, les quasicristaux sont soumis à l'action de l'oxygène de l'air. Des études récentes ont montré qu'ils se couvrent d'une couche d'un oxyde d'aluminium. À la température ambiante, la vitesse à laquelle cet oxyde recouvre la surface est très importante. En revanche, son épaisseur est très faible, de l'ordre de une ou deux couches atomiques, contrairement aux alliages d'aluminium classiques qui se couvrent d'oxydes beaucoup plus épais. Cette couche d'oxyde est étanche (passivante) et elle empêche le passage ultérieur de l'oxygène. Même à des températures proches du point de fusion de l'alliage, la couche d'oxyde ne dépasse pas quelques nanomètres d'épaisseur.

Il en résulte que les quasicristaux sont particulièrement résistants à l'oxydation et qu'ils peuvent soutenir des utilisations prolongées à des températures de quelques centaines de degrés, ce qui est appréciable pour un composé de faible densité. De même, leur résistance à la corrosion est intéressante.

Adhérence et frottements

La faible réactivité chimique de la surface des quasicristaux, que soulignent les expériences d'oxydation et de corrosion, est industriellement prometteuse. C'est vers son étude que se tournent maintenant nombre de recherches tant fondamentales qu'appliquées, puisqu'elle explique vraisemblablement la faible adhérence des quasicristaux avec des liquides ou d'autres solides. Cet effet est, lui aussi, surprenant, car les métaux et alliages usuels présentent des énergies de surface assez élevées qui correspondent habituellement à des forces de « collage » importantes.

Nous avons mis en évidence cette caractéristique des quasicristaux de deux manières distinctes. Notre première approche, très empirique, se rapporte au problème quotidien et incontournable de la cuisson des aliments. Ainsi, nous avons préparé des surfaces de cuisson revêtues de quasicristaux. Elles sont plus adhérentes que les revêtements de PTFE (polytétrafluoroéthylène), mais meilleures que les autres surfaces, en particulier métalliques. Comme la résistance des quasicristaux aux agressions mécaniques, leur stabilité thermique et leur durée de vie sont bien supérieures à celles

des PTFE, les revêtements de quasicristaux offrent un compromis attrayant qui a franchi la porte des laboratoires depuis quelques années déjà.

Pour mesurer les propriétés d'adhérence des quasicristaux, nous pouvons déposer sur la surface d'un échantillon une minuscule goutte d'un liquide dont les propriétés sont connues. Cette goutte est soumise à des forces de tension superficielle qui modèlent sa forme, car les molécules du liquide sont diversement attirées par le substrat solide et par le gaz. L'angle du ménisque de la goutte sur l'échantillon mesure ces tensions superficielles à l'équilibre. Avec cette technique, nous avons comparé les énergies d'adhésion de divers substrats, dont un monocristal de phase icosaoédrique Al-Pd-Mn, pour différents liquides.

L'énergie de surface du monograin de phase icosaoédrique Al-Pd-Mn n'est pas beaucoup plus élevée que celle d'un échantillon de PTFE. Elle est plus faible que celle d'un alliage métallique habituel (tous les autres paramètres de préparation des surfaces étant égaux) et l'on ne détecte pas l'effet de la couche d'oxyde superficielle.

Un autre moyen d'apprécier les qualités d'adhérence de la surface d'un solide met en œuvre une expérience de tribologie : on applique un frot-

teur, l'indenteur, avec une force constante et on le déplace à vitesse constante sur la surface à étudier. On enregistre pendant le déplacement la force qui s'oppose à son mouvement. On étudie après le passage de l'indenteur, les dommages induits. Le frottement résulte de la combinaison des effets de la déformation élastique des deux matériaux, des rugosités des surfaces en contact, des forces d'adhérence, etc. Très souvent intervient aussi un troisième corps dû à la présence d'un lubrifiant, de débris d'usure, etc.

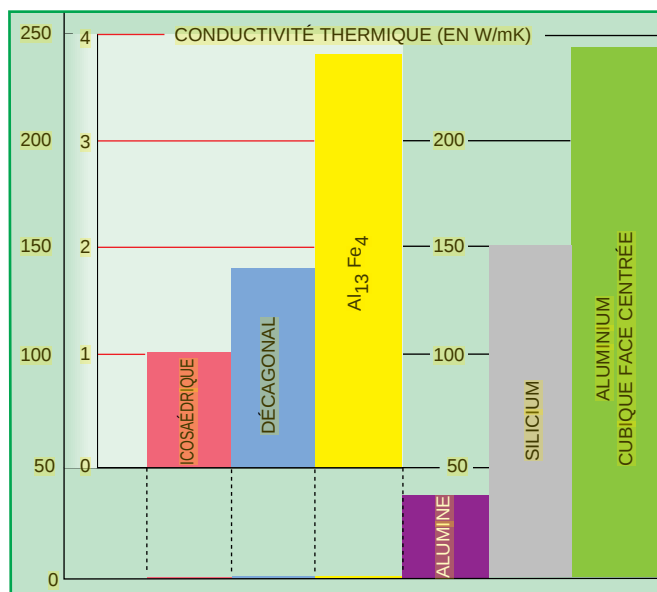
Pour simplifier, nous considérons ici un indenteur en diamant, indéformable et parfaitement lisse. Pour minimiser les effets de rugosité, nous préparons la surface du quasicristal par un polissage soigné, de sorte que sa rugosité macroscopique devienne négligeable. Les causes du frottement se réduisent alors, pour l'essentiel, à la déformation élastique du quasicristal (l'indenteur repousse de la matière sur sa face avant) et aux forces d'adhérence. On effectue plusieurs passages dans la même trace après avoir éliminé, à chaque fois, les débris d'usure.

Le coefficient de frottement est très faible, y compris lorsque la pression exercée sur la surface de contact dépasse notablement la limite de rupture du quasicristal. Cette valeur est préservée (elle a même tendance à

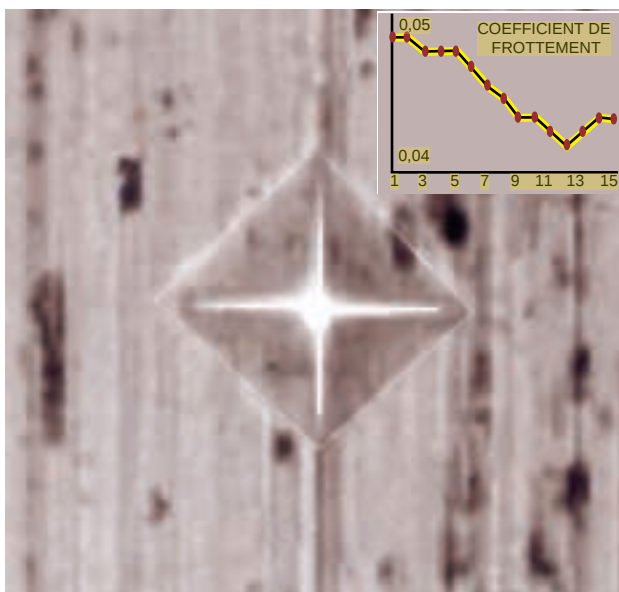
décroître) lors de passages successifs de l'indenteur qui «lisse» la surface. À titre de comparaison, le frottement d'un diamant sur un film de diamant réalisé par pulvérisation cathodique donne un coefficient de frottement identique. Connaissant les caractéristiques mécaniques du quasicristal, on sait évaluer, par la théorie, la contribution au frottement de la déformation du matériau sous l'effet de la charge de l'indenteur. Cette contribution est très proche de la valeur mesurée : autrement dit, les forces d'adhérence ne contribuent pas, ou très peu, au frottement avec le diamant.

La raison pour laquelle les forces d'adhérence à la surface du quasicristal sont si peu élevées reste mystérieuse. Une contribution importante devrait venir de la réduction de la densité d'états au niveau de Fermi et de l'aplatissement de la bande de conduction, car ces paramètres déterminent les échanges électroniques disponibles pour créer des liaisons chimiques au contact d'autres matériaux. Ce point est établi pour le cœur du matériau, mais pas encore pour sa surface. Or, c'est l'extrême surface qui importe dans les phénomènes d'adhérence, et nous savons qu'elle est toujours constituée d'un oxyde. Le sujet reste donc ouvert.

D'autres matériaux d'indenteurs ne produisent pas un frottement sur



5. CONDUCTIVITÉS THERMIQUES à la température ambiante comparées entre un métal : l'aluminium, un semiconducteur : le silicium, un oxyde : Al_2O_3 , un composé approximant de la phase décagonale : $Al_{13}Fe_4$, une phase décagonale et une phase icosaoédrique polycristallines. La conductivité thermique du quasicristal icosaoédrique est 250 fois plus faible que celle de l'aluminium.



6. MICRO-INDENTATION pratiquée au centre d'une rayure d'un quasicristal icosaoédrique par un indenteur en carbure de tungstène fritté. La forme de l'indentation indique que le matériau rayé est ductile, alors qu'il était initialement fragile. En haut, variation du coefficient de frottement lors de passages successifs d'un indenteur diamant.