

Matériaux pour l'ingénieur :

Physique des matériaux métalliques

Baptiste Bergeot

Maître de Conférences - baptiste.bergeot@insa-cvl.fr - bureau D03

4A Centre Val de Loire (FISE et FISA)



Introduction

Composition et structure des matériaux

Diffusion à l'état solide

Propriétés mécaniques

Plan du cours

Introduction

1.1 Généralités

1.2 Classification des matériaux et des propriétés

Composition et structure des matériaux

Diffusion à l'état solide

Propriétés mécaniques

Plan du cours

Introduction

1.1 Généralités

1.2 Classification des matériaux et des propriétés

Composition et structure des matériaux

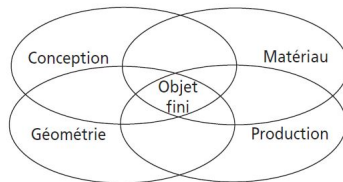
Diffusion à l'état solide

Propriétés mécaniques

Introduction

Les objets qui nous entourent, que nous manipulons quotidiennement, sont tous constitués d'une matière choisie pour sa bonne adaptation à la fonction de l'objet en question et au procédé utilisé pour conférer à l'objet la forme souhaitée.

La notion de **matériau** est donc rigoureusement indissociable de l'intérêt que peut présenter la substance en question pour l'obtention d'un objet fini.



Définition d'un matériau

Définition symbolique et résumée

Un **matériau** est une **matière** dont on fait un **matériel**.

Définition plus précise et plus complète

Un **matériau** est la **forme marchande d'une matière première** choisie en raison de **propriétés d'usage spécifiques** et mise en œuvre par des **techniques appropriées** pour l'obtention d'un **objet de géométrie donnée et à fonction préméditée**.

Étude des matériaux = étude interdisciplinaire

- Propriétés des matériaux gouvernées par des phénomènes physiques, chimiques, mécaniques...
- À la frontière entre les domaines plus fondamentaux de la **physique du solide**, de la mécanique des milieux continus, des mathématiques... et la démarche pragmatique utilisée en conception ou en évaluation des coûts.

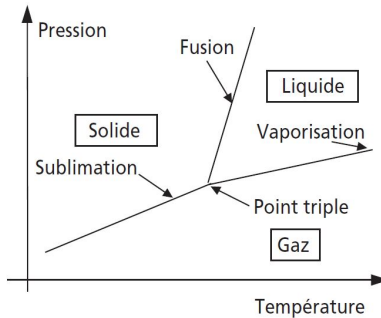
Propriété des matériaux

Origine des propriétés des matériaux

- **Composition chimique** (nature des espèces atomiques qui constituent le matériau)
- **Microstructure** (organisation des atomes constitutifs)

Facteurs influençant la microstructure (l'état physique de la matière)

- Température
- Pression



Influence de la température

La **température** = mesure le degré d'agitation et de désordre (ou entropie) des atomes. Lorsqu'elle s'élève, les atomes vibrent à la fréquence de Debye ν_D , occupant un espace plus important (d'où la **dilatation thermique**) et se déplaçant plus facilement, d'où la **diffusion**. Ce n'est qu'au **zéro absolu** de l'échelle Kelvin que les atomes sont immobiles.

À **température élevée**, la matière est à l'**état gazeux**, état caractérisé par une **distance importante** entre atomes ou molécules disposés alors en **désordre**. Un gaz est donc compressible et très fluide.

À **température plus basse**, les forces d'attraction interatomiques ou intermoléculaires deviennent non négligeables devant l'agitation thermique et peuvent provoquer le passage à l'**état liquide**. Les atomes ou molécules sont alors en désordre, mais à courte distance. Un liquide est donc fluide et peu compressible.

À **température encore plus basse**, les forces d'attraction interatomiques devenant encore plus prépondérantes, la matière peut passer à l'**état solide cristallisé**, augmentant ainsi en général sa compacité. Les atomes sont alors ordonnés et à courte distance. Un solide cristallin est donc très peu fluide et très peu compressible.

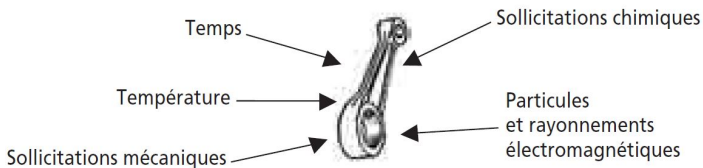
Si l'**abaissement de température s'effectue rapidement par rapport à la mobilité atomique**, les atomes n'ont pas la possibilité de s'ordonner avant que l'arrêt de la diffusion ne les immobilise. Le liquide se fige alors en **solide amorphe ou vitreux**, les atomes y sont en **désordre à courte distance**.

Influence de la pression

La pression joue également un rôle dans les changements d'état de la matière :

Une **augmentation de pression tend à élever les températures de changement d'état**, car son action stabilise les états condensés (solide, liquide), par rapport à l'état dispersé (gazeux). Cet effet est perceptible sur la plupart des matériaux (à l'exception notable de la glace, forme solide de l'eau).

Les matériaux sont destinés à la réalisation d'objets capables de résister aux manipulations et au moins aux sollicitations de leur propre poids. La figure ci-dessous montrent les principales sollicitations que peut subir une pièce.



Plan du cours

Introduction

1.1 Généralités

1.2 Classification des matériaux et des propriétés

Composition et structure des matériaux

Diffusion à l'état solide

Propriétés mécaniques

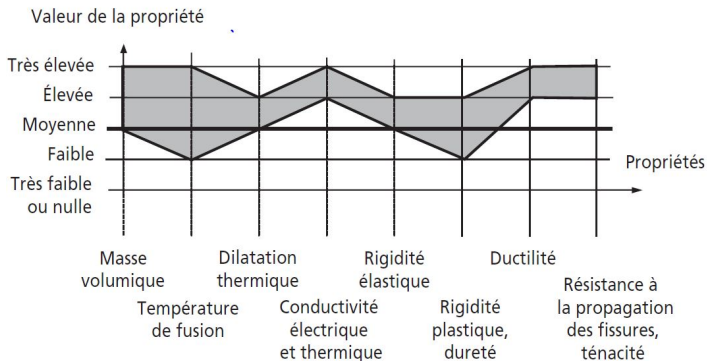
Les grandes classes de matériaux

Propriétés physico-chimiques et propriétés d'usage des matériaux étroitement liées à la nature des liaisons chimiques entre les atomes qui les constituent.

C'est sur cette base qu'est établie la distinction entre les principales classes de matériaux :

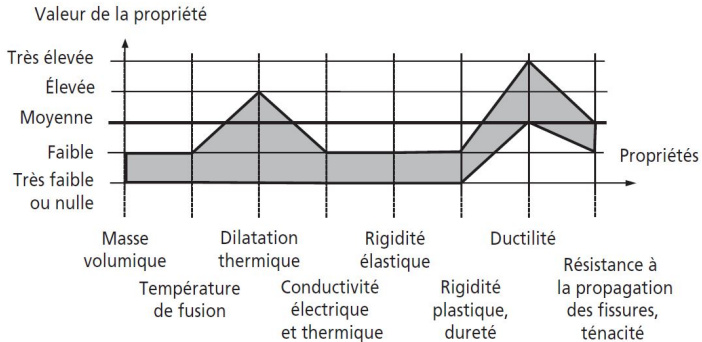
- **Matériaux métalliques.** Ce sont les métaux purs et leurs mélanges, ou alliages, comportant essentiellement des liaisons métalliques.
- **Matériaux organiques.** Ce sont les matériaux d'origine biologique, les polymères et élastomères de synthèse, comportant des liaisons covalentes et des liaisons faibles.
- **Matériaux minéraux.** Ce sont les roches, oxydes, verres minéraux, céramiques comportant des liaisons ioniques et/ou des liaisons covalentes.
- **Matériaux composites.** Ils associent de manière structurée à fine échelle des matériaux différents, appartenant éventuellement à des classes différentes parmi les trois précédentes.

Matériaux métalliques



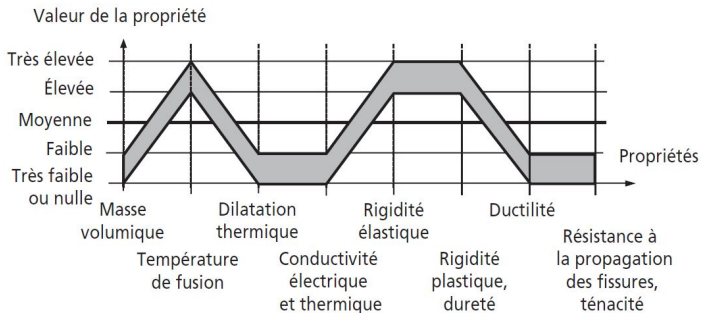
Les principales propriétés des grandes classes de matériaux

Matériaux organiques



Les principales propriétés des grandes classes de matériaux

Matériaux minéraux



Les principales propriétés des grandes classes de matériaux

Matériaux composites

Selon leur structure et la nature de leurs composants, les propriétés des matériaux composites sont extrêmement variables :

- **Intermédiaires** entre les propriétés des matériaux qui les constituent.
- Parfois **émergentes**.

Plan du cours

Introduction

Composition et structure des matériaux

- 2.1 Classification des éléments chimiques
- 2.2 Liaison chimique
- 2.3 Structure des matériaux solides
- 2.4 Défauts dans les solides cristallins

Diffusion à l'état solide

Propriétés mécaniques

Plan du cours

Introduction

Composition et structure des matériaux

- 2.1 Classification des éléments chimiques
- 2.2 Liaison chimique
- 2.3 Structure des matériaux solides
- 2.4 Défauts dans les solides cristallins

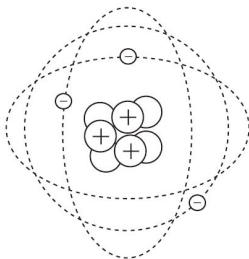
Diffusion à l'état solide

Propriétés mécaniques

Brique de la matière : l'atome

Structure de l'atome

- **noyau** : **protons** et éventuellement **neutrons** ;
- **cortège électronique** gravitant autour du noyau : électrons en nombre égal aux protons dans un atome à l'équilibre.



– 3 électrons

– 3 protons

⇒ **numéro atomique (nombre de protons) $Z = 3$**

Noyau :

– 3 protons

– 4 neutrons

⇒ **masse atomique (nombre de protons
et de neutrons) $A = 7$**

Exemple de l'atome de lithium.

Brique de la matière : l'atome

Les protons sont chargés positivement et les électrons négativement, de charges élémentaires égales en valeurs absolues, de sorte que l'atome est électriquement neutre à l'état d'équilibre.

La masse de l'électron est négligeable devant celle du proton ou du neutron.

Particule	Masse (au repos)	Charge électrique
Électron	$9,110 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	$- 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Proton	$1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	$+ 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Neutron	$1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	0

Les orbites des électrons occupent dans un atome des couches successives, correspondant à des niveaux d'énergie discrets, qui deviennent des **bandes** dans les solides regroupant plusieurs atomes.

Ces niveaux ne peuvent contenir qu'un nombre limité d'électrons : **deux pour le premier, huit pour les niveaux suivants** (du moins lorsqu'ils se trouvent en position externe).

Classification périodique des éléments chimiques

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.periodni.com/fr/>

LEGENDE :

- Métaux (bleu)
- Métalloïdes (orange)
- Non-métaux (vert)
- Métaux alcalins (bleu clair)
- Métaux alcalino-terreux (bleu très clair)
- Métaux de transition (bleu foncé)
- Lanthanides (bleu très foncé)
- Actinides (bleu très foncé)
- Chalcogènes (vert clair)
- Halogènes (vert foncé)
- Gaz nobles (bleu très foncé)

ÉTAT PHYSIQUE (25 °C, 101 kPa) :

- Ne - gaz
- Hg - liquide
- Fe - solide
- Ts - synthétique

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS :

PÉRIODE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H HYDROGÈNE 1.0079																	2 He Hélium 4.0026
2	3 Li LITHIUM 6.941	4 Be BERYLLIUM 9.0122											5 B BORÉ 10.811	6 C CARBONE 12.011	7 N AZOTE 14.007	8 O OXYGÈNE 15.999	9 F FLUOR 18.998	10 Ne NEON 20.180
3	11 Na SODIUM 22.990	12 Mg MAGNÉSIMUM 24.305											13 Al ALUMINIUM 26.982	14 Si SILICIUM 28.086	15 P PHOSPHORE 30.974	16 S SOUFRE 32.065	17 Cl CHLORE 35.453	18 Ar ARGON 39.948
4	19 K POTASSIUM 39.098	20 Ca CALCAIRE 40.078	21 Sc SCANDIUM 44.956	22 Ti TITANE 47.867	23 V VANADIUM 50.942	24 Cr CHROME 51.996	25 Mn MANGANESE 54.938	26 Fe FER 55.845	27 Co COBALT 58.933	28 Ni NICKEL 58.693	29 Cu CUIVRE 63.546	30 Zn ZINC 65.38	31 Ga GALLIUM 69.723	32 Ge GERMANIUM 72.64	33 As ARSENIC 74.922	34 Se SELENIUM 78.96	35 Br BROME 79.904	36 Kr KRYPTON 83.798
5	37 Rb RUBIDIUM 85.468	38 Sr STRONTIUM 87.62	39 Y YTRITIUM 88.906	40 Zr ZIRCONIUM 91.224	41 Nb NIOBÉ 92.906	42 Mo MOLYBDÈNE 95.96	43 Tc TECHNÉTIUM (98)	44 Ru RUTHÈNIUM 101.07	45 Rh RHODIUM 102.91	46 Pd PALADIUM 106.42	47 Ag ARGENT 107.87	48 Cd CADMIUM 112.41	49 In INDIUM 114.82	50 Sn ÉTAIN 118.71	51 Sb ANTIMOINE 121.76	52 Te TÉLURE 127.60	53 I IODE 126.90	54 Xe XÉNON 131.29
6	55 Cs CÉSURIUM 132.91	56 Ba BARYUM 137.33	57-71 La-Lu Lanthanides	72 Hf HAFNIUM 178.49	73 Ta TANTALE 180.95	74 W TUNGSTÈNE 183.84	75 Re RHÉNIUM 186.21	76 Os OSMIUM 190.23	77 Ir IRIDIUM 192.22	78 Pt PLATINE 195.08	79 Au OR 196.97	80 Hg MERCURE 200.59	81 Tl THALLIUM 204.38	82 Pb PLOMB 207.2	83 Bi BISMUTH 208.98	84 Po POLONIUM (209)	85 At ASTATE (210)	86 Rn RADON (222)
7	87 Fr FRANCIUM (223)	88 Ra RADIUM (226)	89-103 Ac-Lr Actinides	104 Rf RUTHÉFIUM (261)	105 Db DUBNIUM (268)	106 Sg SEABORGIUM (271)	107 Bh BOHRHIUM (272)	108 Hs HASSIUM (277)	109 Mt MEITNERIUM (276)	110 Ds DARMSTADTIUM (281)	111 Rg ROSENTHALDIUM (280)	112 Cn COPECERNIUM (285)	113 Uut UNUNTRIUM (...)	114 Fl FLEROVIUM (...)	115 Uup UNUNPENTIUM (...)	116 Lv LIVERMORIUM (293)	117 Uus UNUNSEPTIUM (...)	118 Uuo UNUNOCTIUM (...)

LANTHANIDES :

57 La LANTHANE 138.91	58 Ce CÉRIUM 140.12	59 Pr PRASEODYME 140.91	60 Nd NÉODYME 144.24	61 Pm PROMÉTHIUM (145)	62 Sm SAMARIUM 150.36	63 Eu EUROPIUM 151.96	64 Gd GADOLINIUM 157.25	65 Tb TERBIUM 158.93	66 Dy DYSPROSIUM 162.50	67 Ho HOLMIUM 164.93	68 Er ERBIUM 167.26	69 Tm THULIUM 168.93	70 Yb YTTÉRIUM 173.05	71 Lu LUTÉTIUM 174.97
------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

ACTINIDES :

89 Ac ACTINIUM (227)	90 Th THORIUM 232.04	91 Pa PROTACTINIUM 231.04	92 U URANIUM 238.03	93 Np NEPTUNIUM (237)	94 Pu PLUTONIUM (244)	95 Am AMÉRICIUM (243)	96 Cm CURIUM (247)	97 Bk BERKÉLIUM (247)	98 Cf CALIFORNIUM (251)	99 Es EINSTEINIUM (252)	100 Fm FERMIUM (257)	101 Md MÉNDELÉVIUM (258)	102 No NOBÉLIUM (259)	103 Lr LAWRENCIUM (262)
-----------------------------------	-----------------------------------	--	----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------

(1) Pure Appl. Chem., 81, No. 11, 2131-2156 (2009)
La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse du nucléide de l'élément qui a le plus de vie, la plus grande. Toutefois, pour les trois éléments (Th, Pa et U) qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

Copyright © 2012 Eni Generali

Classification périodique des éléments (tableau de Mendéléïev).

Classification périodique des éléments chimiques

Propriétés des groupes

Les éléments du groupe **VIII A (18)**, appelés **gaz rares**, sont caractérisés par une couche externe complète ; ceci leur confère une stabilité chimique exceptionnelle.

Les éléments du groupe **I (1) A** ne possèdent qu'un seul électron sur leurs couches externes : ils ont tendance à s'en défaire pour avoir une couche extérieure saturée et donner des ions positifs ou **cations**.

Cette tendance s'étend aussi à tous les éléments de la partie gauche du tableau, appelés **métaux**, qui sont tous donneurs d'électrons.

Les éléments du groupe **VII A (17)** possèdent sept électrons sur leurs couches externes : ils ont tendance à la compléter en captant un électron disponible dans leur voisinage pour donner des ions négatifs ou **anions**.

Cette tendance s'étend aussi à certains éléments de la partie droite du tableau, appelés **non-métaux**, tous accepteurs d'électrons.

Certains éléments situés à la limite entre ces deux zones présentent des caractères mixtes, variables selon le champ électrique auquel ils sont soumis (ils sont semi-conducteurs).

Remarque : I 1, II A, ..., VIII A (ancienne notation) et 1,2, ..., 18 (nouvelle notation).

Plan du cours

Introduction

Composition et structure des matériaux

- 2.1 Classification des éléments chimiques
- 2.2 Liaison chimique
- 2.3 Structure des matériaux solides
- 2.4 Défauts dans les solides cristallins

Diffusion à l'état solide

Propriétés mécaniques

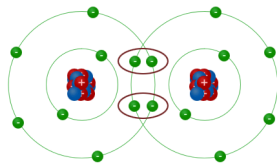
Liaisons fortes

Liaison covalente

Elle est assurée par la mise en commun de deux électrons pour compléter la couche externe de chaque atome.

Elle apparaît entre deux atomes de non-métaux (liaison assurée par des électrons de la bande de valence)

Exemple. La molécule de dichlore O_2 .



Représentation de Lewis :

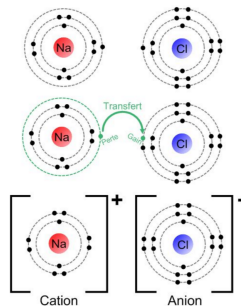


Liaison ionique

Elle est assurée par le transfert d'un électron d'un atome à l'autre.

Elle apparaît entre un atome d'un métal et un atome d'un non-métal. Après leur liaison, les deux atomes deviennent des ions chargés électriquement.

Exemple. Le chlorure de sodium NaCl.



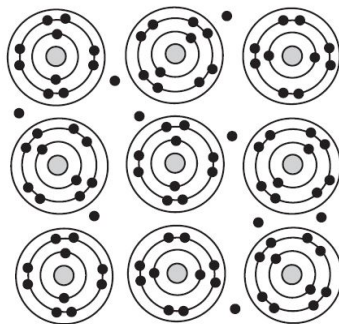
Liaisons fortes

Liaison métallique

Elle est assurée par la mise en commun d'électrons de la couche périphérique ; le « gaz » constitué par ces électrons libres et délocalisés assure la cohésion de l'ensemble des cations restants.

Elle apparaît entre les éléments d'un amas d'atomes métalliques (liaison assurée par les électrons de la bande de conduction). Les électrons de la liaison métallique sont mobiles et disponibles pour assurer la circulation éventuelle d'un courant électrique.

Exemple. Cristal de sodium Na.



Liaisons faibles ou secondaires

Ce sont de simples attractions électrostatiques entre charges électriques de signes opposés.

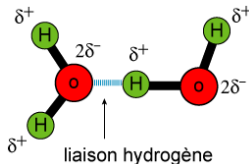
Elles apparaissent entre les pôles + et - de molécules à répartitions de charges inhomogènes ou polarisables.

Elles agissent à plus longue distance, mais avec une intensité plus faible que les liaisons fortes.

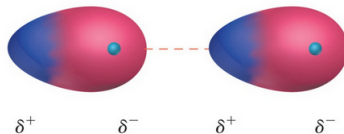
Exemple :

- **Liaisons-hydrogène** entre molécules d'eau H₂O dans la glace.
- **Liaisons de Van der Waals** entre macromolécules dans un polymère.

Liaison hydrogène



Liaison de Van der Waals



Plan du cours

Introduction

Composition et structure des matériaux

- 2.1 Classification des éléments chimiques
- 2.2 Liaison chimique
- 2.3 Structure des matériaux solides
- 2.4 Défauts dans les solides cristallins

Diffusion à l'état solide

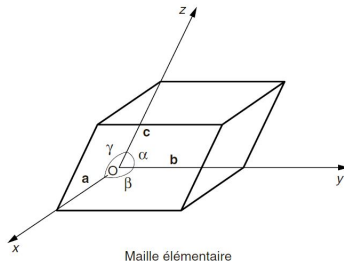
Propriétés mécaniques

Structure des matériaux solides

- Dans un solide cristallin, chaque ion ou chaque atome occupe une position bien définie dans l'espace, non seulement par rapport à ses premiers voisins, mais aussi par rapport à tous les autres atomes.
- Existence d'un **ordre à grande distance**.
- Répartition des atomes symétrique $\Rightarrow$ structure décrite par la translation selon trois axes d'un motif constant.

De façon tout à fait générale, ce motif peut être défini par un parallélépipède :

- trois vecteurs **a**, **b** et **c**,
- porté par trois axes Ox , Oy et Oz ,
- trois angles α , β et γ



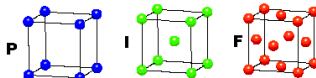
Structure des matériaux solides

Les 14 réseaux de Bravais

Cubique

$$a = b = c$$

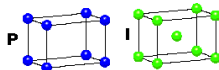
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Quadratique

$$a \neq b \neq c$$

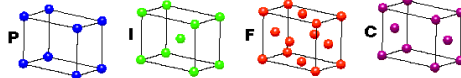
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Orthorhombique

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Hexagonal

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

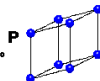
$$\gamma = 120^\circ$$



Trigonal

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



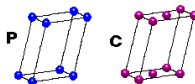
4 types de réseau

Monoclinique

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

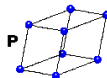
$$\beta \neq 120^\circ$$



Triclinique

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



4 types de réseau

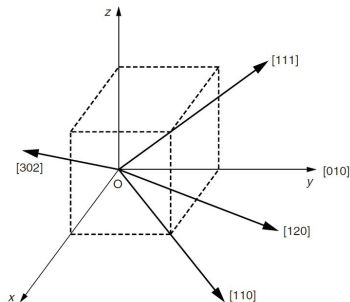
- P Primitif
- I centré
- F toutes faces centrées
- C 1 face centrée

+ 7 systèmes cristallins
= 14 réseaux de BRAVAIS

Repérage des directions et des plans

Repérage des directions

- **Système d'axe utilisé** : toujours celui correspondant aux trois vecteurs de translation a , b et c .
- **Origine** : située à un nœud arbitraire.
- **Direction (ou rangée) réticulaire** désignée par trois indices $[uvw]$.
= Direction d'une droite passant par l'origine et le point de coordonnées u , v et w (on retient les entiers les plus petits).
- **Indices négatifs** : $u = 1$, $v = -2$ et $w = 1 \Rightarrow [1\bar{2}1]$.



Repérage des directions et des plans

Repérage d'un plan

Prenons un nœud du réseau comme origine et considérons un plan réticulaire particulier passant par trois nœuds situés sur les trois axes. **Le plan coupe les trois axes :**

- $A_1(p, 0, 0)$ l'intersection du plan avec l'axe des abscisses,
- $A_2(0, q, 0)$ l'intersection du plan avec l'axe des ordonnées,
- $A_3(0, 0, r)$ l'intersection du plan avec l'axe des cotes.

avec p , q et r entiers. L'équation de ce plan est

$$\frac{x}{p} + \frac{y}{q} + \frac{z}{r} = 1$$

Équation équivalente si multiplié par le **Plus Petit Commun Multiple (PPCM)** de p , q et r , pour que l'équation du plan ainsi obtenue devient à coefficients entiers.

On pose donc :

$$h = \frac{\text{PPCM}(p, q, r)}{p} \quad k = \frac{\text{PPCM}(p, q, r)}{q} \quad l = \frac{\text{PPCM}(p, q, r)}{r} \quad \text{avec } p, q \text{ et } r \neq 0$$

L'équation d'un plan réticulaire est donc de la forme :

$$hx + ky + lz = n \text{ avec } h, k \text{ et } l : \text{Indices de Miller et } n = \text{PPCM}(p, q, r)$$

Remarque 1 : $n = 0$ pour les plan qui passe par l'origine.

Remarque 2 : Deux plans réticulaires parallèles successifs ont pour équations

$$hx + ky + lz = n \text{ et } hx + ky + lz = n + 1$$

Repérage des directions et des plans

Le plan est parallèle à un axe du repère (ex : Oz) : l'indice de l'axe correspondant (ex : l) est nul et 2 points suffisent :

- $A_1(p, 0, 0)$ l'intersection du plan avec l'axe des abscisses,
- $A_2(0, q, 0)$ l'intersection du plan avec l'axe des ordonnées,

avec p , q et r entiers. L'équation de ce plan est

$$\frac{x}{p} + \frac{y}{q} = 1$$

Équation équivalente si multiplié par le **Plus Petit Commun Multiple (PPCM)** de p et q , pour que l'équation du plan ainsi obtenue devient à coefficients entiers.

On pose donc :

$$h = \frac{\text{PPCM}(p, q)}{p} \quad k = \frac{\text{PPCM}(p, q)}{q} \quad l = 0 \quad \text{avec } p \text{ et } q \neq 0$$

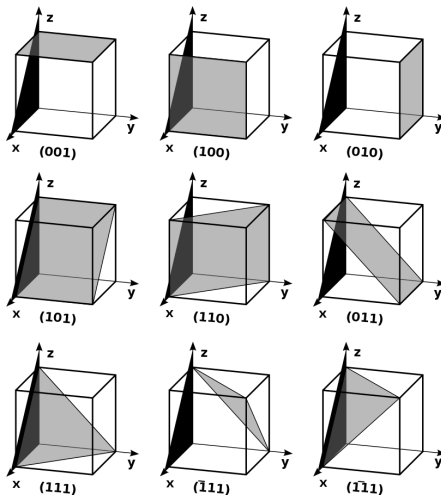
L'équation d'un plan réticulaire est donc de la forme :

$$hx + ky = n \text{ avec } h, k \text{ et } 0 : \text{Indices de Miller et } n = \text{PPCM}(p, q)$$

Le plan est parallèle à un plan du repère (ex : yOz) : les indices correspondant (ex : k et l) sont nul set 1 point suffit. Ex : $x = 1$, les indices de Miller sont (100).

Repérage des directions et des plans

Exemple de plan réticulaires avec leurs indices de Miller



Repérage des directions et des plans

Cas des Cristaux à symétrie cubique

Cristal à réseau cubique : les quatre diagonales sont équivalentes, les trois faces du cube sont équivalentes, etc. On peut donc permuter ou prendre les opposés des indices de direction ou de Miller, cela représentera invariablement une direction ou un plan ayant les mêmes propriétés.

- L'ensemble des directions obtenu par permutations ou oppositions est appelé « famille de directions » et noté entre chevrons :

$\langle uvw \rangle$ désigne les directions $[uvw]$, $[u\bar{v}w]$, $[vuw]$, $[v\bar{u}w]$, $[wuv]$, $[w\bar{u}v]$ ainsi que toutes leurs combinaisons obtenues en changeant des signes.

Exemple : $\langle 100 \rangle$ désigne les directions $[100]$, $[\bar{1}00]$, $[010]$, $[0\bar{1}0]$, $[001]$ et $[00\bar{1}]$.

- L'ensemble des plans obtenu par permutations ou oppositions est appelé « famille de plans » et noté entre accolades :

$\{hkl\}$ désigne les plans (hkl) , $(h\bar{k}l)$, (khl) , $(k\bar{h}l)$, (lkh) , $(l\bar{k}h)$ ainsi que toutes leurs combinaisons obtenues en changeant des signes.

Exemple : $\{100\}$ désigne les plans (100) , $(\bar{1}00)$, (010) , $(0\bar{1}0)$, (001) et $(00\bar{1})$.

Repérage des directions et des plans

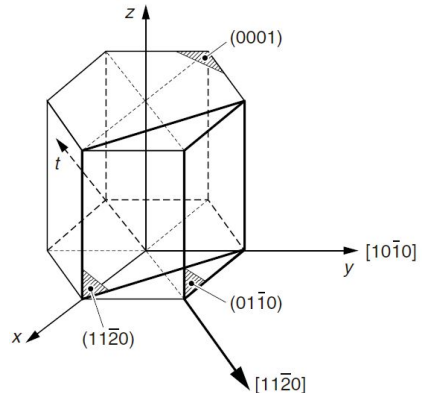
Cas des Cristaux à symétrie hexagonale

Pour mieux distinguer sa symétrie, les plans sont désignés par quatre indices appelés indices de **Miller-Bravais**.

On utilise ici **quatre axes** :

- les trois premiers $a_1 = a$, a_2 et $a_3 = b$ sont dans le plan de base et à 120°
- le quatrième axe a_4 est normal au plan de base
- Les indices sont notés h, k, i, l et obtenus de la même façon que les indices de Miller ; on notera que les trois premiers indices ne sont pas indépendants :

$$i = -(k + h).$$



Repérage des directions et des plans

Cas des Cristaux à symétrie hexagonale (suite 1)

Ce schéma à quatre indices pour l'étiquetage des plans dans un réseau hexagonal rend apparentes les symétries de permutation par rapport à (Oz) .

Par exemple, la similitude entre $(110) \equiv (11\bar{2}0)$ et $(1\bar{2}0) \equiv (1\bar{2}10)$ est plus évidente lorsque l'indice redondant est affiché. Cela donne la famille de plans $\{1120\}$ (6 plans dans la maille).

Cette notation permet d'appliquer des permutations circulaires d'indices pour définir des familles de plans comme dans le cas de la maille cubique (mais seulement sur les trois premiers indices h , k et i)

Exemple : $\{1120\}$, $\{0001\}$ (1 plan dans la maille), $\{1100\}$ (3 plans dans la maille, cf. figure ci-dessous)

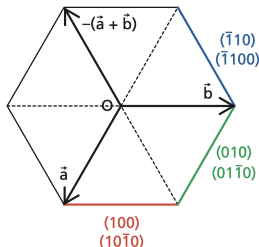


Figure. En notation à trois indices, (100) devient (010) puis $(\bar{1}\bar{1}0)$ dans les rotations autour de l'axe 3 ou 6 ; en notation à quatre indices, $(10\bar{1}0)$ devient la famille $(01\bar{1}0)$ puis $(\bar{1}100)$ dans les rotations autour de l'axe 3 ou 6.

Repérage des directions et des plans

Cas des Cristaux à symétrie hexagonale (suite 2)

Pour les rangée on va passer d'une représentation à 4 indices également :

$$\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} = A_1\vec{a} + A_2\vec{b} + A_3\vec{t} + A_4\vec{c}$$

avec $\vec{a} + \vec{b} + \vec{t} = \vec{0}$

$[uvw]$: indices de Miller

$$A_1 = \frac{2u - v}{3}$$

$$A_2 = \frac{2v - u}{3}$$

$$A_3 = -(A_1 + A_2)$$

$$A_4 = w$$

⇒ Indices de Miller-Bravais :

$[UVTW]$ avec $U = nA_1$, $V = nA_2$, $T = nA_3$ et $W = nA_4$ et $n = \text{PPCM} \left(\frac{1}{A_1}, \frac{1}{A_2}, \frac{1}{A_3}, \frac{1}{A_4} \right)$

Miller	Miller-Bravais	Miller	Miller-Bravais
$[100]$	$[2\bar{1}\bar{1}0]$	$[010]$	$[\bar{1}2\bar{1}0]$
$[110]$	$[11\bar{2}0]$	$[\bar{1}10]$	$[\bar{1}\bar{1}00]$
$[001]$	$[0001]$	$[101]$	$[2\bar{1}\bar{1}3]$
$[011]$	$[12\bar{1}3]$	$[111]$	$[1123]$
$[210]$	$[10\bar{1}0]$	$[120]$	$[0110]$
$[211]$	$[10\bar{1}1]$	$[112]$	$[1126]$

Repérage des directions et des plans

- Indice de Miller : $[uvw] = [100]$:

$$\boxed{A_1 = \frac{2}{3}} \quad \boxed{A_2 = -\frac{1}{3}} \quad \boxed{A_3 = -\frac{1}{3}} \quad \boxed{A_4 = 0}$$

$$\text{PPCM} \left(\frac{3}{2}, -3, -3 \right) = 3 \quad \Rightarrow \text{Indice de Miller-Bravais : } [2\bar{1}\bar{1}0]$$

- Indice de Miller : $[uvw] = [101]$:

$$\boxed{A_1 = \frac{2}{3}} \quad \boxed{A_2 = -\frac{1}{3}} \quad \boxed{A_3 = -\frac{1}{3}} \quad \boxed{A_4 = 1}$$

$$\text{PPCM} \left(\frac{3}{2}, -3, -3, 1 \right) = 3 \quad \Rightarrow \text{Indice de Miller-Bravais : } [2\bar{1}\bar{1}3]$$

Structures cristallines des métaux

Liaisons métalliques : liaisons moyennement fortes et non directionnelles.

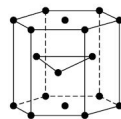
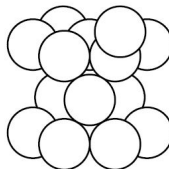
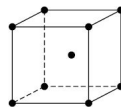
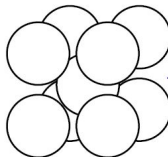
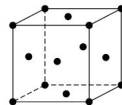
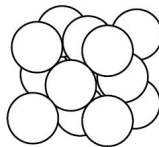
Atomes entourer d'un grand nombre de premiers voisins (de 8 à 12) :

⇒ ensembles compacts

⇒ densité élevée des métaux

Les métaux se limitent aux trois systèmes suivants :

- **Assemblages compacts** : cubique à faces centrées (CFC) et hexagonal compact (HC)
- **Assemblage non compact** : cubique centré (CC)



Sites dans les réseaux cristallins

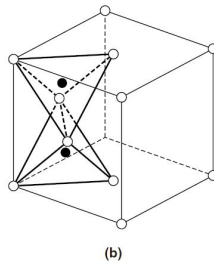
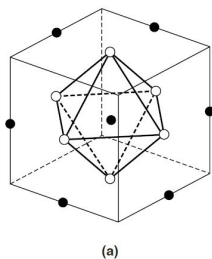
Dans un réseau cristallin métallique dont les atomes sont assimilés à des sphères dures, il existe des espaces libres laissés entre ces atomes ; ces espaces sont appelés **sites**.

Ils sont importants car, comme nous le verrons ultérieurement, c'est dans ces régions que pourront se glisser des ions de faibles dimensions (**interstitiels**).

Les atomes voisins de ces sites forment un polyèdre.

Exemples :

- système cubique simple, le site situé au centre du cube est appelé **site cubique**.
- système cubique à faces centrées, on trouvera des sites **octaédriques** et **tétraédriques**.



Quelques définitions

Coordinance

La **coordinance** d'un atome (ou d'un ion) au sein d'un réseau cristallin est le nombre de plus proches voisins que possède cet atome (ou cet ion).

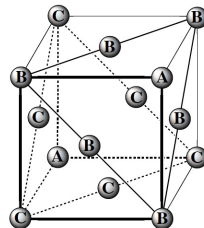
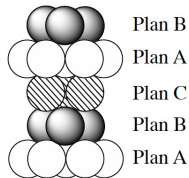
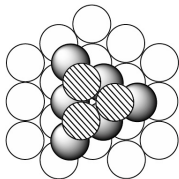
Remarque : *Dans un métal pur, tous les atomes possèdent la même coordinance, mais ce n'est pas le cas dans un alliage ou un cristal ionique, dans lesquels les atomes ou les ions peuvent avoir des coordinances différentes.*

Compacité

La **compacité** d'un solide cristallisé est la fraction de volume occupée par la matière en considérant les atomes et les ions comme des sphères dures :

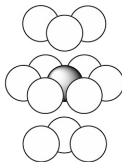
$$C = \frac{\text{volume occupé par les atomes}}{\text{volume de la maille}}$$

Assemblages compacts - Réseau CFC



Coordinnence

$$M_{CFC} = 12$$



Compacité

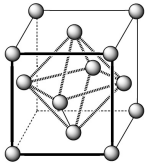
Trois atomes sont accolés sur la diagonale d'une face du cube

$$C_{CFC} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$$

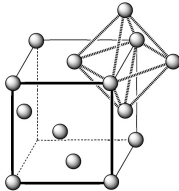
Assemblages compacts - Réseau CFC

Sites cristallographiques

Site octaédrique

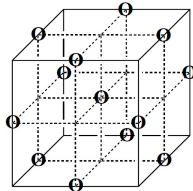
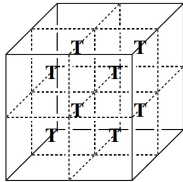
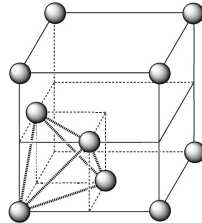


Site octaédrique central



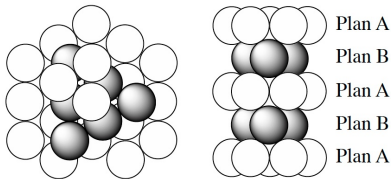
Site octaédrique latéral

Site tétraédrique



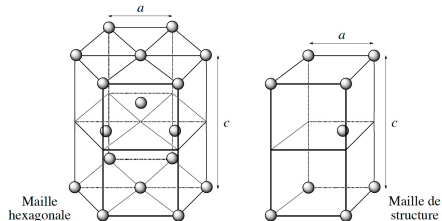
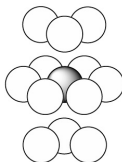
- $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ sites octaédriques
- 8 sites tétraédriques

Assemblages compacts - Réseau HC



Coordinance

$$M_{HC} = 12$$



Compacité

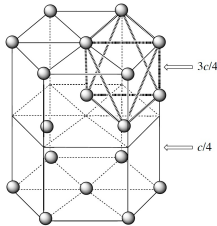
Identique à celle de la maille CFC

$$C_{HC} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$$

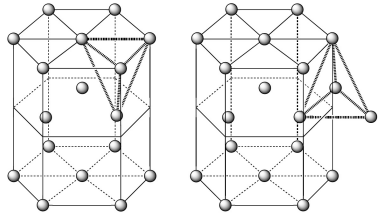
Assemblages compacts - Réseau HC

Sites cristallographiques

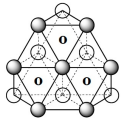
Site octaédrique



Site tétraédrique

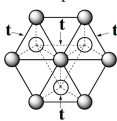


Sites octaédriques

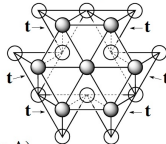


Sites tétraédriques

Propres



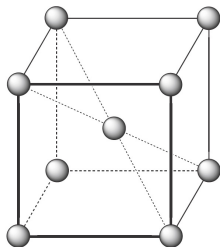
Partagés



- Atomes formant la base de la maille (plan A)
- Atomes du plan B

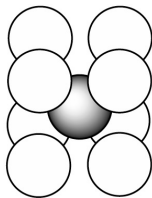
- 6 sites octaédriques
- $2 \times 1 + 6 \times 1 + 12 \times \frac{1}{3} = 12$ sites tétraédriques par maille hexagonale

Assemblage non compact - Réseau CC



Coordinance

$$M_{CC} = 8$$



Compacité

Trois atomes sont accolés sur la **diagonale du cube**

$$C_{CC} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \approx 0,68$$

Transformations allotropiques

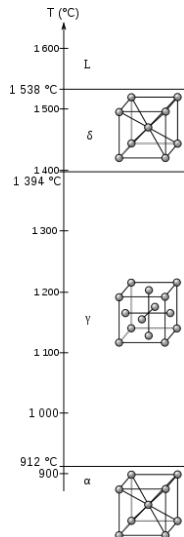
Selon la température ou la composition, les métaux peuvent cristalliser dans des systèmes différents. Par exemple :

- Le fer pur cristallise dans le système CC jusqu'à 910 °C, dans le système CFC entre 910 et 1 394 °C et de nouveau dans le système CC au-dessus de 1 394 °C (*cf. figure ci-contre*).

Le passage d'un système à l'autre au chauffage ou au refroidissement est appelé **transformation allotropique** ou **transformation de phase**.

Cette transformation est due à un déplacement des atomes à l'état solide, à la suite de **mécanismes de diffusion**.

Ces transformations allotropiques entraînent dans tous les cas des **changements de volume**.



Structures cristallines des principaux métaux

Structure

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Li <i>cc</i>	Be <i>hc</i>											B <i>cc</i>
Na <i>cc</i>	Mg <i>hc</i>											Al <i>cfc</i>
K <i>cc</i>	Ca <i>cfc</i>	Sc <i>hc</i>	Ti <i>hc</i>	V <i>cc</i>	Cr <i>cc</i>	Mn –	Fe <i>cc</i>	Co <i>hc</i>	Ni <i>cfc</i>	Cu <i>cfc</i>	Zn <i>hc</i>	Ga –
Rb <i>cc</i>	Sr <i>cfc</i>	Y <i>hc</i>	Zr <i>hc</i>	Nb <i>cc</i>	Mo <i>cc</i>	Tc <i>hc</i>	Ru <i>hc</i>	Rh <i>cfc</i>	Pd <i>cfc</i>	Ag <i>cfc</i>	Cd <i>hc</i>	In –
Cs <i>cc</i>	Ba <i>cc</i>	La –	Hf <i>hc</i>	Ta <i>cc</i>	W <i>cc</i>	Re <i>hc</i>	Os <i>hc</i>	Ir <i>cfc</i>	Pt <i>cfc</i>	Au <i>cfc</i>	Hg –	Tl <i>hc</i>

Paramètre de maille

Métaux	Structures	Paramètres (nm)	
		<i>a</i>	<i>c</i>
Fer α	CC	0,287	
Fer γ	CFC	0,366	
Aluminium	CFC	0,405	
Chrome	CC	0,288	
Nickel	CFC	0,352	
Cuivre	CFC	0,361	
Magnésium	HC	0,321	0,521
Molybdène	CC	0,315	
Tungstène	CC	0,316	
Titane α	HC	0,295	0,468
Titane β	CC	0,330	
Zirconium α	HC	0,323	0,515
Zirconium β	CC	0,361	
Or	CFC	0,408	
Argent	CFC	0,409	
Palladium	CFC	0,389	
Plomb	CFC	0,495	
Platine	CFC	0,392	
Rhodium	CFC	0,380	
Iridium	CFC	0,384	
Osmium	HC	0,274	0,432
Ruthénium	HC	0,271	0,428

Alliages

Solutions solides

- Un **alliage métallique** est le mélange d'un métal avec un autre métal ou non-métal.

Remarque : les céramique peuvent également être mélangés pour former des alliages

- Les **constituant** sont les éléments chimiques qui participent à l'alliages
- Un **alliage binaire** contient deux constituant. Un **alliage ternaire** en contient trois ; un **quaternaire**, quatre etc.
- La concentration massique u_A d'un constituant A est donnée par :

$$u_A = \frac{\text{masse du constituant A}}{\sum \text{des masses de tous les constituants}}$$

- La concentration molaire x_A d'un constituant A est donnée par :

$$x_A = \frac{\text{quantité de matière du constituant A}}{\sum \text{quantité de matière totale}}$$

Remarque : Les concentrations massique et molaire peuvent aussi être données en pourcentage, il faut alors multiplier par 100 les définitions ci-dessus.

Types d'alliages

- Si $x_A \gg x_B$, les atomes B se disposent en général aléatoirement en **solution solide** dans le cristal de A. L'élément B est le **soluté**, A est le **solvant**.
- Si les rayons atomiques des deux types d'atomes sont voisins ($r_B \approx r_A$), les atomes B prennent la place d'atomes A dans le réseau cristallin de A ; on obtient une **solution solide de substitution**.
- Si $r_B \ll r_A$, les atomes B peuvent s'insérer dans les interstices ou **sites interstitiels** du réseau A, entre les atomes A en place ; on obtient une **solution solide d'insertion**. Les atomes de petite taille peuvent facilement se placer en solution solide d'insertion dans de nombreux réseaux cristallins.

Qu'elles soient de substitution ou d'insertion, les solutions solides sont souvent limitées à une concentration de soluté appelée **limite de solubilité**.

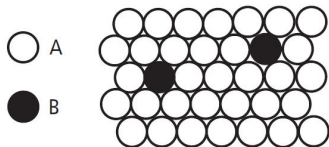


Schéma à deux dimensions d'une solution solide de substitution de B dans A

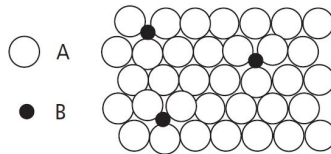


Schéma à deux dimensions d'une solution solide d'insertion de B dans A.

Alliages

Miscibilité des solides

Trois comportements entre deux composés solides :

Totalement miscibles en toute proportion. Ils vont donner des **alliages monophasés et homogènes**.

- ⇒ Les deux composés doivent avoir des structures solides identiques (même type de structure cristalline, rayons atomiques voisins).
- ⇒ On obtient une solution **solide de substitution**, quelle que soit la composition du mélange. Exemple : Cu–Ni

Ne sont pas miscibles : mélange constitué de deux solides de structures cristallines différentes, ou de rayons atomiques très différents. On obtient dans ce cas des **alliages hétérogènes**.

Miscibilité partielle : possibilité d'avoir un alliage homogène, monophasé en dessous de la saturation. Après la saturation on obtient un alliage hétérogène.

Remarque : pour les miscibilités nulle et partielle, il peut s'agir à la fois d'**alliages de substitution** et d'**alliages d'interction**.

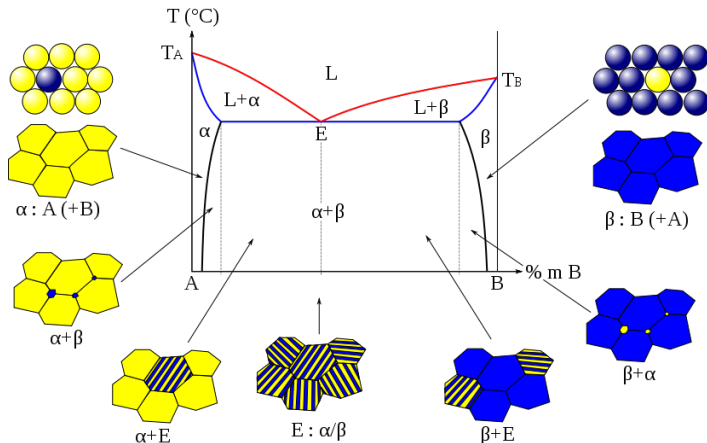
Diagrammes monofuseau

The diagram illustrates the phase behavior and atomic structure of a binary alloy system A-B. At the top, a phase diagram plots Temperature T (°C) against the composition in weight percent B (% at B). The diagram shows three regions: 'liquide' (liquid) at high temperatures, 'L+S' (liquid + solid) in the two-phase region, and 'solide' (solid) at low temperatures. The liquidus line is red, and the solidus line is blue. The eutectic temperature is marked as T_B at composition T_B . The composition 50% is marked on the x-axis.

Below the phase diagram, five atomic models are shown, each with arrows pointing to the corresponding region in the phase diagram:

- A pur**: A pure solid of component A, represented by a crystal lattice of yellow spheres.
- solution de B dans A**: A solid solution of B in A, represented by a crystal lattice where most spheres are yellow, with a few blue spheres (B atoms) substituted.
- alliage désordonné**: A disordered alloy, represented by a crystal lattice where yellow and blue spheres are randomly mixed.
- solution de A dans B**: A solid solution of A in B, represented by a crystal lattice where most spheres are blue, with a few yellow spheres (A atoms) substituted.
- B pur**: A pure solid of component B, represented by a crystal lattice of blue spheres.

Évolution de la structure cristalline selon la composition dans le cas d'un mélange eutectique pour des composant partiellement miscible.



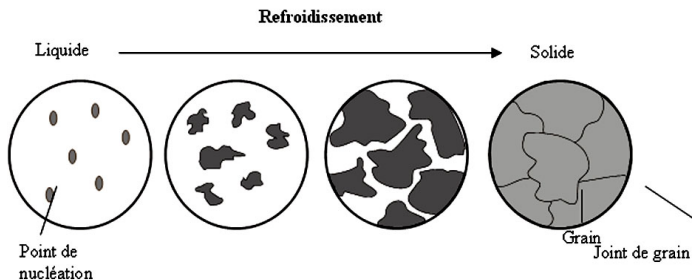
Alliages

Quelques alliages

- **Acier** : Fer allié à une quantité de carbone inférieure à 1,7 %.
- **Acier inoxydable** : Acier contenant du chrome pour résister aux agents de corrosion.
- **Acier rapide** : Acier très dur contenant du tungstène, du chrome, du vanadium et du molybdène, employé pour la fabrication des outils.
- **Alpax** : Alliage d'aluminium et de silicium qui se moule très facilement.
- **Amalgame** : Alliage du mercure avec un autre métal.
- **Bronze** : Alliage de cuivre et d'étain (4 à 22 %).
- **Cupro-nickel** : Alliage de cuivre et de nickel utilisé pour la fabrication des pièces de monnaie.
- **Cupro-plomb** : Alliage de cuivre et plomb.
- **Fonte** : Alliage de fer et de carbone (1.7 à 6.67%) obtenu dans les hauts fourneaux. Les fontes grises (3,5 à 6 % de carbone) sont relativement faciles à usiner; les fontes blanches (2,5 à 3,5 % de carbone) sont destinées à la fabrication du fer et de l'acier.

Notion de grain

- Tout ce que nous venons de dire concerne un cristal (en particulier un cristal métallique).
- Les métaux industriels sont en général formés à un moment donné à partir de liquide ; dans ce cas, le solide apparaît sous forme de **germes**.
- Tous ont bien la structure cristalline du solide, tel que définie ci-dessus, mais n'ont aucune raison d'avoir la même orientation dans l'espace ; ainsi chaque germe donnera lieu à un cristal d'orientation variable, appelé **grain**.



Plan du cours

Introduction

Composition et structure des matériaux

- 2.1 Classification des éléments chimiques
- 2.2 Liaison chimique
- 2.3 Structure des matériaux solides
- 2.4 Défauts dans les solides cristallins

Diffusion à l'état solide

Propriétés mécaniques

Défauts ponctuels

Lacune. Site vide à un emplacement où devrait normalement se trouver un atome.

Interstitiel. Atome excédentaire disposé en un emplacement normalement inoccupé dans le cristal.

Sauf au zéro absolu, les **lacunes** et les **interstitiels** dans un cristal sont produits par l'agitation thermique (on parle alors d'**auto-interstitiels**).

Leur concentration d'équilibre croît avec la température. Si n est le nombre de défauts (lacunes ou interstitiels) et N le nombre total de sites du cristal, la concentration en défaut est donnée par :

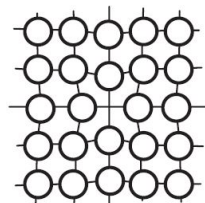
$$C_{eq} = \frac{n}{N} = A \exp \left(-\frac{E_f}{RT} \right)$$

avec A constante sans dimension, E_f énergie de formation du défaut ponctuel (J/mole).

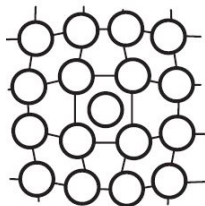
Les E_f interstitiels $\approx 4 E_f$ lacunes $\Rightarrow C_{eq}$ lacunes $> C_{eq}$ interstitiels.

Pour $T \approx T_{fus}$, $C_{eq} \approx 10^{-4}$ à 10^{-3} .

Lacune



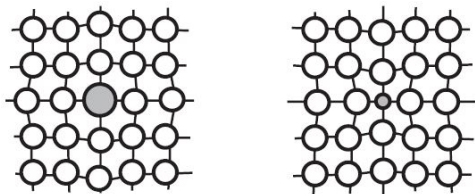
Auto-interstitiel



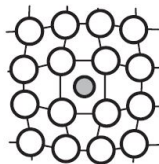
Défauts ponctuels

Les **atomes d'impuretés en solution solide** constituent également des défauts ponctuels.

- deux exemples d'atomes d'impuretés en substitution dans un cristal :



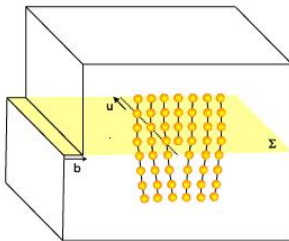
- atome d'impureté en insertion dans un cristal (ou **hétéro-interstitiel**) :



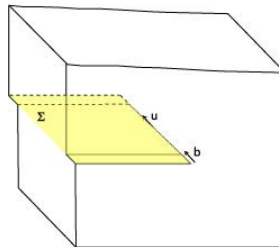
Défauts linéaires

Ils constituent des sortes de « plis » des plans atomiques dans le cristal, dont l'amplitude, égale à un nombre entier de distances interatomiques, permet de retrouver le cristal parfait à longue distance. On les appelle **dislocations**. Il existe deux types de dislocation élémentaire :

- Une **dislocation coin** est le défaut linéaire résultant de l'absence d'un demi-plan atomique (en fait, les demi-plans sont décalés d'un côté). La dislocation est constituée par la ligne sur laquelle se termine le plan supplémentaire. Au voisinage de la dislocation, le cristal est déformé entraînant des contraintes de compression d'un côté et de tension de l'autre.
- Une **dislocation vis** est le résultat d'un cisaillement du réseau parallèlement à la ligne de dislocation. Ici encore, cela entraîne une déformation locale du réseau en forme d'hélice le long de la dislocation.



(a) Dislocation coin



(b) Dislocation vis

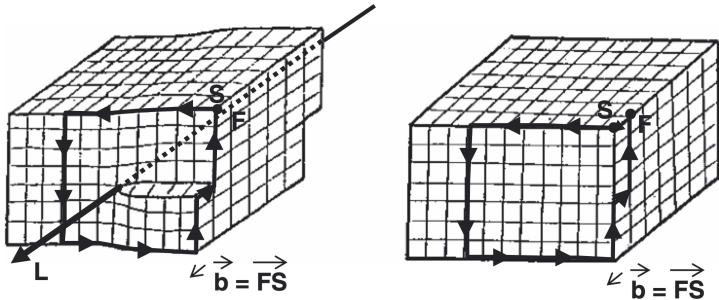
Défauts linéaires

Vecteur de Burgers

Une dislocation est caractérisée par sa direction et son **vecteur de Burgers** $\mathbf{b}$. Ce dernier est défini comme le défaut de fermeture d'un circuit tracé autour de la dislocation dans un plan perpendiculaire à celle-ci. Dans un cristal parfait, un tel circuit se refermerait sur lui-même. On constate que le vecteur de Burgers est :

- perpendiculaire à la dislocation dans le cas d'une **dislocation coin**,
- parallèle à la dislocation dans le cas d'une **dislocation vis**.

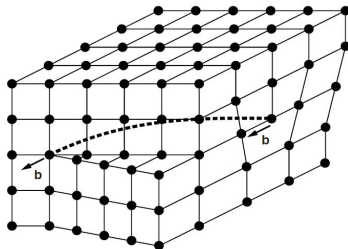
Ce vecteur de Burgers ne peut prendre que des longueurs correspondant à des distances entre deux atomes ou nœuds du réseau.



Défauts linéaires

Dans les cristaux réels, les dislocations ne sont en général pas rectilignes.

Comme le vecteur de Burgers est le même tout le long de la dislocation, on trouvera des parties de dislocation **purement coin** ($\mathbf{b}$ perpendiculaire à la dislocation), des parties **purement vis** ($\mathbf{b}$ parallèle à la dislocation) ou **mixtes**.



Burgers a défini une méthode qui permet de préciser la norme, la direction et le sens du vecteur de Burgers.

On utilise dans ce cours les conventions **FSRH** (acronyme de *Final Start Right Hand*).

Défauts linéaires

Réseau de Frank

À l'intérieur d'un cristal, les dislocations forment donc un réseau tridimensionnel appelé **réseau de Frank**

- La densité ρ de dislocations contenue dans un cristal se mesure par la longueur des lignes de dislocations contenues dans un volume donné du cristal, en cm/cm^3 ($= \text{cm}^{-2}$).
- Un cristal brut contient une densité de dislocations de 10^2 à $10^3 \text{ cm}/\text{cm}^3$, produites lors de la formation du cristal en raison de perturbations thermiques ou mécaniques.
- Un cristal métallique déformé plastiquement (**écrouissage**) peut contenir une densité de dislocations allant jusqu'à 10^9 ou $10^{12} \text{ cm}/\text{cm}^3$, car la déformation plastique s'accompagne d'une multiplication rapide du nombre de dislocations. Le réseau de Frank devient alors extrêmement serré, avec des lignes de dislocations séparées par seulement quelques milliers de distances interatomiques.

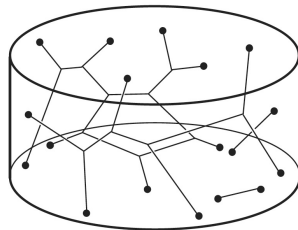


Schéma de réseau de Frank constitué par des dislocations à l'intérieur d'un cristal.

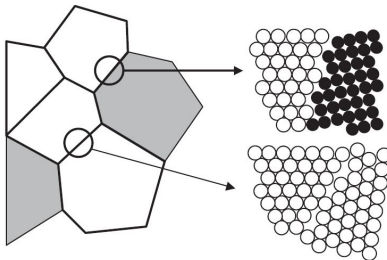
Défauts surfaciques

Joint de grains, joint de phases

Sauf élaboration particulière, la quasi-totalité des solides cristallins est constituée d'un agglomérat de cristaux, ou **grains** accolés avec des orientations différentes.

La taille des grains varie de quelques microns à quelques millimètres suivant les conditions d'élaboration.

- Si ces cristaux sont de **nature identique**, leur surface d'accolement est appelée **joint de grains**.
- Si les cristaux sont de **nature différente**, leur surface d'accolement est appelée **joint de phases**.



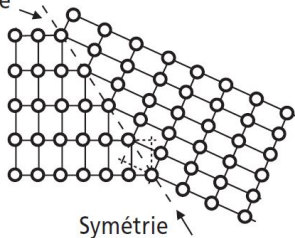
Défauts surfaciques

Joint de macle

Il peut exister des plans cristallographiques particuliers autorisant le cristal à se disposer indifféremment dans le prolongement de son orientation initiale ("**crystal mère**") ou en position symétrique par rapport à ce plan particulier ("**crystal maculé**").

Les joints de macle sont aisément reconnaissables à leur tracé rectiligne.

Joint de macle



Défauts volumiques

Porosités et cavités diverses : parmi les défauts en volume on compte aussi des porosités et cavités diverses : on retrouve sous cette étiquette différents défauts :

- des bulles de gaz formées au cours de la solidification d'un métal sursaturé en ce gaz et non refermées par une déformation à chaud ;
- des pores subsistant entre les grains d'un mélange soumis au frittage ;
- des cavités engendrées par une agglomération de lacunes (notamment sous irradiation).

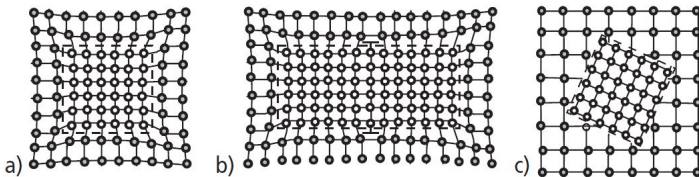
Inclusion et Précipité

Inclusion : elles sont formées involontairement et sont constituées, généralement, par des résidus de l'élaboration du métal (ces inclusions sont donc souvent des oxydes, des sulfures...).

Défauts volumiques

Précipité : ils sont formés volontairement pour agir sur les propriétés d'un métal et que l'on classe en :

- précipités cohérents pour lesquels il existe une relation d'orientation cristallographique définie entre la particule précipitée et la matrice environnante
- précipités incohérents : les particules précipitées ont une structure différente de celle de la matrice



a) Précipité cohérent : continuité de certains plans cristallins entre le précipité et la matrice.

b) Précipité semi-cohérent : les déformations sont relaxées par la présence de dislocations aux interfaces. c) Précipité incohérent.

Plan du cours

Introduction

Composition et structure des matériaux

Diffusion à l'état solide

3.1 Mécanisme de la diffusion

3.2 Lois de Fick

3.3 Coefficient de diffusion

Propriétés mécaniques

Plan du cours

Introduction

Composition et structure des matériaux

Diffusion à l'état solide

3.1 Mécanisme de la diffusion

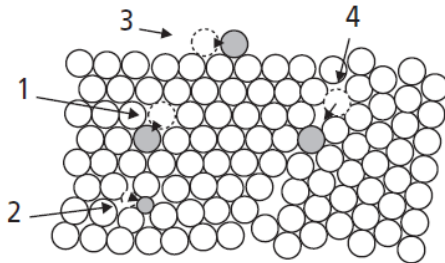
3.2 Lois de Fick

3.3 Coefficient de diffusion

Propriétés mécaniques

Sous l'effet de l'**agitation thermique**, les atomes d'un solide peuvent effectuer des **sauts d'un site à un site voisin** au sein d'un solide, ce qui provoque leur migration progressive.

Les déplacements au sein du cristal, par mécanisme lacunaire ou interstitiel, sont moins rapides que ceux qui peuvent s'effectuer en surface ou dans les joints.



Mécanismes de diffusion les plus fréquents dans un solide cristallin :

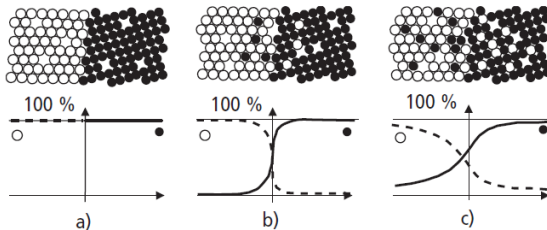
- ① Mécanisme lacunaire ;
- ② mécanisme interstitiel (envisageable uniquement pour des solutés de petite taille) ;
- ③ diffusion superficielle ;
- ④ diffusion dans un joint de grains.

Deux type de diffusion

- **Autodiffusion** : déplacement des atomes d'un élément pur ou majoritaire.
- **Hétérodiffusion** pour le déplacement des atomes d'un **soluté** au sein d'un **solvant**.

Dans tous les matériaux, l'agitation thermique et la mobilité atomique qu'elle entraîne commencent à avoir des effets perceptibles au-dessus d'une certaine fraction de la **température absolue de fusion T_F** du matériau considéré :

- $T > 0.4$ à $0.5 \times T_F$ pour l'autodiffusion dans les éléments purs ;
- $T > 0.5$ à $0.7 \times T_F$ pour l'hétérodiffusion dans les solides contenant plusieurs types d'atomes.



Mise en contact de deux solides de nature chimique différente. Interdiffusion progressive de deux solide purs et profils de concentration correspondants.

a) $t = 0$; b) $t_1 > 0$; c) $t_2 > t_1$.

Plan du cours

Introduction

Composition et structure des matériaux

Diffusion à l'état solide

3.1 Mécanisme de la diffusion

3.2 Lois de Fick

3.3 Coefficient de diffusion

Propriétés mécaniques

Première loi de Fick

La **première loi de Fick** énonce que le **flux de diffusion** est proportionnel au **gradient de concentration** : lorsqu'il existe, dans une phase, un **gradient de concentration**, la mobilité des atomes ou des molécules entraîne un **flux de matière dans la direction du gradient**, ce qui tend à diminuer l'enthalpie libre du système et à égaliser les concentrations.

Mathématiquement, première loi de Fick s'exprime de la manière suivante :

- soit un milieu B dans lequel se trouve une espèce chimique A, soit une surface S ;
- si $C_A(x, y, z, t)$ est la concentration de A (exprimée en moles par m^3 en un point (x, y, z) donné et à un instant t donné) ;
- on appelle $\vec{j}_A$ ($mol/m^2/s$) le **vecteur densité de courant de particules** de A ;
- la première loi de Fick s'écrit :

$$\vec{j}_A = -D_{AB} \cdot \vec{\nabla} C_A$$

La grandeur D_{AB} (m^2/s) est le **coefficient de diffusion** de A dans le milieu B considéré ; il **dépend de la température**, du milieu et de A.

Première loi de Fick

À une dimension (par exemple en se plaçant sur l'axe des x), cette équation devient :

$$j_{A_x} = -D_{AB} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

Ce vecteur donne accès au flux de particules de A à travers une surface S quelconque, c'est-à-dire le nombre de particules de A traversant cette surface par unité de temps : si on note J_A ce flux, cela donne :

$$J_A = \iint_S \vec{j}_A \cdot d\vec{S} \quad \text{en mol/s}$$

Remarque

Dans les ouvrages sur les matériaux, on considère souvent une diffusion à une dimension (par exemple selon x) et on confond la composante du **vecteur densité de courant de particules** j_{A_x} (en mol/m²/s) et le flux de particules J_A (en mol/s).

Seconde loi de Fick

La **loi de la conservation des espèces** indique que l'opposé de la variation par unité de temps de la quantité de particules A :

$$-\frac{\partial}{\partial t} \iiint_V C_A \cdot dV$$

dans un volume donné V est égale au **flux sortant**

$$\iint_S \vec{j}_A \cdot d\vec{S}$$

du **vecteur densité de courant de particules** $\vec{j}_A$ à travers la surface fermée S délimitant le volume V. On obtient la **deuxième loi de Fick** en identifiant les intégrands ci-dessous :

$$-\frac{\partial}{\partial t} \iiint_V C_A \cdot dV = \iint_S \vec{j}_A \cdot d\vec{S} = \iiint_V \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_A dV$$

La deuxième égalité ci-dessus est due au **théorème de flux-divergence**, dit de **Green-Ostrogradsky**, et le signe moins provient du fait que la concentration diminue quand le flux sortant augmente. On a donc :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_A = 0$$

Seconde loi de Fick

À une dimension, l'équation devient :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial j_{Ax}}{\partial x} = 0.$$

En utilisant la première loi de Fick on obtient :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (-D_{AB} \cdot \vec{\nabla} C_A) = 0.$$

Si coefficient de diffusion D_{AB} est constant, l'équation précédente s'écrit finalement :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} - D_{AB} \Delta C_A = 0,$$

qui devient à une dimension :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} - D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = 0$$

L'équations ci-dessus constitue la **deuxième loi de Fick**, elle prend la forme d'une **équation de diffusion** (comme celle de la chaleur par exemple) qui se caractérise par la présence d'une dérivée première par rapport au temps et de dérivées seconde (représenté par l'opérateur Laplacien Δ) par rapport à l'espace.

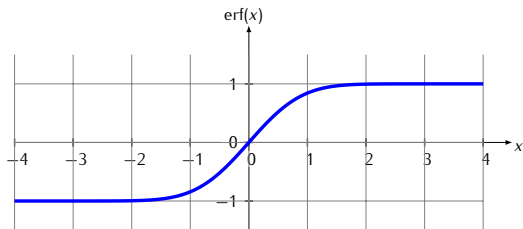
Seconde loi de Fick

La seconde loi de Fick, permet de calculer les concentrations en tout point et à tout instant, $C_A(x, t)$.

En utilisant le changement de variable $u = \frac{x}{2\sqrt{D_{AB}t}}$, on montre que la solution de la deuxième loi de Fick dans l'espace semi-infini $x > 0$ s'écrit sous la forme :

$$C_A(x, t) = C_A(0, t) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{AB}t}} \right) \right] \quad (1)$$

où $\operatorname{erf}(x)$ est la fonction erreur. De plus, on considère que la concentration de A dans B tend vers 0 quand x tend vers $+\infty$.



Plan du cours

Introduction

Composition et structure des matériaux

Diffusion à l'état solide

3.1 Mécanisme de la diffusion

3.2 Lois de Fick

3.3 Coefficient de diffusion

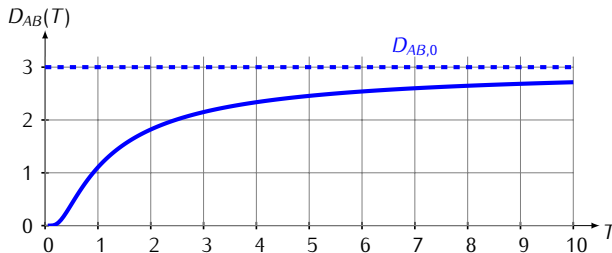
Propriétés mécaniques

Coefficient de diffusion

La variation du coefficient de diffusion D_{AB} obéit à la **loi d'Arrhenius** :

$$D_{AB} = D_{AB,0} \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$

- $D_{AB,0}$: constante indépendante de la température et de la concentration mais fonction du système cristallin, des liaisons interatomiques, de l'ensemble de la structure
- E_a : énergie d'activation (en J/mol) de la diffusion concernée
- T : température absolue (en K).



Plan du cours

Introduction

Composition et structure des matériaux

Diffusion à l'état solide

Propriétés mécaniques

4.1 Courbes de traction

4.2 Déformation élastique des solides

4.3 Déformation plastique des solides

Plan du cours

Introduction

Composition et structure des matériaux

Diffusion à l'état solide

Propriétés mécaniques

4.1 Courbes de traction

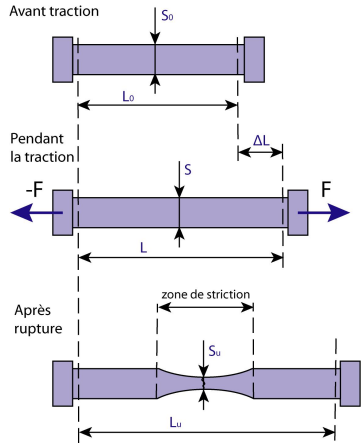
4.2 Déformation élastique des solides

4.3 Déformation plastique des solides

Essai de traction uni-axiale

- Moyen le plus couramment employé pour caractériser le comportement mécanique d'un matériau sous une sollicitation progressive à vitesse de chargement faible ou modérée.
- Éprouvettes en forme de barreau cylindrique ou prismatique avec une partie centrale calibrée à section constante S_0 et longueur L_0 raccordée à chaque extrémité à deux têtes de section plus importante.
- La machine impose un allongement croissant à l'éprouvette, et enregistre simultanément l'effort appliqué F et l'allongement $\Delta L = L - L_i$ ($L_i = L_c$ ou L_0).
- L'essai est généralement poursuivi jusqu'à rupture, après quoi on mesure un **allongement ultime rémanent** $A\%$:

$$A\% = 100 \cdot \frac{L_u - L_0}{L_0}$$



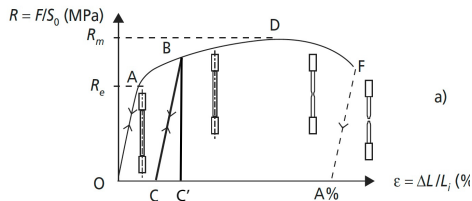
$L_0, \Delta L, L, L_u$: Longueurs en mm
 S_0, S, S_u : Sections en mm²

Courbes de traction

Courbe obtenue à partir de l'enregistrement F et ΔL en cours d'essai

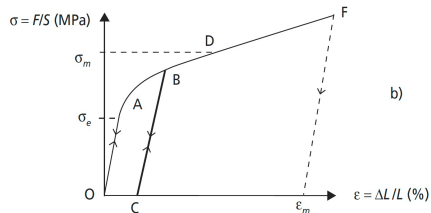
Courbe de traction conventionnelle

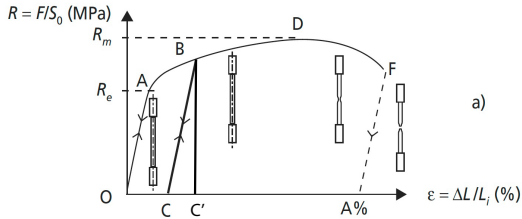
- Abscisse : $R = F/S_0$
- Ordonnée : $e = \Delta L/L_i$



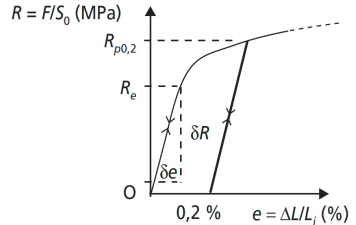
Courbe de traction rationnelle

- Abscisse : $\sigma = F/S$
- Ordonnée : $\epsilon = \Delta L/L$





a)



OA : allongement élastique linéaire, réversible.

Au-delà de A : déformation plastique permanente + déformation élastique. La suppression de la force appliquée (BC) laisse apparaître un allongement plastique rémanent (OC). Une remise en charge conduit à une nouvelle limite d'élasticité (CB). OC' est l'allongement total qui inclut la déformation élastique.

$R_e = F_e/S_0$: limite apparente d'élasticité (MPa).

$R_{p0,2}$: limite conventionnelle d'élasticité à 0,2 % d'allongement plastique.

AD : allongement élastique + allongement plastique réparti.

$R_m = F_m/S_0$: résistance à la traction (MPa).

DF : apparition et progression d'une striction dans les matériaux ductiles.

F : rupture.

A % = $\Delta L_u/L_i$: allongement résiduel en pour cent après rupture (%).

$E = \delta R/\delta e \approx \delta \sigma/\delta \epsilon$: module de Young .

Plan du cours

Introduction

Composition et structure des matériaux

Diffusion à l'état solide

Propriétés mécaniques

4.1 Courbes de traction

4.2 Déformation élastique des solides

4.3 Déformation plastique des solides

Origine physique

Dans un cristal l'interaction entre les atomes est modélisée par un ressort.

- La distance moyenne d entre deux atomes s'établit à une valeur d_0 fonction de la nature des liaisons.
- Si on impose aux atomes un déplacement au voisinage de leur position d'équilibre, la force d'interaction les rappelle à la distance d_0 (sauf si $d > d_d$, distance de dissociation).
- De telles **déformations élastiques** nécessitent l'application d'une force extérieure pour vaincre la force de rappel et sont **réversibles** lorsque cette force est supprimée.

Origine physique

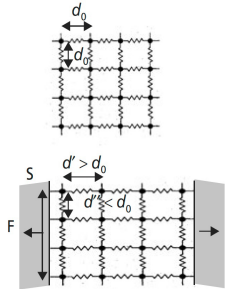
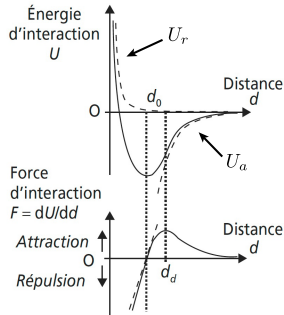
Le potentiel (ou énergie) U d'interaction entre deux atomes est constitué de la superposition de deux parties, **l'une répulsive dominante à faible distance U_r** et l'autre **attractive dominante à plus grande distance U_a** .

Potentiel d'interaction interatomique

$$U(d) = U_a(d) + U_r(d)$$

avec

$$U_a(d) = -\frac{A}{d} \quad \text{et} \quad U_r(d) = \frac{B}{d^{12}}$$



Élasticité linéaire isotrope

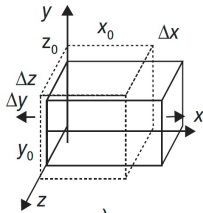
Dans un cristal l'interaction entre les atomes est modélisée par un ressort.

- Pour de faibles déplacements, la force de rappel peut être considérée comme proportionnelle au déplacement $d - d_0$.
- Les allongements (ou raccourcissements) relatifs ou **déformations** ϵ du solide (sans dimension), sont alors proportionnels à la densité surfacique de force, ou **contrainte** σ , ce que traduit la **loi de Hooke** :

$$\sigma = \frac{F}{S} = E \frac{d - d_0}{d_0} = E \epsilon$$

- Les contraintes s'expriment en MPa (ou N/mm²) et les déformations sont sans dimensions.
- E : **module d'élasticité à la traction** ou **module de Young** du matériau (en MPa).
- Simultanément à la déformation dans la direction d'application de la force, des déformations de signe opposé se produisent dans les directions orthogonales.

Élasticité linéaire isotrope



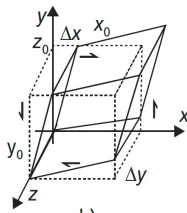
a)

Contrainte de traction uni-axiale

$$\epsilon_x = \frac{\Delta x}{x_0} = \frac{\sigma_x}{E}$$

$$\epsilon_y = \frac{\Delta y}{y_0} = \epsilon_z = \frac{\Delta z}{z_0} = -\nu \epsilon_x = -\frac{\nu}{E} \sigma_x$$

ν : **coefficient de Poisson**
(sans dimension)

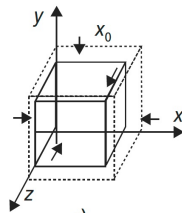


b)

Contrainte de cisson

$$\gamma = \frac{\Delta y}{x_0} + \frac{\Delta x}{y_0} = \frac{\tau}{G}$$

G : **module d'élasticité** au
cisaillement du matériau
(en MPa)



c)

Pression hydrostatique

$$\frac{\Delta V}{V_0} = -\frac{p}{K}$$

K : **module de compressibilité** (en MPa)

Plan du cours

Introduction

Composition et structure des matériaux

Diffusion à l'état solide

Propriétés mécaniques

4.1 Courbes de traction

4.2 Déformation élastique des solides

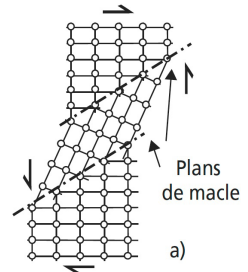
4.3 Déformation plastique des solides

Mécanismes de déformation plastique

Seules les **composantes de contrainte tangentielle** au plans réticulaires s'avèrent capables d'activer des mécanismes de déformation permanente.

Maclage mécanique

- Le cristal accommode les efforts qu'il supporte par combinaison de **maclages**.
- Mécanisme possible que dans les cristaux où existent des plans de macle.



Mécanismes de déformation plastique

Glissement

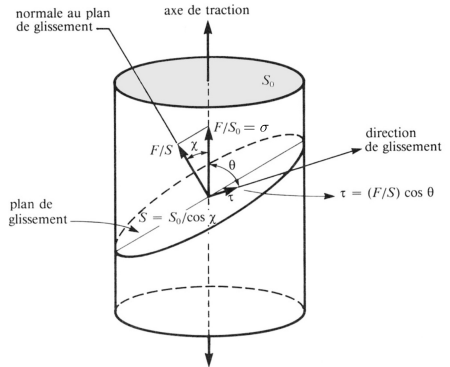
Des feuillets constitués de plans denses glissent les uns par rapport aux autres dans les direction atomiques de forte densité, (déalge d'un nombre entier de distances inter atomiques).

Facteur de Schmid

On applique une force F sur la surface S_0 d'une éprouvette, la contrainte est donc $\sigma = F/S_0$. Comme le décollement n'est pas possible et que le glissement se fait uniquement suivant la direction de glissement, seule la contrainte τ suivant cette direction peut agir. Après projection de F sur la direction de glissement, cette contrainte vaut : $\tau = (F \cos \theta)/S$
On peut montrer que $S = S_0/\cos \chi$. Donc :

$$\tau = \frac{F \cos \chi \cos \theta}{S_0} = \sigma \cos \chi \cos \theta$$

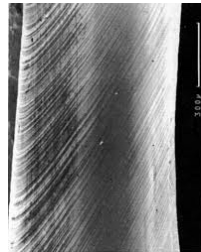
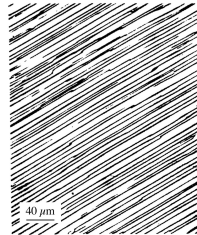
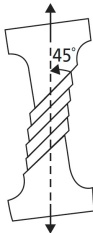
$f = \cos \chi \cos \theta$: **facteur de Schmid**



Mécanismes de déformation plastique

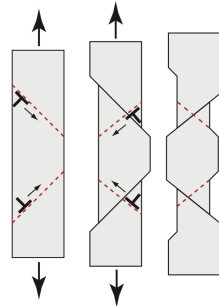
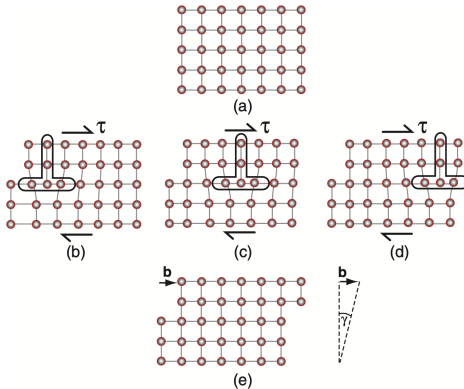
Les angles χ et θ ne sont pas indépendants, f est nul pour $\chi = 0^\circ$ et $\theta = 90^\circ$, et prend sa valeur maximale $f = 0.5$ pour $\chi = \theta = 45^\circ$.

Les premiers glissements, ou **glissements primaires**, se produisent donc dans les plans denses et selon les directions denses du cristal qui sont les plus proches de cette condition de facteur de Schmid maximum.



Mécanismes de déformation plastique

Glissement à l'échelle atomique



Gauche) Mécanisme de glissement d'une dislocation coin dans un cristal cubique simple. Le plan de glissement contient la ligne de dislocation et son vecteur de Burgers. Droite) Déplacement des dislocations par glissement dans les plans de glissement d'un monocristal en traction.

Figure tirée de [Ashby et al. (2007). Materials Engineering. Science, Processing and Design]

Mécanismes de déformation plastique

Glissement à l'échelle atomique

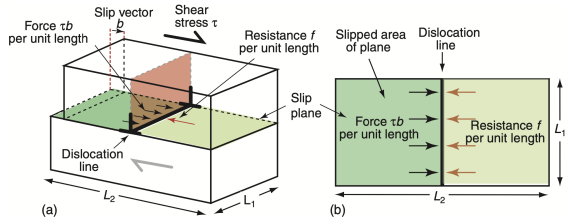
- Mouvement de la dislocation dans la direction perpendiculaire à la dislocation.
- La traversée du matériau par une dislocation induit donc une translation élémentaire d'amplitude b (vecteur de Burgers); c'est le passage de très nombreuses dislocations qui permet la création d'une marche visible à l'échelle macroscopique.

$$F = \tau b$$

τ : contrainte de cisaillement à l'extérieur d'un cristal

F : Force appliquée à la dislocation (par unité de longueur).

b : vecteur de Burgers

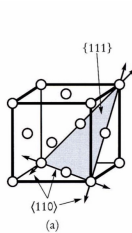


Pour toutes dislocations : si la contrainte de cisaillement τ dépasse la valeur critique $\tau_c = f/b$, elle fera bouger les dislocations et provoquera le cisaillement du cristal.

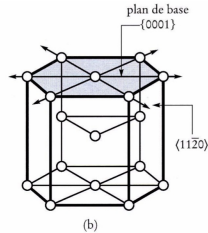
Figure tirée de [Ashby *et al.* (2007). Materials Engineering. Science, Processing and Design]

Mécanismes de déformation plastique

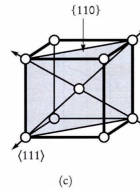
Plan de glissement dans les métaux



cubique faces
centrées (CFC)



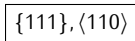
hexagonal
compact (HC)



cubique centré
(CC)

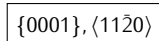
Système de glissement = plan + direction

CFC



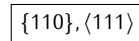
12 systèmes

HC



3 systèmes

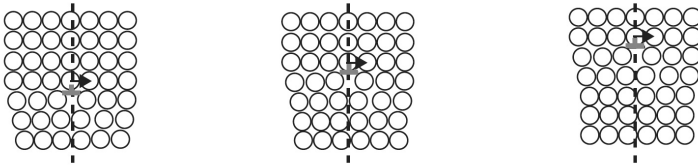
CC



12 systèmes

Mécanismes de déformation plastique

Montée des dislocations



Mécanisme de montée d'une dislocation coin dans un cristal cubique simple. De gauche à droite, arrivée de lacunes sur le demi-plan supplémentaire; de droite à gauche, arrivée d'interstitiels sur le demi plan supplémentaire. Le plan de montée contient la ligne de dislocation et est perpendiculaire au vecteur de Burgers.

Le déplacement des dislocations, par **montée** ou par **glissement**, provoque toujours une **déformation permanente** par transport du décalage.

C'est par glissement des dislocations que se déforment les alliages métalliques lors de la mise en forme à froid d'une pièce.

Limite d'élasticité des monocristaux et polycristaux

La **limite d'élasticité** est la contrainte à partir de laquelle un matériau arrête de se déformer d'une manière élastique, réversible et commence donc à se déformer de manière irréversible.

La limite d'élasticité d'un matériau cristallin coïncide avec les premiers déplacements irréversibles de dislocations; tous les mécanismes capables de rendre plus difficile ce déplacement élèvent donc la limite d'élasticité.

Friction de réseau

- C'est la **résistance à la rupture et à la reconstitution des liaisons atomiques** que doit vaincre la dislocation pour glisser :
 - Faible pour les matériaux métalliques
 - Élevée pour les matériaux à liaisons fortes localisées (ioniques ou covalentes) :
dans les céramiques, les dislocations ne peuvent pas glisser avant que la contrainte appliquée n'atteigne la limite de rupture du cristal, d'où un comportement intrinsèquement dur et fragile.
 - La friction de réseau décroît lorsque la température s'élève.

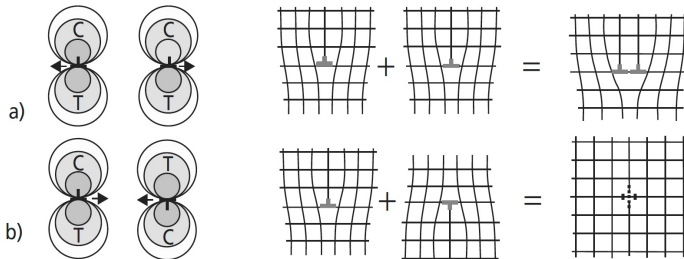
Limite d'élasticité des monocristaux et polycristaux

Interactions élastiques entre dislocations

Les champs de contraintes et de déformations qui entourent les lignes de dislocations interagissent de manière répulsive ou attractive.

Pour minimiser l'énergie interne totale du système :

- **deux dislocations identiques se repoussent** (les rapprocher produirait une dislocation de vecteur de Burgers double, représentant une énergie de ligne plus importante)
- **deux dislocations opposées s'attirent** (les rapprocher provoque leur annihilation, et la disparition de toute énergie de déformation).



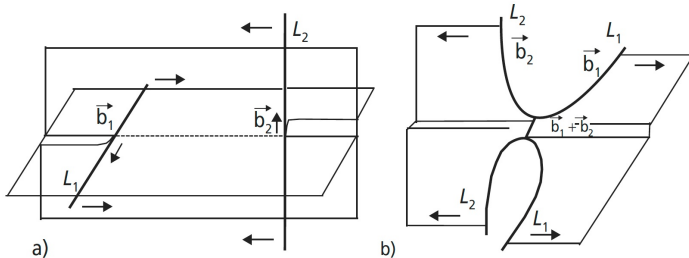
Limite d'élasticité des monocristaux et polycristaux

Interactions topologiques entre dislocations

Deux dislocations qui se croisent lors de leur déplacement créent sur chacune un cran d'amplitude égale au vecteur de Burgers de l'autre.

Très souvent, ces crans ne peuvent pas suivre les dislocations dans leurs plans de glissement et donnent lieu à la formation de **jonctions** fixes, qui ancrent chaque ligne de dislocation.

Ces jonctions constituent les nœuds du réseau de Frank ; les dislocations qui y sont ancrées ne peuvent plus glisser que sous forme d'arcs de cercles passant par les points d'ancrage.



Limite d'élasticité des monocristaux et polycristaux

Écrouissage : courbure et multiplication des dislocations

Un segment de dislocation AB fixé en ses extrémités, par exemple par un défaut ponctuel.

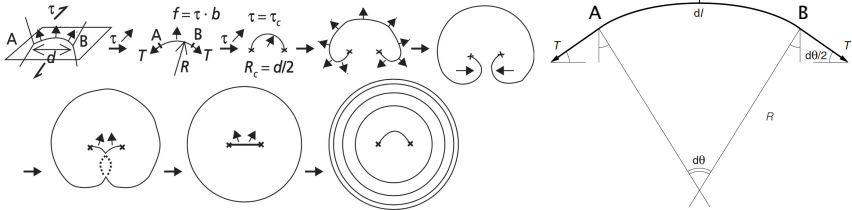
On applique une contrainte de cisaillement parallèle au plan de glissement

Équation d'équilibre du segment dl de la dislocation :

$$f dl = 2T \sin \frac{d\theta}{2} \approx 2T \frac{d\theta}{2}$$

Comme $f = \tau b$ et $R = dl/d\theta$, on a finalement :

$$\tau = \frac{T}{bR} \Rightarrow \tau_c = \frac{T}{bR_c} = \frac{2T}{bd}$$



Limite d'élasticité des monocristaux et polycristaux

Écrouissage : courbure et multiplication des dislocations

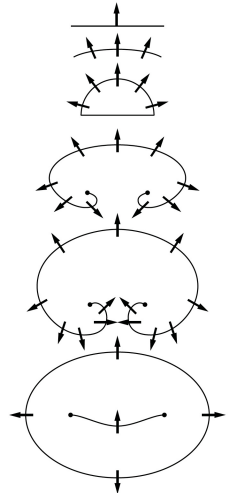
Rayon de courbure minimal :

$$R_{\min} = \frac{d}{2}$$

La **contrainte critique** τ_c est :

$$\tau_c = \frac{T}{bR_c} = \frac{2T}{bd}$$

- Si $\tau < \tau_c$, le mouvement de la dislocation est réversible si τ est annulé, et le cristal n'a subi aucune déformation permanente.
- Si $\tau > \tau_c$, la limite d'élasticité est franchie : il se développe spontanément de manière irréversible dans le plan de glissement pour se refermer sur lui-même. Les branches opposées s'annihilent en se rejoignant, et le processus peut recommencer, provoquant l'émission de centaines de boucles de dislocation concentriques.



Limite d'élasticité des monocristaux et polycristaux

Interactions entre dislocations et joints de grains ou joints de phases

Compte tenu de la discontinuité des plans cristallins, les joints de grains et de phases sont des obstacles infranchissables pour les dislocations.

Dans un polycristal, plus les grains sont fins, plus il y a d'obstacles à un déplacement généralisé des dislocations. D'où une élévation de la limite d'élasticité R_e lorsque le diamètre moyen des grains D diminue, suivant la loi de **Hall-Petch** :

$$R_e = \sigma_0 + \frac{C}{\sqrt{D}}$$

- σ_0 : limite d'élasticité du monocristal du même matériau
- C : constante en $\text{MPa.m}^{1/2}$ (aussi liée au matériau considéré)

Dans le cas des joints de phases cohérents ou semi-cohérents, la continuité de certains plans cristallins peut permettre le cisaillement du joint par des lignes de dislocations.

Limite d'élasticité des monocristaux et polycristaux

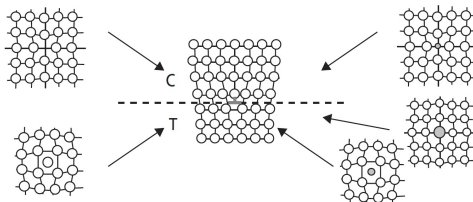
Interactions entre dislocations et défauts ponctuels

Les défauts ponctuels dans un cristal sont tous entourés d'un champ de déformations élastiques qui interagit avec le champ de déformations entourant la dislocation.

Dans un cristal impur, les dislocations peuvent se trouver « épinglées » en place par une série de défauts ponctuels. L'élévation de limite d'élasticité ΔR_e qui en résulte est approximativement :

$$\Delta R_e = G \frac{R_{\text{soluté}} - R_{\text{solvant}}}{R_{\text{solvant}}} \sqrt{x_{\text{soluté}}}$$

G : module de cisaillement du cristal ; R : les rayons atomiques ; $x_{\text{soluté}}$: concentration atomique en soluté.



Interactions élastiques entre une dislocation coin et des défauts ponctuels. Selon le cas, pour minimiser l'énergie totale, les défauts ponctuels sont plutôt attirés par la zone en traction (T) ou en compression (C), au voisinage immédiat de la dislocation.

Limite d'élasticité des monocristaux et polycristaux

Interactions entre dislocations et précipités

Faute de continuité des plans cristallins, les dislocations sont arrêtées dans leur déplacement par des précipités incohérents.

Dans le cas du glissement, elles les contournent pour poursuivre leur déplacement, et laissent au passage une boucle de dislocation autour du précipité (mécanisme d'Orowan).

La présence de précipités nombreux dans un matériau élève donc sa limite d'élasticité d'une valeur ΔR_e dont l'ordre de grandeur est :

$$\Delta R_e = \frac{bG}{D}$$

