

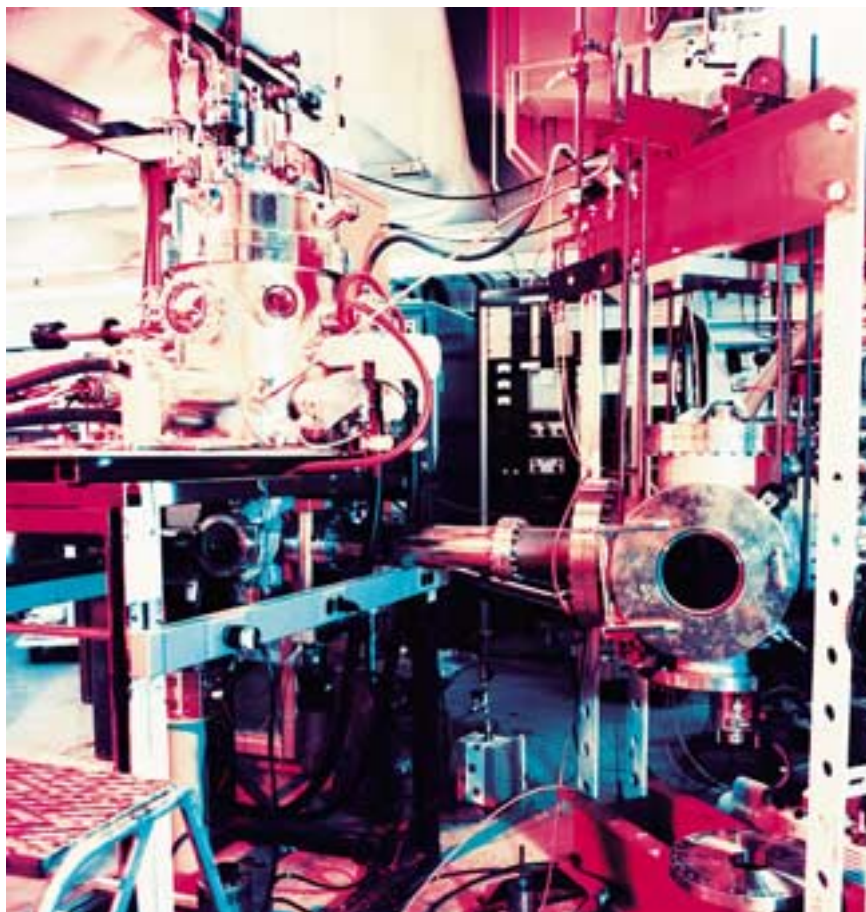
Ayant d'abord fabriqué de la poudre ultrafine d'oxyde de titane, nous avons cherché à l'agglomérer en un bloc de taille macroscopique. Qu'obtiendrait-on par un frittage, où l'on comprime la poudre tout en la chauffant suffisamment pour que les grains se lient les uns aux autres en échangeant des atomes? Les chimistes pensaient que le frittage d'une poudre nanométrique interviendrait à une température inférieure à celles qui sont habituellement nécessaires et produirait un solide plus compact (de petits grains sont plus faciles à empiler de façon compacte). Toutefois, avant la mise au point de notre méthode de synthèse, les poudres céramiques fines étaient obtenues par des techniques de précipitation à partir de solutions ; ces agglomérats étaient difficiles à compacter, et les solides frittés que l'on fabriquait étaient souvent poreux.

## Une céramique plus dure

Nos poudres nanométriques de titane étaient également agglomérées, mais ces agglomérats étaient si fragiles que

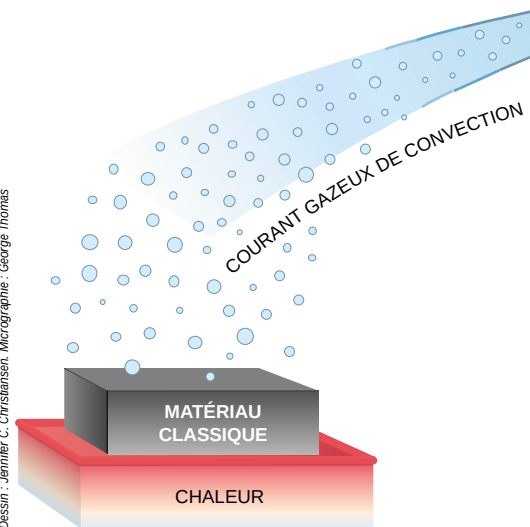
les grains se soudaient ou se disjoignaient aussitôt. En outre, notre poudre ultrafine avait d'excellentes propriétés mécaniques et rhéologiques. Elle pouvait être frittée à des températures inférieures d'environ 600 °C à celles requises pour l'oxyde de titane classique (1 400 °C). Le solide obtenu était aussi plus dur et moins cassant.

L'oxyde de titane nanophase est même malléable : à température ambiante, il prend la forme du moule où on le presse. De surcroît, de nombreuses autres céramiques nanophases ont la même propriété. En 1988, nous avons analysé plus finement ces propriétés. À température ambiante, l'oxyde de titane nanophase devient beaucoup plus malléable lorsque la taille de ses grains est inférieure à 30 nanomètres. Cette découverte ouvrait la voie vers la mise en forme directe par emboutissage : on pourrait fabriquer rapidement et à faible coût des pièces en céramique, pour l'industrie automobile, par exemple. En outre, ces pièces résisteraient mieux aux hautes températures ou à l'atmosphère corrosive qui règnent dans un moteur.



**2. ON FABRIQUE LES NANOMATÉRIAUX à l'aide d'une chambre de synthèse (en haut, à gauche) et d'une presse (en bas, à droite).**

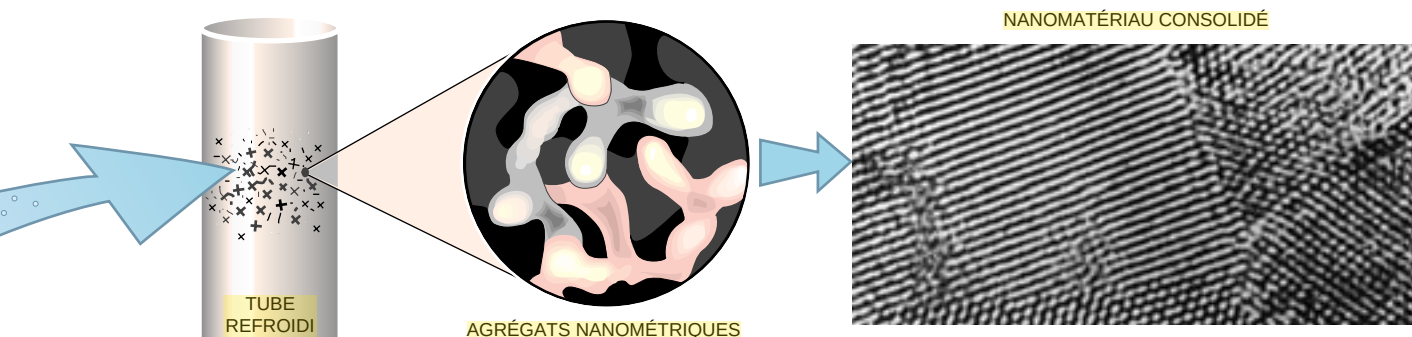
**3. QUAND ON CHAUFFE un bloc métallique au-dessus de son point de fusion, des atomes s'évaporent. Ils se condensent en agrégats qui sont conduits, par convection, jusque dans un tube collecteur, où ils sont refroidis. Ces agrégats sont ensuite retirés du tube, puis compactés dans une presse.**



Dessin : Jennifer C. Christiansen. Micrographie : George Thomas

Une autre équipe a déformé de l'oxyde de titane nanophase très dense en le comprimant à des températures aussi élevées que 800 °C ; la déformation peut atteindre 60 pour cent sans rupture, alors que les céramiques ordinaires cassent toujours dans de telles conditions. Récemment, une équipe a démontré la faisabilité de l'emboutissage de l'oxyde de titane nanophase, rapprochant ce procédé de l'industrialisation.

Comment des matériaux si fragiles que des céramiques se déforment-ils ainsi sans casser, quand ils sont de type nanophase? Lorsque l'on marche sur un tas de sable, les grains glissent les uns sur les autres. Dans le cas d'un solide massif, en revanche, les grains sont liés, de sorte que si l'on comprime un point, beaucoup de liaisons intergranulaires se rompent simultanément et une cassure apparaît. Lorsqu'une fracture commence à se former, des atomes voisins se déplacent pour la combler : plus les grains sont petits, plus la distance que ces atomes doivent parcourir est courte, et donc plus la réparation est rapide. Des grains nanométriques glissent donc plus facilement les uns sur les autres que des grains millimétriques. Les céramiques ordinaires que sont les minéraux se déforment ainsi, mais en plusieurs millions d'années. Les céramiques nanophases, qui ressemblent plus à un tas de sable, supportent une déformation rapide, compatible avec les procédés industriels.



La dureté des métaux varie en sens inverse de celle des céramiques : plus les grains des métaux classiques sont petits, plus le matériau est dur. Les métaux nanophases seraient-ils durs à l'extrême ? Nous avons fabriqué du palladium et du cuivre nanophases ; puis nous avons mesuré leur dureté en fonction de la taille de leurs grains. La dureté du cuivre augmente à mesure que la taille moyenne de ses grains diminue : quand les grains ont 50 nanomètres de diamètre, le cuivre nanophase est deux fois plus dur que le cuivre classique ; avec des grains de 6 nanomètres (la plus petite taille que nous obtenons), il est cinq fois plus dur. Ces résultats ont été confirmés par différentes méthodes, pour plusieurs métaux nanophases.

Pourquoi cette dureté exceptionnelle ? Un métal est déformé lorsque ses plans atomiques cristallins glissent les uns sur les autres. Imaginons un

tapis posé sur un parquet (le tapis représente un plan cristallin et le parquet un autre) : si nous essayons de faire glisser le tapis à plat, le frottement de toute sa surface s'oppose au mouvement ; en revanche, si nous plissons le tapis sur toute sa largeur à l'une de ses extrémités et que nous propageons ce pli de l'autre côté, le tapis se déplace facilement. Le pli est analogue à un défaut dans un plan atomique nommé dislocation : les métaux se déforment par la propagation de dislocations. Pour renforcer la dureté des métaux ordinaires, on peut disposer des obstacles sur le chemin des dislocations, telles des interfaces entre des grains différemment orientés, des joints de grains. C'est pourquoi la réduction de la taille des grains, qui augmente la densité des joints de grains, accroît la dureté.

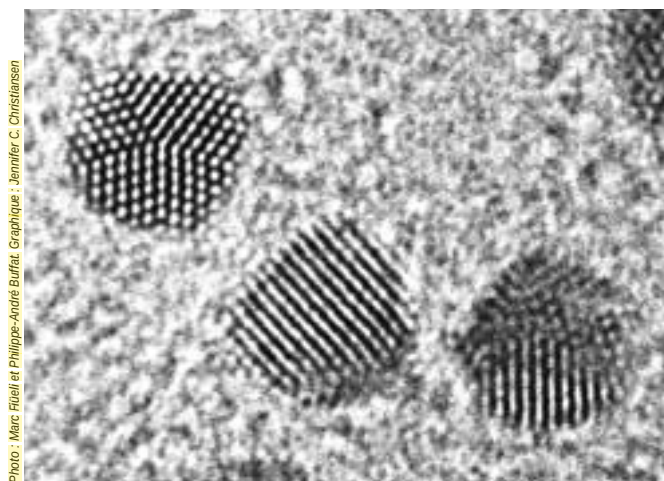
Les métaux nanophases sont-ils particulièrement durs parce qu'ils contiennent un grand nombre de joints de grains capables d'empêcher la propagation de dislocations ? Les analyses ont montré que la cause de leur dureté est ailleurs : en observant en microscopie électronique à transmission des agrégats métal-

liques et des métaux nanophases, nous avons découvert que les agrégats, isolés ou compactés, sont la plupart du temps dépourvus de dislocations. Ils sont simplement trop petits pour en contenir, et celles-ci sont difficiles à créer.

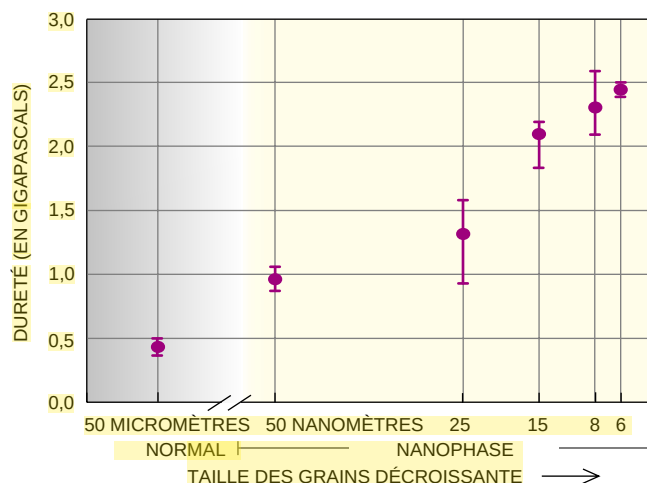
## Plus de transparence

Les caractéristiques optiques des nanomatériaux dépendent également de la taille et de la disposition des agrégats. Par exemple, des particules de 1 à 50 nanomètres de diamètre sont trop petites pour disperser la lumière visible, dont la longueur d'onde est comprise entre 380 et 765 nanomètres : elles perturbent aussi peu la propagation des rayonnements lumineux qu'un canot de sauvetage brise les lames de l'océan. Autrement dit, les solides nanophases sont transparents s'ils ne contiennent pas de pores de taille supérieure à celle des agrégats. Une céramique transparente d'oxyde d'yttrium, qui est habituellement un matériau opaque, a ainsi été fabriquée.

Au contraire, les rayonnements de longueur d'onde inférieure, tels



**4. DES AGRÉGATS D'OR** d'environ trois nanomètres de diamètre, observés ici en microscopie électronique à transmission sur un film de carbone amorphe, ne contiennent que quelques plans atomiques (traits blancs et noirs).



**5. LA DURETÉ DU CUIVRE NANOPHASE** augmente quand la taille de ses grains diminue. Les grains nanométriques ne contiennent pas beaucoup de dislocations, défauts qui facilitent la déformation du métal massif.

## Réactivité et taille des agrégats

**E**n 1973, une équipe du Laboratoire de physico-chimie des rayonnements, à Orsay, observait, pour la première fois, que les propriétés d'agrégats de quelques atomes métalliques sont différentes de celles du métal massif. Dans les agrégats, la force des liaisons chimiques entre les atomes dépend beaucoup de leur nombre, surtout quand celui-ci est faible. Ce nombre d'atomes gouverne toutes les propriétés physiques et chimiques des agrégats.

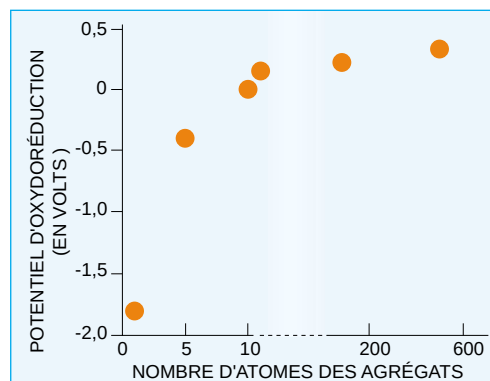
Depuis cette date, nous synthétisons des petits agrégats en solution, en transformant des ions métalliques en atomes neutres à l'aide de rayonnements ionisants (gamma, X ou faisceau de particules). Les atomes, formés isolément, s'agrègent progressivement. La taille finale des agrégats varie de quelques atomes à quelques centaines d'atomes. Elle est ajustée par le réglage de la dose de rayonnement et par l'ajout de molécules tensioactives qui forment une enveloppe autour de chaque agrégat et le stabilisent. Pour des conditions données, tous les agrégats croissent à la même vitesse et atteignent donc des tailles très proches. On observe directement, comme dans un film au ralenti, les différentes étapes, de la formation des atomes isolés à la coalescence des agrégats, en associant l'irradiation par des impulsions brèves (fournies par un faisceau de particules) à une détection spectroscopique en fonction du temps.

Les agrégats formés en solution par synthèse radiolytique peuvent être déposés à la surface de divers matériaux (oxydes, électrodes métalliques ou semi-conductrices, fibres de carbone), ou insérés dans les pores d'un matériau (membrane polymère, zéolithe). Des agrégats bimétalliques sont produits avec la même méthode, à partir d'une solution qui contient des ions de deux métaux : selon les conditions d'irradiation, on conduit la synthèse soit vers des structures où le cœur est formé du métal le plus noble et l'enveloppe du moins noble, soit vers un véritable alliage, comme dans une solution solide, avec parfois même des arrangements ordonnés des deux types d'atomes.

Plusieurs sociétés industrielles se sont intéressées à ces agrégats synthétisés par voie radiolytique, afin d'en exploiter les propriétés. Diverses applications sont utilisées ou en cours de développement : en catalyse, en électronique, en optique non linéaire et dans les processus photographiques.

La principale propriété thermodynamique d'un agrégat est sa capacité à perdre ou à gagner un électron en réagissant avec un autre système chimique, capacité caractérisée par une grandeur mesurable nommée potentiel d'oxydoréduction. La variation de ce potentiel d'oxydoréduction en fonction du nombre d'atomes des agrégats a été établie (voir la figure) : on introduit en solution une molécule référence, qui peut échanger des électrons avec les agrégats, et dont on connaît le potentiel d'oxydoréduction. Les agrégats les plus petits perdent des électrons et se dissolvent : leur potentiel est inférieur à celui de la référence. En revanche, les agrégats de potentiel supérieur à celui de la référence gagnent des électrons et, par la réduction successive d'ions métalliques à leur surface, leur taille augmente. Grâce à ces études, le mécanisme du développement photographique, employé empiriquement depuis plus d'un siècle, est enfin complètement expliqué. Ces travaux permettront d'améliorer la qualité des émulsions photographiques.

Jacqueline BELLONI, URA 75 du CNRS et Université Paris Sud



**Plus un agrégat métallique est petit, plus son potentiel d'oxydoréduction est faible : les plus petits agrégats s'oxydent beaucoup plus facilement que le métal massif. Le potentiel est ici rapporté à l'électrode normale à hydrogène**