

Enseignement Matériaux - 1ère année

Unité d'Enseignement Disciplinaire MAT

1ère partie

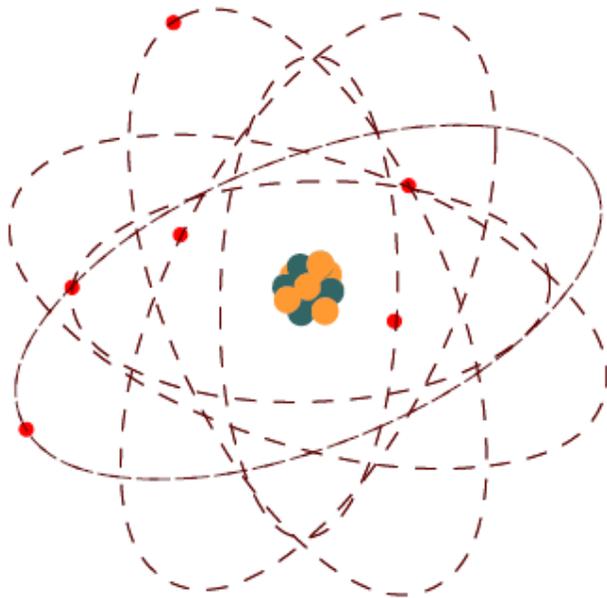
1. Composition chimique des matériaux
2. Structures des matériaux solides
3. Défauts dans les solides cristallins
4. Méthodes physiques d'analyse en métallurgie
5. Diagrammes d'équilibre. Diffusion, germination, croissance
6. Les alliages ferreux
7. Les polymères

1- Composition chimique des matériaux

- a) L'atome
- b) Les liaisons atomiques

1-a L'atome : structure

Grec a-tomos : in-divisible



Exemple de l'atome de carbone

Noyau :

- centre de l'atome ;
- presque toute la masse ;
- se compose de protons (Z) et de neutrons (N) ;
- masse proton \approx masse neutron : $1,67 \times 10^{-27}$ kg.

Electrons :

- particules négatives ;
- gravitent autour du noyau ;
- nombre égal à celui des protons dans un atome à l'équilibre (neutralité électrique) ;
- masse électron : $9,11 \times 10^{-31}$ kg (= 0,0005 masse_p) ;
- charge de l'électron : $1,60 \times 10^{-19}$ C

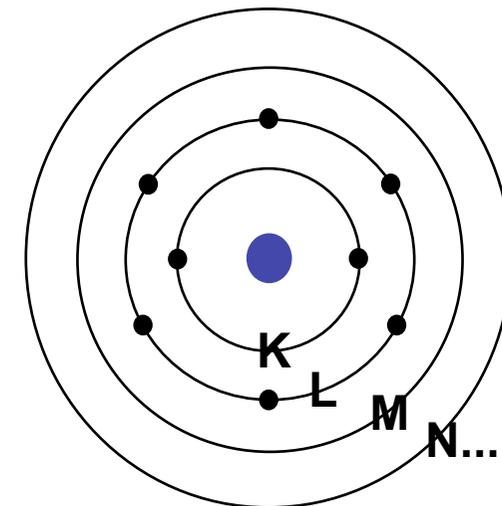
Dans certaines conditions (réactions chimiques...), l'atome peut perdre ou gagner un ou plusieurs électrons \Rightarrow **ion**.

La plus grande partie de l'atome est constituée de VIDE.

1-a L'atome : couches électroniques

- Mécanique quantique (1913-1925) : modèle de Bohr (1913), mécanique ondulatoire (De Broglie, Schrödinger 1924-25), relations d'Heisenberg, travaux de Born, Jordan et Dirac.
 - Schématisation 2D des niveaux énergétiques des électrons sous forme de couches : K, L, M...Q
 - K, L, M...Q correspondent au *nombre quantique principal* n (1, 2, 3...7)
- Couches subdivisées en sous couches : *second nombre quantique* l (s, p, d, f)

Couche	Sous-couche	Electrons	Total
1 (K)	s	2	2
2 (L)	s	2	8
	p	6	
3 (M)	s	2	18
	p	6	
	d	10	



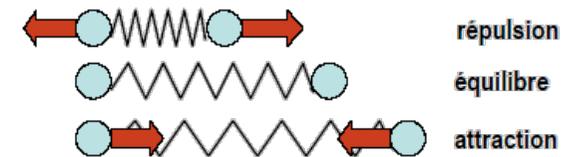
Représentation schématique d'un atome (modèle de Bohr)

1-a L'atome : configurations électroniques

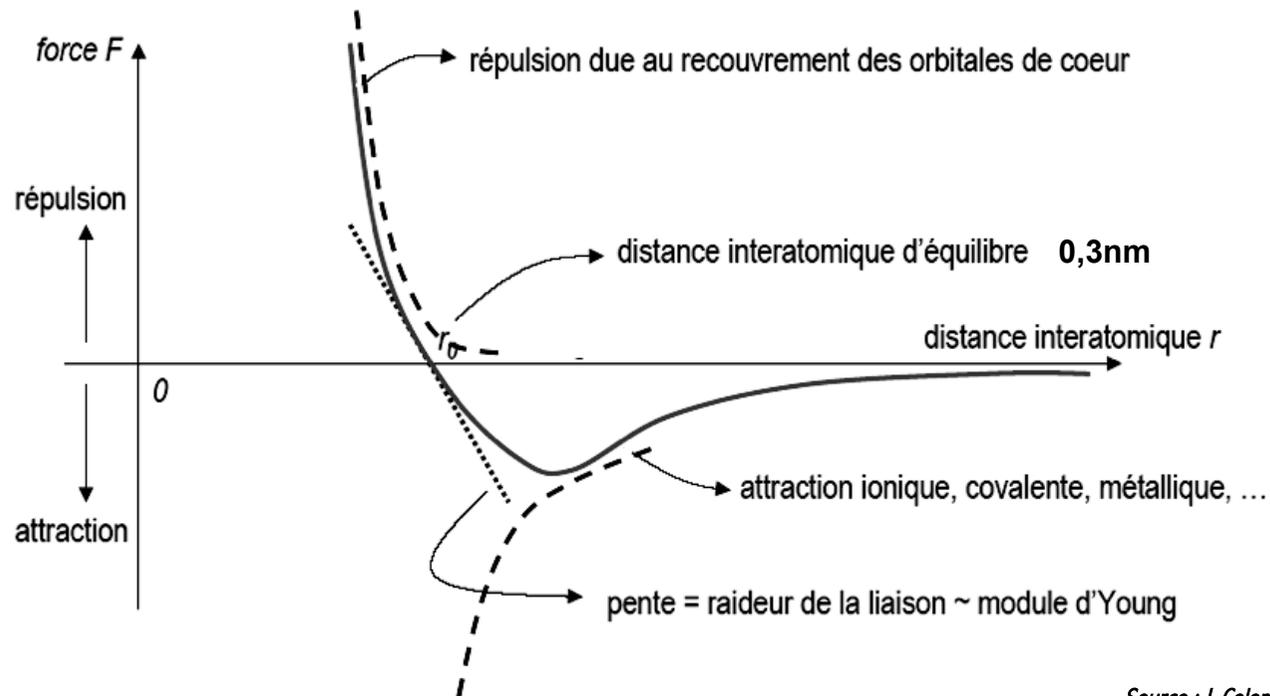
- Electrons de la dernière couche électronique : électrons de VALENCE (électrons des autres couches : électrons de cœur). Nombreuses propriétés physiques et chimiques liées à ces électrons : *conductivités électrique et thermique, propriétés magnétiques...*
- Importance de la couche périphérique : éléments avec cette couche saturée très stables (gaz nobles)
 - 1ère couche pleine : hélium
 - 2ème couche pleine : néon
 - 3ème couche pleine : argon...
- Les autres éléments peuvent acquérir cette stabilité :
 - En perdant des électrons (métaux)
 - En gagnant des électrons (non métaux)
- **Liaison chimique = redistribution d'électrons entre atomes pour compléter leur dernière couche électronique**

1-b Liaisons atomiques : forces de liaison

- Modèle d'interaction à deux atomes
 - Force d'attraction dépend du type de liaison. Amplitude dépend de la distance interatomique.
 - Force de répulsion due au recouvrement des orbitales.
 - $F_N = F_A + F_R$ et à l'équilibre : $F_A + F_R = 0$



Source : J. Colombani, UCBL



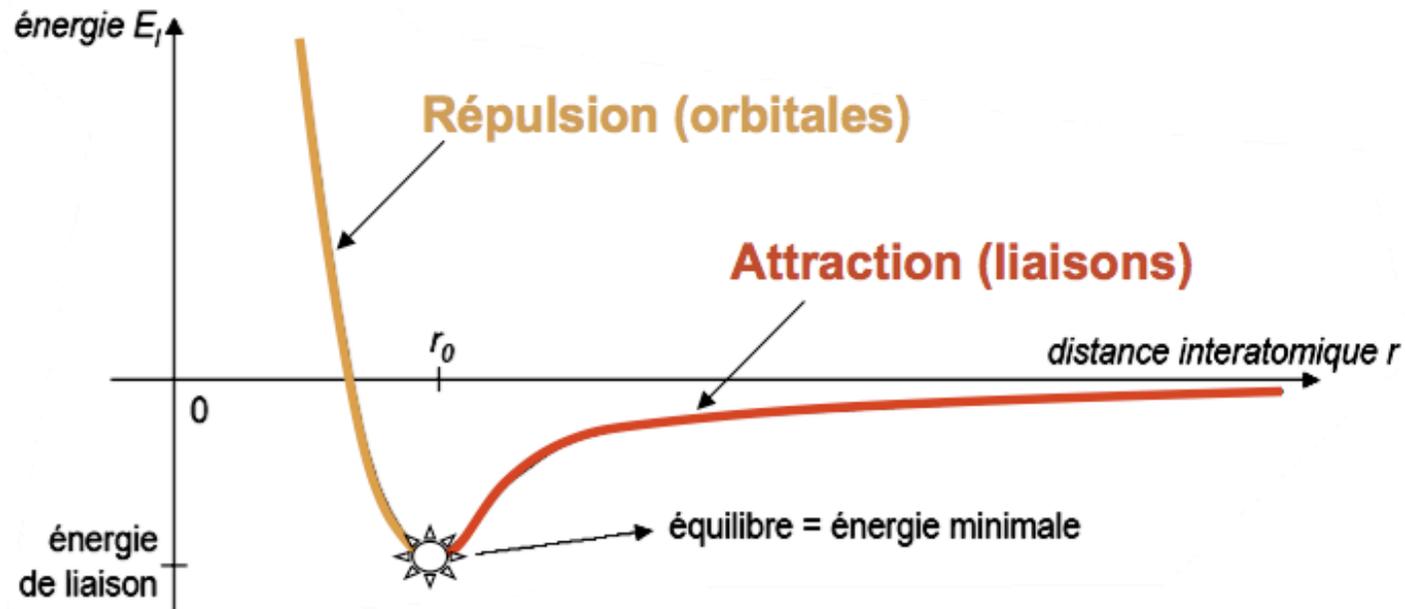
Source : J. Colombani, UCBL

1-b Liaisons atomiques : énergies de liaison

- Travail pour amener deux atomes à distance r .

$$E_N = \int_{\infty}^r F_N dr = \int_{\infty}^r F_A dr + \int_{\infty}^r F_R dr = E_A + E_R$$

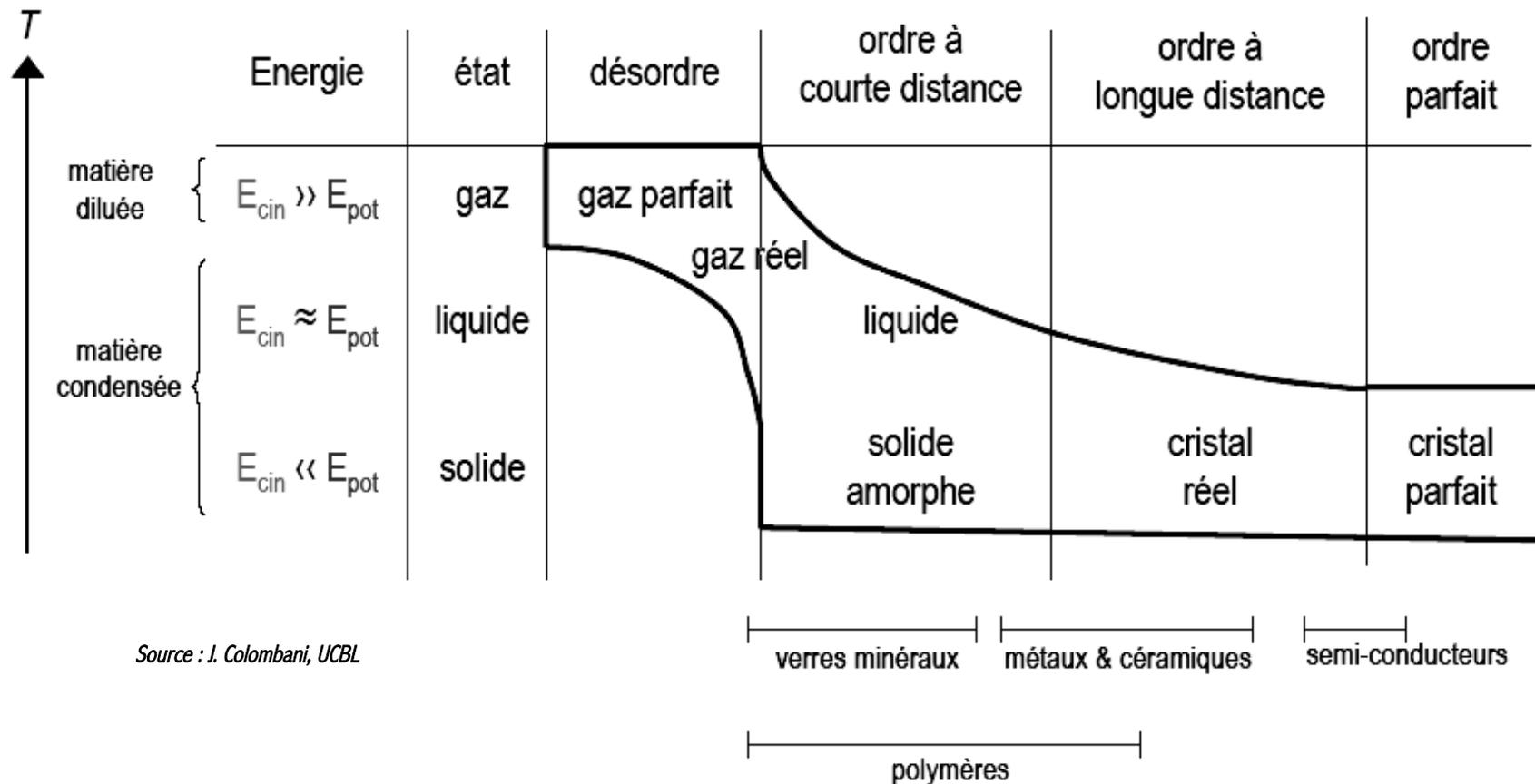
- Plus le puit de potentiel est profond, plus la liaison est forte (température de fusion élevée, haut module élastique, faible dilatation thermique)



Source : D'après J. Colombani, UCBL

1-b Liaisons atomiques : états de la matière

Energie totale : Energie potentielle (E_N) + Energie cinétique ($\sim kT$, mouvement des atomes)

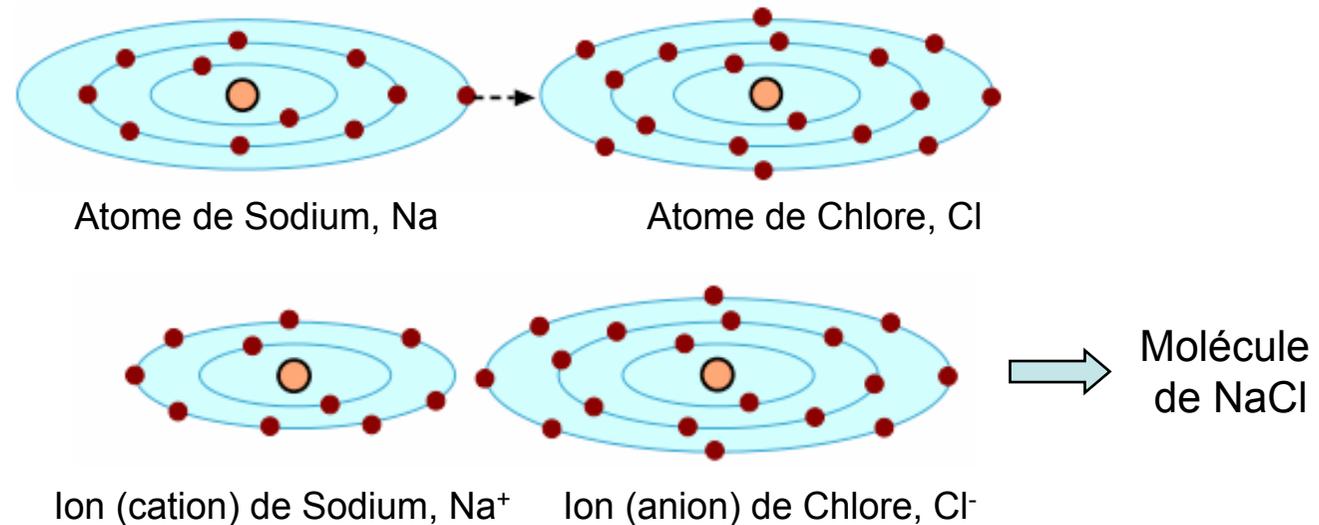


1-b Liaisons atomiques : liaisons fortes, liaisons faibles

- Dans un solide, les atomes sont liés entre eux. Le type de liaison déterminera en grande partie le comportement macroscopique du matériau solide :
 - Propriétés mécaniques
 - Rigidité,
 - déformabilité...
 - Propriétés thermiques
 - Température de fusion,
 - dilatation thermique...
 - Propriétés de transport (charge, matière, chaleur)
- Liaisons chimiques, fortes :
 - Ionique (ou *hétéropolaire*) : 600 à 1500 kJ/mol.
 - Covalente (ou *homopolaire*) : > 50 kJ/mol (ex. Si : 450 kJ/mol).
 - Métallique : 68 (Hg) à 850 (W) kJ/mol.
- Liaisons physiques, faibles : *liaison de Van der Waals (ou moléculaire)*, *liaison hydrogène*, < 50 kJ/mol

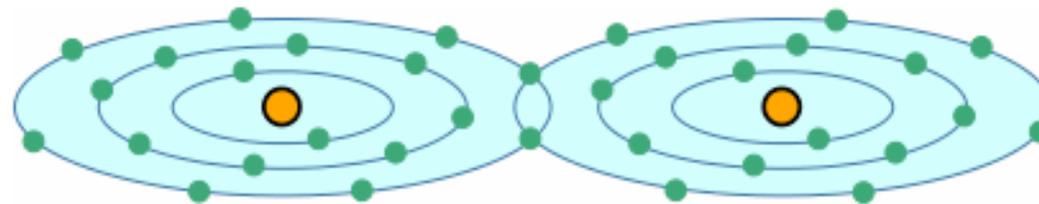
1-b Liaisons atomiques : liaison ionique

- **Perte ou gain d'électrons de valence. Attraction** (interaction électrostatique, Coulomb) entre les **ions de signes différents** (cations et anions)
- **Liaison isotrope** (non-directionnelle). **Très stable** (couches remplies)
- Autant plus forte que les atomes périphériques sont près du noyau et que la différence d'électronégativité est grande
- Liaison entre des éléments qui ont beaucoup et peu d'électrons de valence : NaCl, Oxydes métalliques (MgO , Al_2O_3 ...). Essentiellement les céramiques.



1-b Liaisons atomiques : liaison covalente

- **Partage d'électrons de valence entre 2 atomes** (pour atteindre la configuration stable).
Mise en commun d'électrons par recouvrement d'orbitales
- **Liaison directionnelle et très stable**
- La couche extérieure des éléments doit être au moins à moitié pleine. Liaison d'autant plus forte que les atomes périphériques sont proches (cf. classification périodique)
- Composés organiques (C, H, O, N), molécules non-métalliques (H_2 , Cl_2 , $F_2...$), Si, Ge, carbone diamant, AsGa, InSb, SiC... Essentiellement céramiques et polymères.

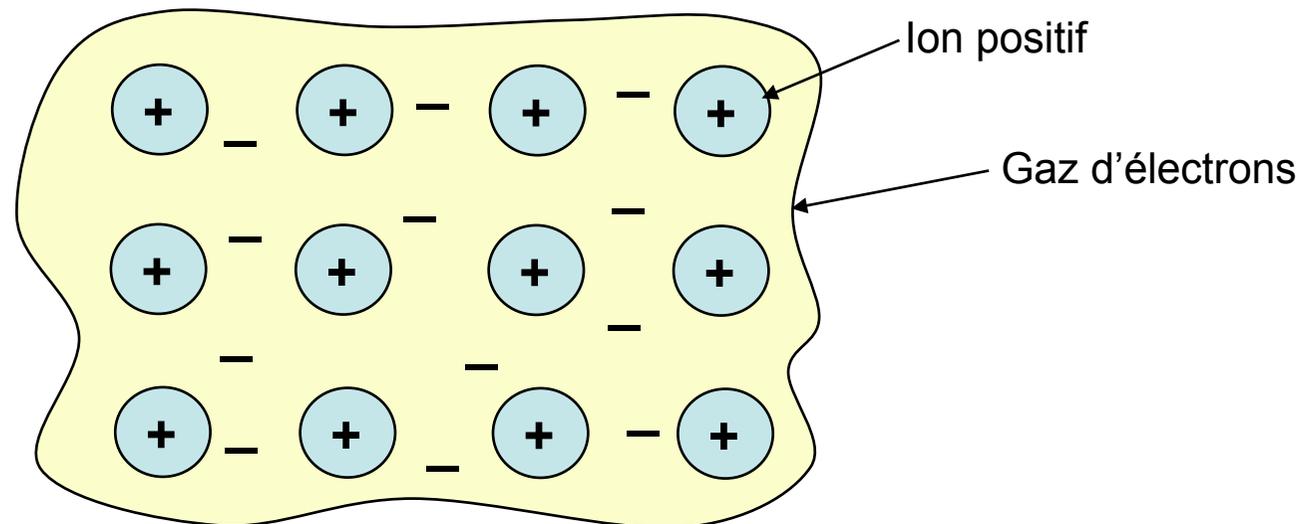


Source : D'après P. A. Bourque,
Université Laval

Molécule de Chlore (Cl_2)

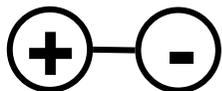
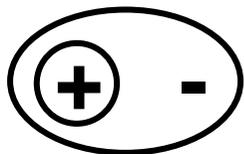
1-b Liaisons atomiques : liaison métallique

- **Abandon, délocalisation des électrons de valence.** Formation d'une structure d'ions positifs noyés dans un gaz d'électrons : charge négative maintient ensemble les ions métalliques positifs (« colle »)
- Concerne des éléments possédant peu d'électrons de valence
- Les électrons mobiles expliquent les fortes conductibilités thermique et électrique des métaux
- **Liaison isotrope** (pas de contraintes directionnelles, mais contraintes géométriques)

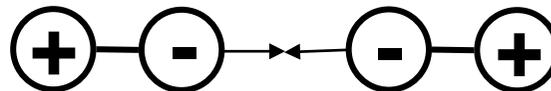


1-b Liaisons atomiques : liaisons faibles

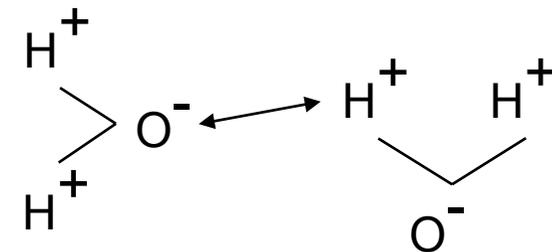
- **Attractions électrostatiques entre charges électriques de signes opposés.**
- Apparaissent entre les pôles + et - de molécules à répartitions de charges inhomogènes ou polarisables (1)
- Agissent à longue distance (mais faible intensité / liaisons fortes)
 - Liaison de Van der Waals (liaison entre 2 molécules polarisées) - (2)
 - Pont hydrogène (cas particulier, lorsque l'hydrogène est impliqué) - (3)



1)



2)



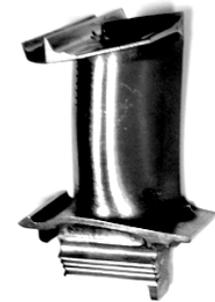
3)

1-b Liaisons atomiques : influence du type de liaison sur la structure

- Liaisons isotropes (métallique/ionique)
 - Conduisent à la formation de solides organisés à grande distance (**crystallins**), de structures simples, très compacte et à symétrie élevée.
 - Métaux : structure cristalline plus compacte que les céramiques ioniques (en général).
- Liaison directionnelle (covalente)
 - L'architecture doit respecter les directions et les angles des orbitales : **structures à longues chaînes**.
 - Compacité peu élevée : **matériaux légers** (polymères).
 - Souvent : formation de matériau à structure amorphe ou semi cristalline (structures macromoléculaires : diminution des possibilités de cristallisation).

1-b Liaisons atomiques : les grandes classes de matériaux

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



Source : D'après M. Ashby et D. Cebon, Cambridge, UK, 2007

2- Structures des matériaux solides

- a) Classification
- b) Périodicité cristalline
- c) Systèmes et réseaux cristallins
- d) Repérage des directions et des plans
- e) Principales structures

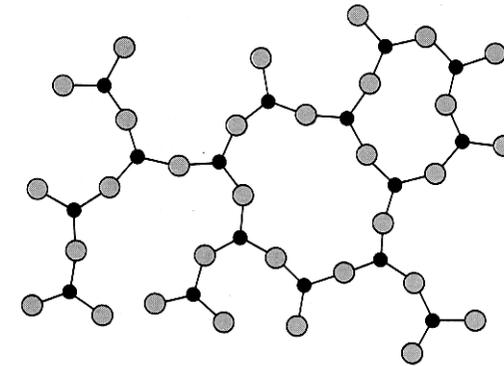
2-a Classification

Solides amorphes ou vitreux : état solide désordonné

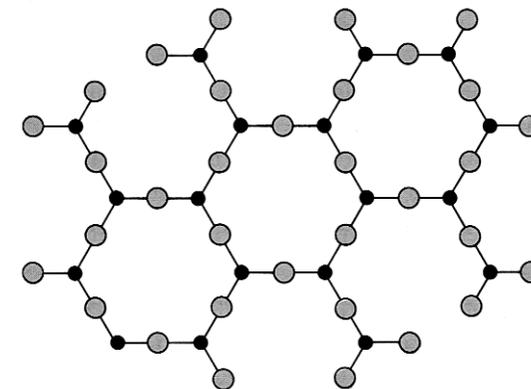
- Atomes disposés aléatoirement et proches les uns des autres.
- Ordre à courte distance (raisons stériques d'encombrement d'atomes voisins)
- Verres, nombreux polymères (macromolécules), certaines céramiques (B_2O_3 , GeO_2)

Solides cristallins : ensemble d'atomes (ou de molécules) disposés de manière périodique dans les trois directions de l'espace et présentant aussi bien un ordre à courte qu'à longue distance.

- Métaux et alliages, grande partie des céramiques, une partie des polymères, la plupart des minéraux



SiO₂, forme amorphe

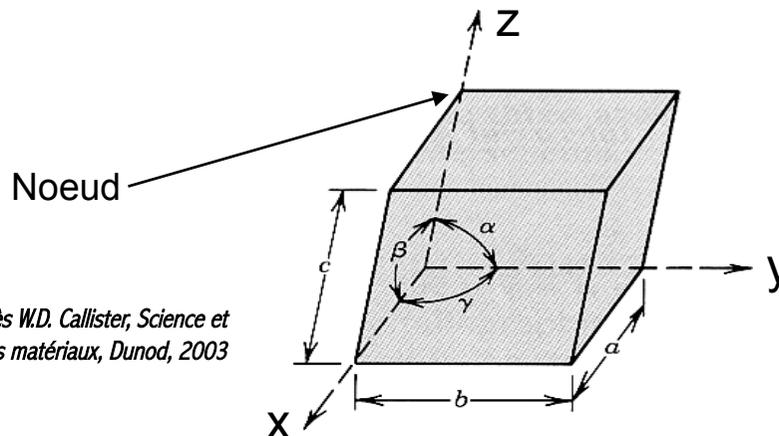
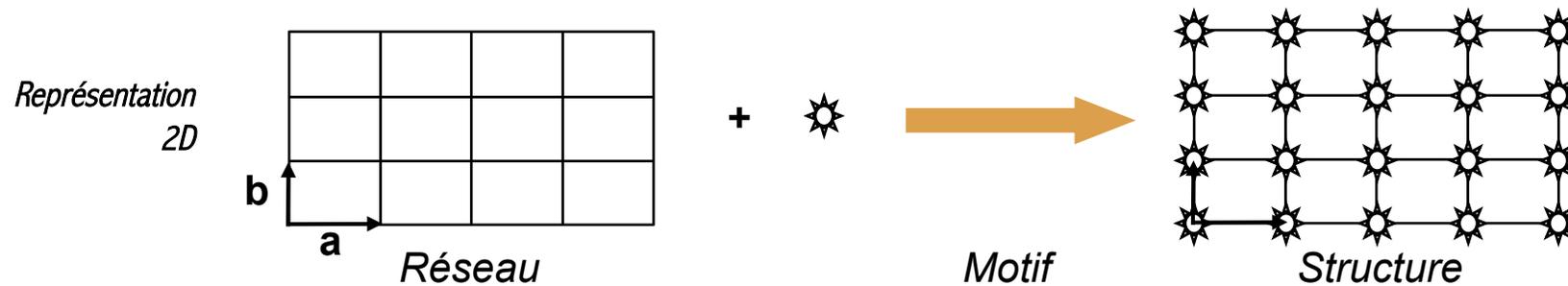


SiO₂, forme cristalline

Source : D'après W.D. Callister, Science et génie des matériaux, Dunod, 2003

2-b Périodicité cristalline

- Cristal : ensemble d'atomes (ou de molécules) arrangés périodiquement dans les trois directions de l'espace
- Réseau : ensemble de points (nœuds) obtenu par translation de trois vecteurs non coplanaires a , b , c
- Motif : groupe d'atomes dont la répétition engendre le cristal
- Structure cristalline : réseau + motif



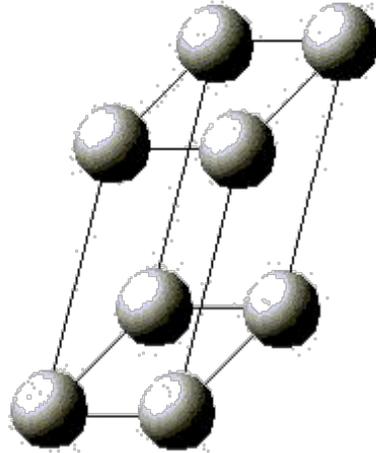
- Maille élémentaire : prisme formé par les vecteurs a , b , c
- Paramètre de maille : norme des trois vecteurs a , b , c

2-b Périodicité cristalline

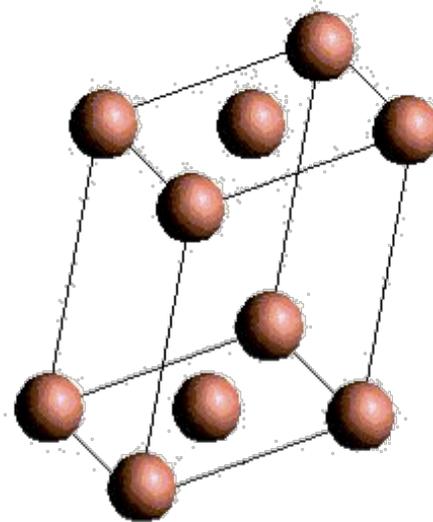
Une maille est :

- *simple* (primitive) si elle ne possède que des noeuds à ses sommets ;
- *multiple* si elle possède des noeuds supplémentaires (sur les arêtes, les faces ou à l'intérieur de la maille).

Maille simple



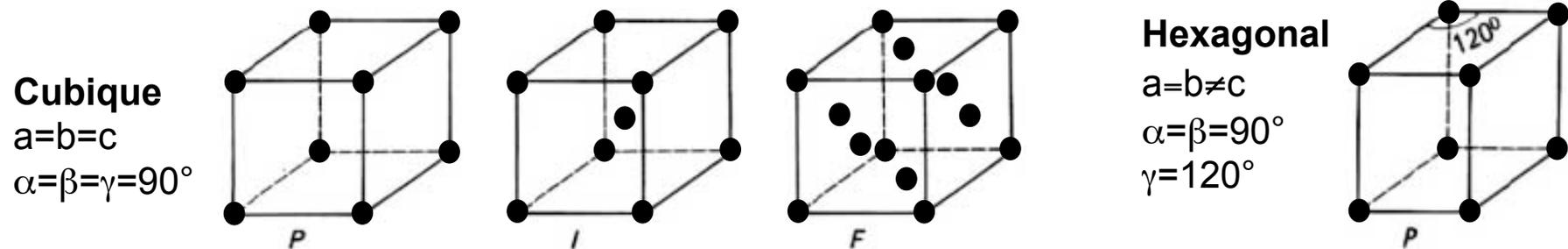
Maille multiple



- noeud au sommet compte pour $1/8$
- noeud sur une face compte pour $1/2$
- noeud sur une arête compte pour $1/4$
- noeud à l'intérieur compte pour 1

2-c Systèmes et réseaux cristallins

- Géométrie de la maille élémentaire complètement définie par 6 paramètres : a , b , c , α , β et γ
- 7 systèmes cristallins répondent à la définition du cristal : cubique, quadratique, orthorhombique, monoclinique, triclinique, trigonal, hexagonal
- Système cubique ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) : plus haut degré de symétrie. Système triclinique ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$) : plus faible degré de symétrie
- 7 systèmes + nœuds supplémentaires = 14 réseaux de Bravais (1848)
- Exemple de réseaux de Bravais :



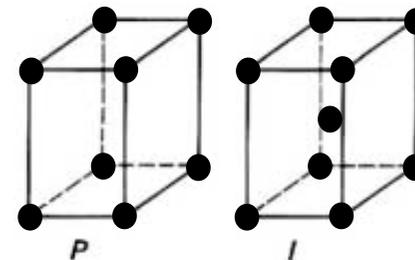
Remarque :

- P : primitive
- I : centrée (allemand innenzentriert)
- F : à faces centrées

Quadratique

$$a=b \neq c$$

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

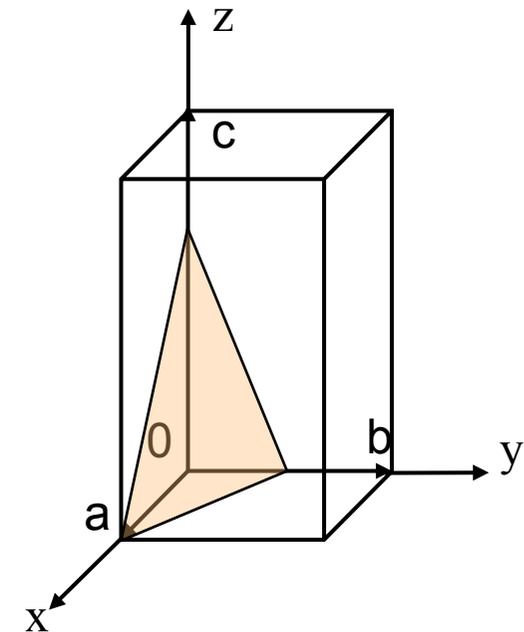


2-d Repérage des directions et des plans

Indices de Miller (1801 - 1880) - Traité de Cristallographie, 1839

Les **plans cristallographiques** peuvent être repérés par rapport à la maille dont l'un des sommets est pris comme origine d'un repère d'axes définis par les vecteurs de la maille.

- 1) Dessiner un plan dans la maille élémentaire qui ne passe pas par l'origine
- 2) Exprimer les coordonnées des points d'intersection du plan avec les trois axes dans la base (a, b, c) **1, 1/2, 2/3**
- 3) Prendre l'inverse de ces coordonnées **1, 2, 3/2**
- 4) réduire les 3 fractions au plus petit commun dénominateur **2/2, 4/2, 3/2**
- 5) prendre les numérateurs **2, 4, 3** : **indices de Miller (h k l)**



Plans équivalents à une opération de symétrie près : **{h k l}**

Exercices : <http://www.univ-lemans.fr/enseignements/physique/02/cristallo/planreti.html>

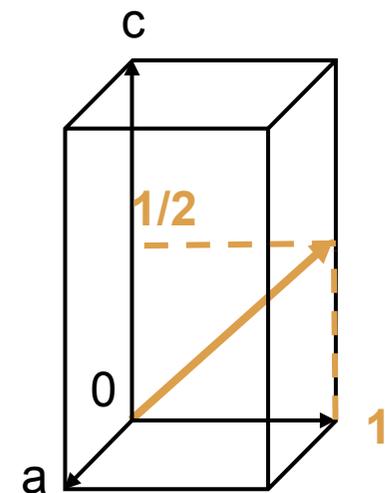
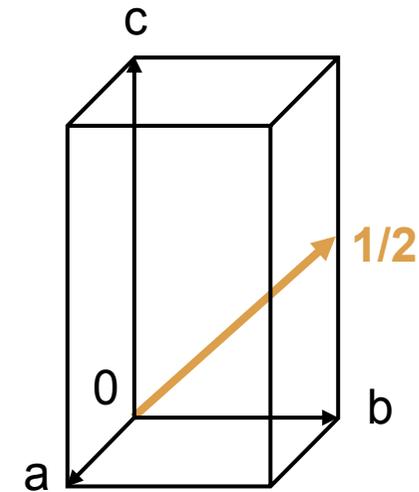
2-d Repérage des directions et des plans

Directions cristallographiques

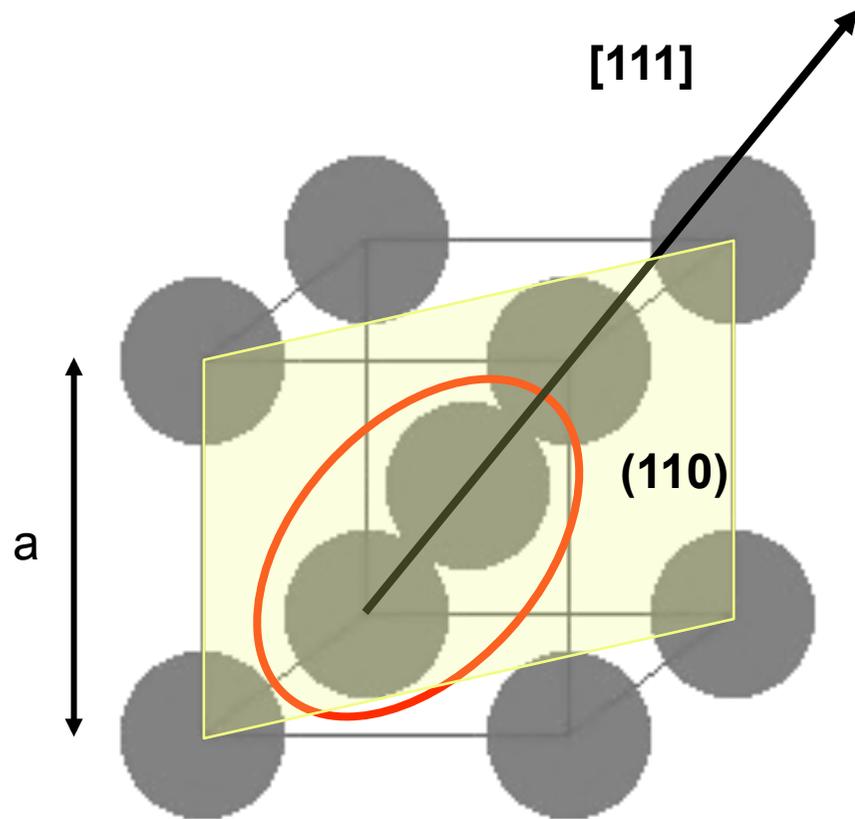
- 1) Tracer dans la maille élémentaire un vecteur parallèle à la direction et passant par l'origine
- 2) Projeter le vecteur sur les axes exprimer ses coordonnées dans la base (a, b, c) **0, 1, 1/2**
- 3) Ramener ces coordonnées à des valeurs entières, les plus petites possibles **0, 2, 1**
- 4) Noter la direction $[u,v,w] \Rightarrow$ **$[0\ 2\ 1]$: indices de Miller de la direction**

Nota :

- Deux directions parallèles sont équivalentes et ont les mêmes indices
- Famille de direction : même densité de noeuds par unité de longueur ; notation : **$\langle u\ v\ w \rangle$**



2-e Principales structures : cubique centrée



 Motif élémentaire : 2 atomes

- Maille élémentaire : 2 atomes par maille (1 au centre, 8 aux sommets)
- $\langle 111 \rangle$: directions denses
- $\{110\}$: plans denses
- Nombre de coordination : 8
- **Compacité : 0,68**
- Matériaux : Li, V, Cr, Mo, W, Fe_α, Ti_β...

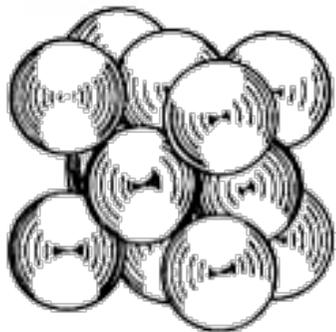
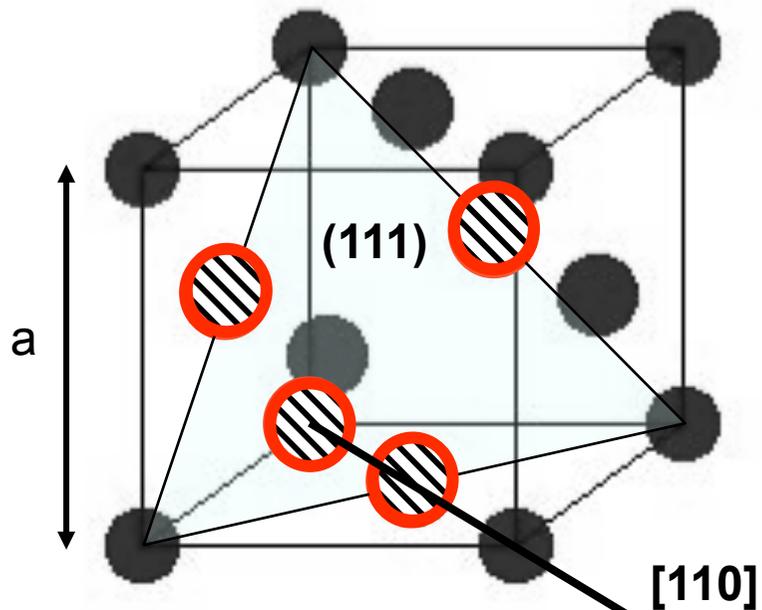


$$r_i = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

2-e Principales structures : cubique à faces centrées

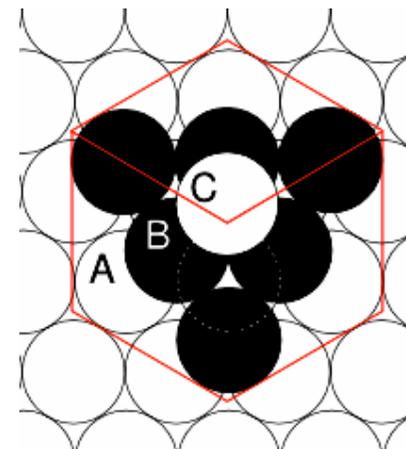


Motif élémentaire : 4 atomes

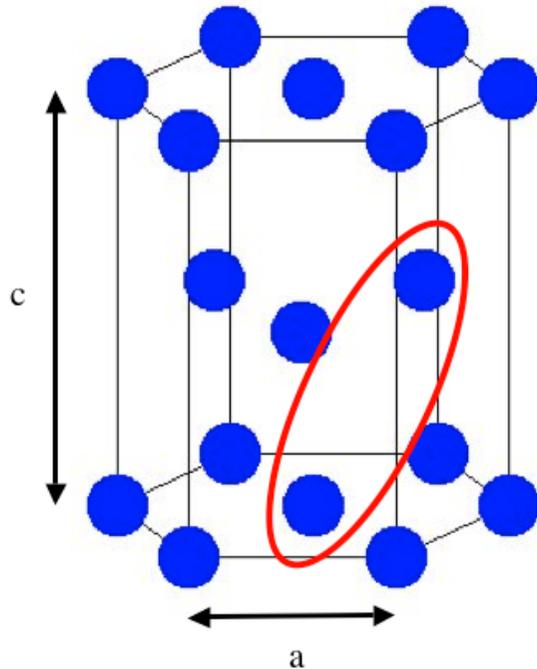


$$r_i = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

- Maille élémentaire : 4 atomes par maille
- $\langle 110 \rangle$: directions denses
- $\{111\}$: plans denses
- Nombre de coordination : **12** (4 dans le même plan, 4 au dessus, 4 en dessous)
- **Compacité : 0,74 (maximale)**
- Empilement compact de type ABC ABC
- Matériaux : Ni, Al, Ag, Au, Cu, Fe_γ...

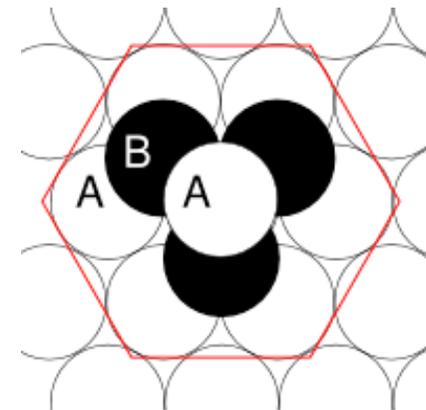
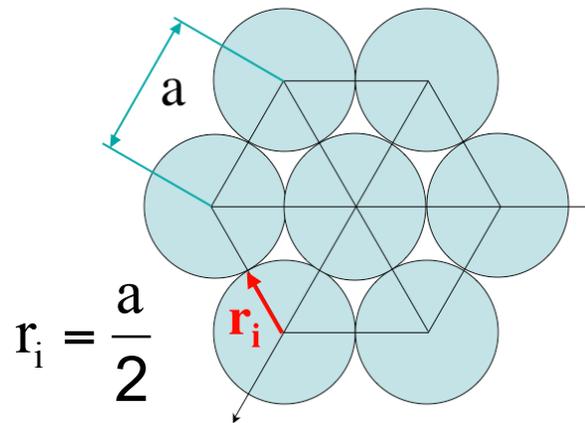
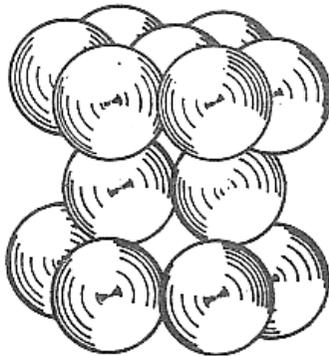


2-e Principales structures : hexagonale compacte



○ Motif élémentaire : 2 atomes

- Maille élémentaire : 6 atomes par maille (3 à l'intérieur, 2 sur les bases (1/2), 12 aux sommets (1/6))
- Nombre de coordination : 12
- **Compacité : 0,74 (maximale)**
- Empilement compact de type AB AB AB
- Matériaux : Be, Cd, Mg, Zn, Ti_{α} ...

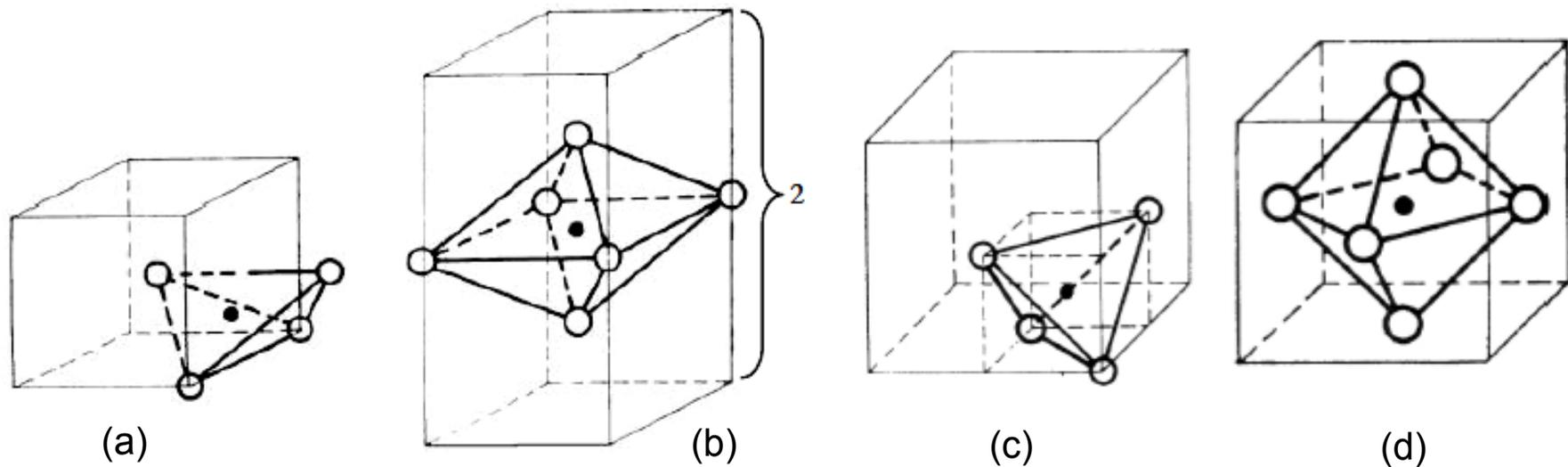


2-e Principales structures : sites intersitiels

Dans les deux types d'empilements (ABC ABC et AB AB) : espaces vides entre sphères, appelés **sites**.

Dans ces sites : possibilité de logements d'autres espèces.

Deux types de sites : tétraédrique et octaédrique.



Structure cubique centrée : site tétraédrique (a), site octaédrique (b) - Structure cubique à faces centrées : site tétraédrique (c), site octaédrique (d)

Source : J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie, du minéral au matériau*, Masson, Paris, 1998

2-e Principales structures : polymorphisme

La majeure partie des métaux cristallise dans au moins une des structures compactes **H.C.** ou **C.F.C.** ou pseudo compacte **C.C.**.

Certains métaux peuvent passer, en fonction de la température, d'une structure à une autre : **polymorphisme cristallin** (transformation allotropique).

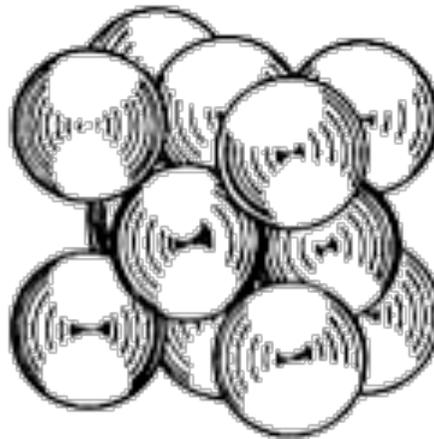
Cubique centrée

Li, V, Nb, Ta, Cr, Mo,
W, α -Fe, β -Ti...



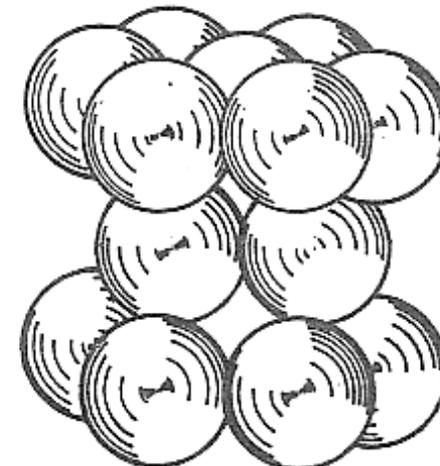
Cubique à faces centrées

Ni, Al, Ag, Au, γ -Fe, Cu, Pb...



Hexagonale compacte

Mg, α -Ti, α -Zr, Zn, Cd...



2-e Principales structures : relation masse volumique / propriétés atomiques

$$\rho(\text{g/cm}^3) = \frac{Z * M(\text{g/mol})}{N * V(\text{cm}^3)}$$

Z : nombre d'atomes associé à chaque maille élémentaire

M : masse molaire

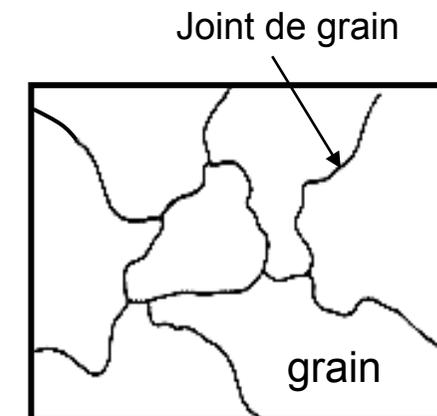
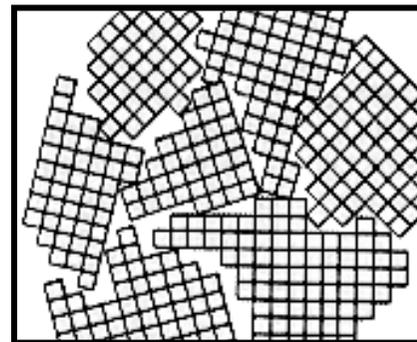
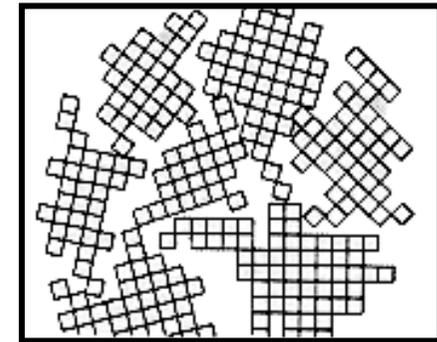
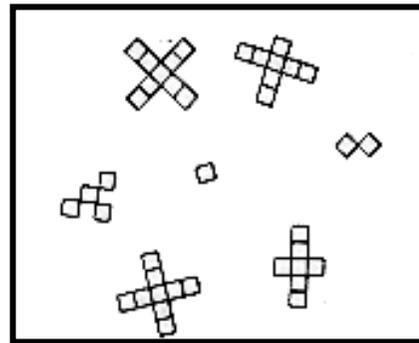
V : volume de la maille

N : nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Métaux légers		Métaux		Métaux denses	
Nom	g/cm ³	Nom	g/cm ³	Nom	g/cm ³
Lithium	0,53	Chrome	7,19	Mercure	13,55
Magnésium	1,74	Fer	7,90	Uranium	19,00
Aluminium	2,70	Nickel	8,90	Tungstène	19,30
Titane	4,54	Cuivre	8,96	Platine	21,45

2-e Principales structures : polycristal, anisotropie

- Matériaux le plus souvent **polycristallins** (raisons thermodynamiques et cinétiques) : grains d'orientations différentes, séparés par des interfaces (joints de grains).
- D'une manière générale : cristaux **anisotropes** (propriétés non identiques dans toutes les directions de l'espace).
- Orientation cristalline : rôle important dans les propriétés du matériau.



Source : D'après W.D. Callister, Science et génie des matériaux, Dunod, 2003

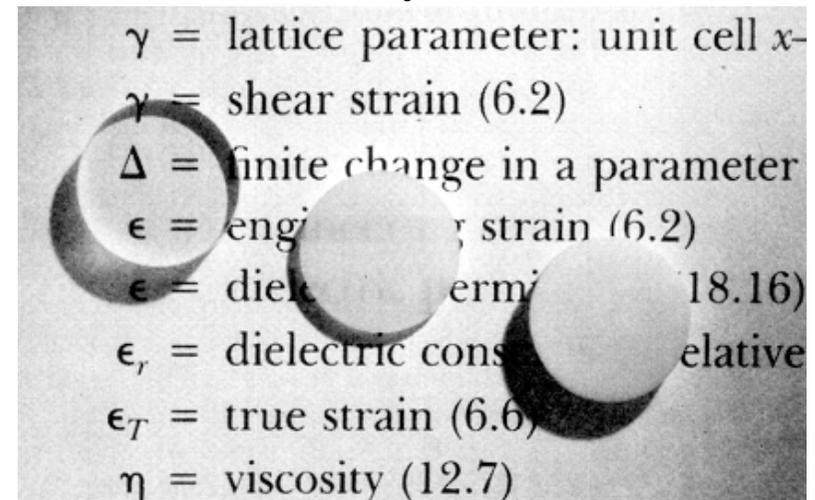
3- Défauts dans les solides cristallins

- a) Introduction
- b) Défauts ponctuels
- c) Défauts linéaires : dislocations
- d) Défauts bidimensionnels
- e) Défauts en volume

3-a Introduction

- La structure cristalline parfaite n'existe jamais. Les cristaux réels comportent des défauts dont la présence permet de modifier et d'améliorer certaines propriétés des matériaux.
- Cristal réel = cristal parfait + défauts
 - 0 dimension : ponctuels
 - 1 dimension : dislocation
 - 2 dimensions : défauts de surface
 - 3 dimensions : précipités, pores, fissures...
- Tailles des défauts : du nm au mm
- La présence de défauts détermine de nombreuses propriétés mécaniques (résistance, dureté, fragilité...) et physiques (conductivité, couleur...)

Source : W.D. Callister, Science et génie des matériaux, Dunod, 2003



A gauche : Oxyde d'aluminium
monocristallin (transparent)

Au centre : Oxyde d'aluminium
polycristallin (translucide)

A droite : Oxyde d'aluminium
polycristallin, 5% de porosités (opaque)

3-b Défauts ponctuels

1. Lacune (site vacant sur le réseau, absence d'un atome).
Nombre dépend de la température. La migration des lacunes favorise la **diffusion** des atomes

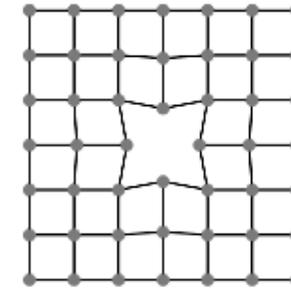
A l'équilibre : $N_{\text{Lacune}} = N_{\text{site}} \exp(-Q_v / kT)$.

Pour la plupart des métaux, à $T \sim T_f$, $N_L/N_s \sim 10^{-4}$ soit 1 site vide pour 10 000 occupés. A $T \sim T_a$, $N_L/N_s \sim 10^{-15}$

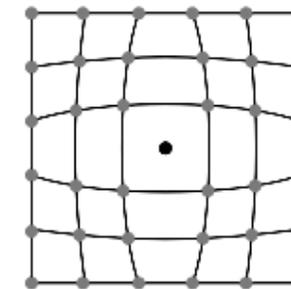
Exemple : pour le Cu à 1000°C : $8 \cdot 10^{28}$ atomes par m^3 et $2,2 \cdot 10^{25}$ lacunes par m^3

2. Atome étranger en insertion : atome de petite taille (hydrogène, carbone, azote, bore...) inséré dans le réseau. Insertion dans les sites tétraédriques et octaédriques (*cf. solution solide*)
3. Atome en substitution (*cf. solution solide*)

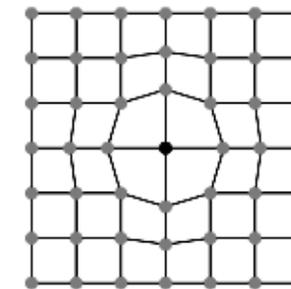
Source : P. Chomel, TI, BM 5 012



Lacune



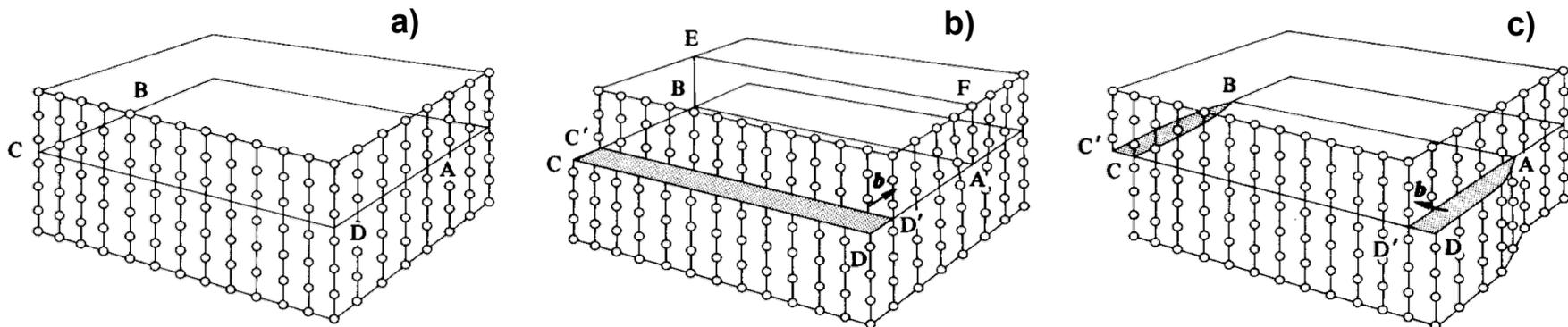
Atome interstitiel



Atome substitutionnel

3-b Défauts linéaires : dislocations

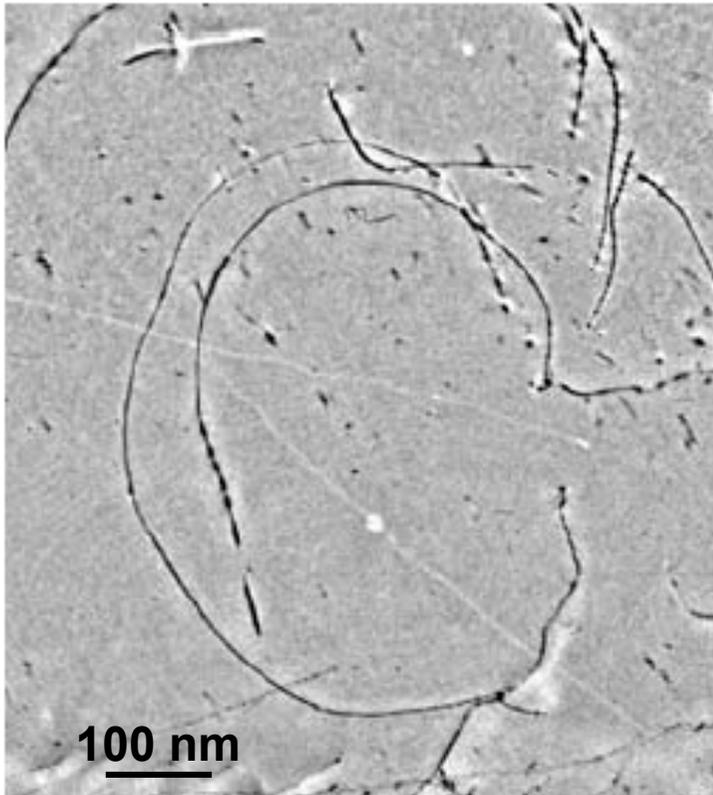
- Distorsion locale d'un réseau cristallin parfait ; à l'origine de tous les processus liés à la déformation plastique
- Existence postulée dès 1934 (Orowan, Polanyi, Taylor, Burgers). Observation dans les années 1950 (essor de la microscopie électronique)
- Dislocation coin (*edge dislocation*) : demi-plan supplémentaire dans le réseau cristallin
- Dislocation vis (*screw dislocation*) : rampe hélicoïdale autour de la ligne de dislocation
- Densité de dislocation : longueur de la ligne de dislocation / volume total
 - 10^6 cm/cm³ métal recuit ; 10^{12} cm/cm³ métal écroui



Réseau cristallin parfait (a), avec dislocation coin (b), avec dislocation vis (c)

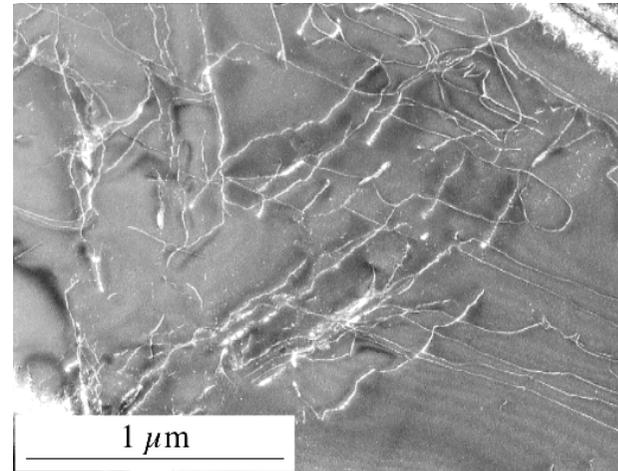
Source : D'après P. Rivard, Université de Sherbrooke, Canada

3-b Défauts linéaires : dislocations



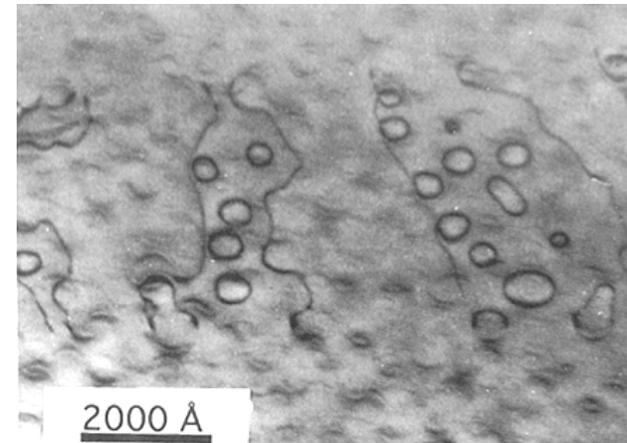
Dislocations dans un alliage Ti-Al

Source : J. Malaplate, CEMES-CNRS, Toulouse



*Dislocations
dans un
alliage de Ti*

*Source : Centre des
Matériaux, Mines Paris*

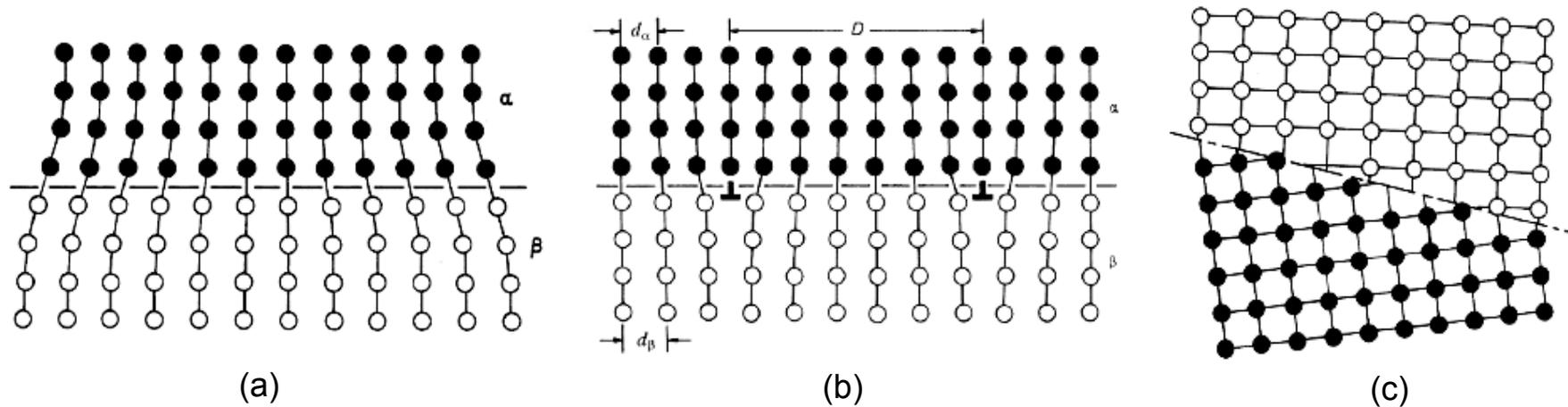


Boucles de dislocations dans un alliage Ni-Cr-Co

Source : A. Guimier, J.L. Strudel, Conférence ASM, 1970

3-c Défauts bidimensionnels

- Surfaces libres (extérieures)
 - Séparent le solide du gaz. On leur associe une « énergie de surface » qui dépend de l'orientation cristallographique. Gouverne la réactivité de la surface
 - Plans denses : plus basses énergies
- Interfaces, interphases : structure qui dépend de la structure et de la cristallographie des phases

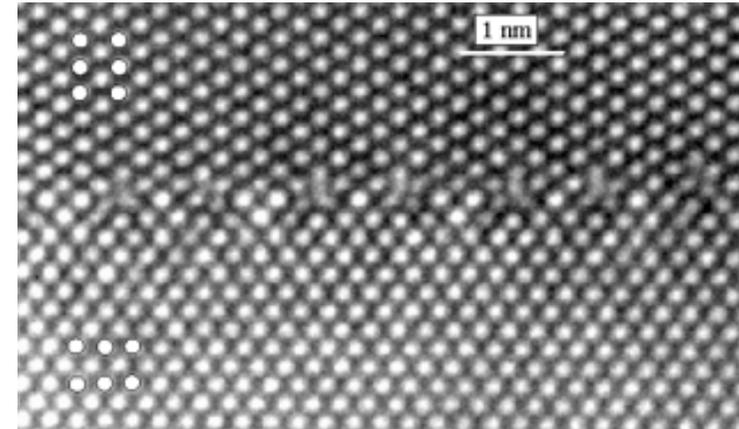


Interfaces (a) cohérente (distorsions élastiques), (b) semi-cohérente (dislocations), (c) incohérente (énergie élevée, forte perturbation du voisinage des atomes)

Source : D.A. Porter et K.E. Easterling, *Phase transformations in metals and alloys*, Chapman & Hall, London, 1992

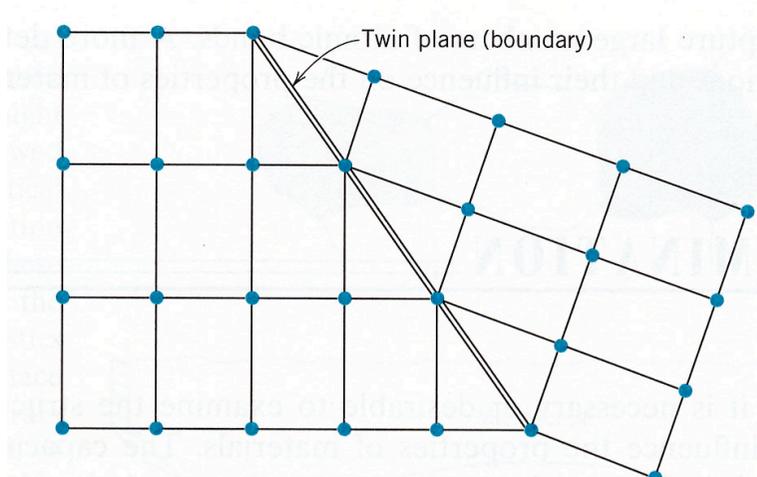
3-c Défauts bidimensionnels

- Joints de grains : interface entre les grains
 - Séparent des régions d'orientation cristallographiques différentes
 - Plus ou moins cohérents (faible, fortes désorientations)



Joint de grain dans l'or

*Source : J.-M. Pénisson, F. Lançon (CEA),
U. Dahmen (NCEM, Lawrence Berkeley National Laboratory, USA)*



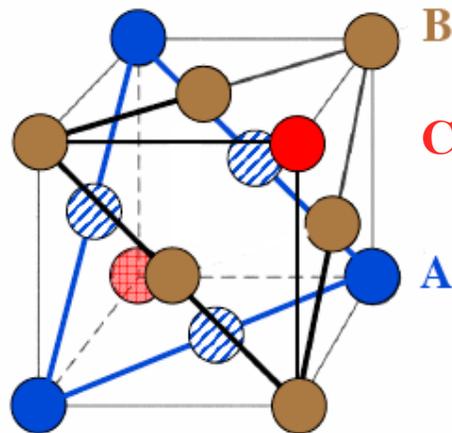
Représentation schématique d'un joint de macle

Source : W.D. Callister, Science et génie des matériaux, Dunod, 2003

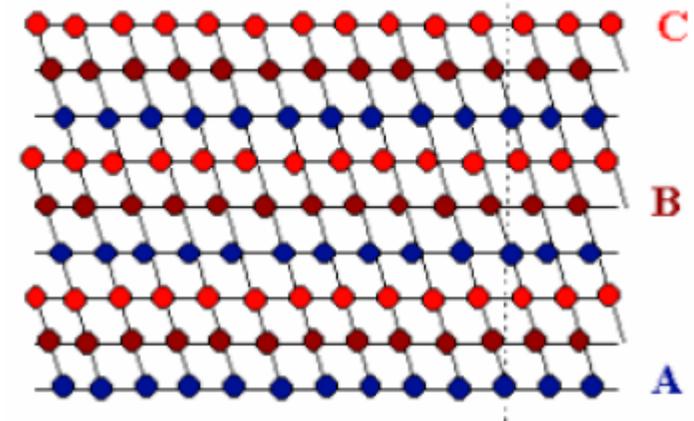
- Macle
 - Joints de macle : symétrie par rapport au plan de joint, avec coïncidence parfaite dans ce plan
 - Macles de déformation
 - Macles de cristallisation

3-c Défauts bidimensionnels

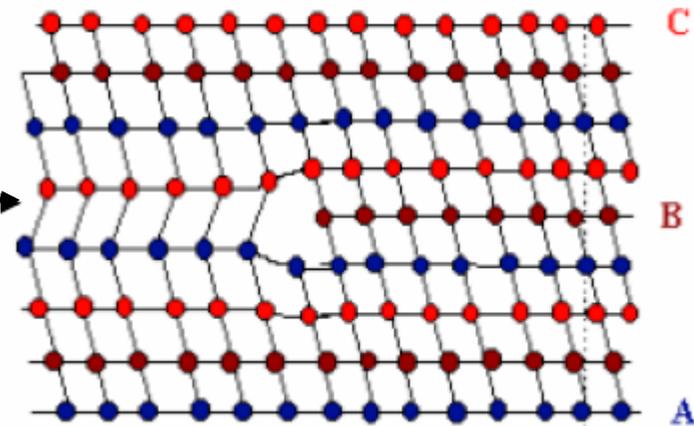
- Fautes d'empilement : perturbations de l'empilement des plans atomiques



Structure CFC :
empilement de type
ABCABCABC.

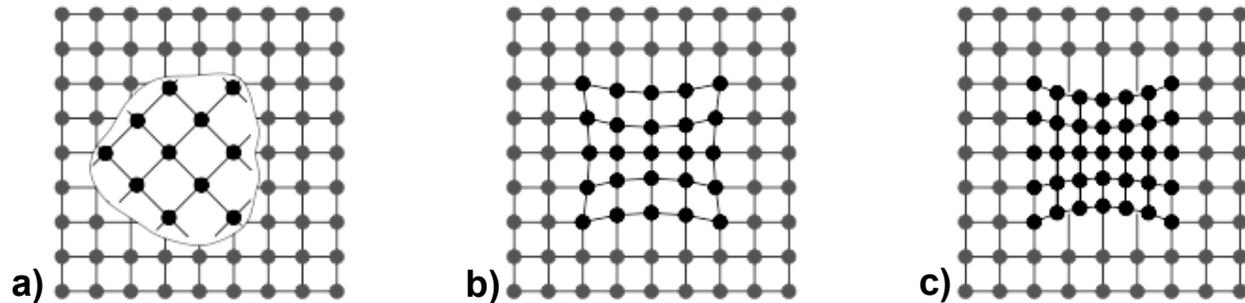


Avec faute d'empilement :
ABCACABC



3-d Défauts tridimensionnels (en volume)

- Pores
- Fissures
- Précipités :
 - incohérents (a),
 - cohérents (b),
 - semi-cohérents (c).
- Inclusions (dues au procédés d'élaboration)
- Autres phases



Représentations schématiques de précipités dans les solides cristallins

Source : B. Thomas, J.H. Schmitt, TI, M 4 340

Précipités de forme cubique dans un superalliage base Nickel mono-cristallin

Source : J.E. Masse, Arts et Métiers ParisTech

