

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Centre universitaire de Tissemsilt

Institut des sciences et technologies

Département des sciences de la matière

Polycopie de Cours
Physique de la matière condensée I

Préparé par : Dr L.BOUMIA

Préface	4
CHAPITRE 1 LES MATÉRIAUX.....	5
1.1 LES MATÉRIAUX	5
1.1.1 Comment définir un matériau ?.....	5
1.1.2 Les trois classes de matériaux.....	5
1.1.3 Propriétés des matériaux.....	7
CHAPITRE 2 ATOME, MOLÉCULE, ET LIAISON CHIMIQUE	7
2.1 OBJECTIFS.....	7
2.2 STRUCTURE DE L'ATOME.....	7
2.3 LA LIAISON	9
2.3.1 Généralités.....	9
2.3.2 Liaison ionique	10
2.3.3 Liaison covalente.....	11
2.3.4 Liaison métallique	12
2.4 FORCES DE COHÉSION INTERNE.....	12
2.4.1 Attraction et répulsion	12
CHAPITRE 3 STRUCTURE ET ORGANISATION DES SOLIDES	13
3.1 ÉTATS PHYSIQUES DES MATÉRIAUX	13
3.2 DESCRIPTION DE L'ÉTAT CRISTALLIN.....	14
3.2.1 Structure cristalline.....	14
3.2.2 Notation des plans réticulaires par les indices de Miller	15
3.2.3 Notation des directions	19
3.4 MISE EN ÉVIDENCE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE.....	20
3.4.1 Principes de détermination des structures.....	20
3.4.2 Diffraction des rayons X.....	20
CHAPITRE 4 « STRUCTURE DES PRINCIPAUX MATÉRIAUX ».....	25
4.1 STRUCTURE COMPACTE DES MÉTAUX.....	25
4.2 Sites interstitiels.....	26
4.3 ORGANISATION DES CRISTAUX IONIQUES	26
4.3.1 Facteurs influençant la structure des solides ioniques	26
4.3.2 Cristaux constitués d'ions de charge égale en valeur absolue	27
4.4 STRUCTURE DES SOLIDES À LIAISONS COVALENTES ET COVALENTES POLAIRES	28
4.4.1 Édification (construction) des structures polymères.....	28
CHAPITRE 5 : PRINCIPAUX MATÉRIAUX ORGANIQUES ET CÉRAMIQUES	29
5.1 LES POLYMÈRES ORGANIQUES	29

5.1.2 Configuration spatiale des polymères cristallins et structure de la maille.....	30
5.2 QUELQUES GRANDES CLASSES DE CÉRAMIQUES	30
5.2.1 Classification et caractéristiques générales.....	30
5.2.2 Silicates.....	31
5.2.3 Verres minéraux et vitrocéramiques	31
5.2.4 Béton de ciment	32
CHAPITRE 6 : COMPORTEMENT ÉLASTIQUE DU SOLIDE.....	33
6.1 DÉFORMATION ÉLASTIQUE DES SOLIDES	33
6.2.1 Contraction latérale et coefficient de Poisson.....	33
6.2.2 Cisaillement simple	35
6.2.3 Compression uniforme (hydrostatique)	35
6.2.4 Relation entre les différents modules élastiques.....	35
6.3 THERMODYNAMIQUE ET ORIGINE ATOMIQUE DE L'ÉLASTICITÉ.....	36
6.3.1 Thermodynamique de l'extension uniaxiale isotherme	36
6.3.2 Relation entre les grandeurs thermodynamiques et les phénomènes se déroulant à l'échelle atomique durant la déformation.....	38
CHAPITRE 7 DÉFAUTS DE LA STRUCTURE CRISTALLINE	41
7.1 DÉFAUTS PONCTUELS	41
7.1.1 Lacunes et atomes étrangers	41
7.1.2 Concentration des défauts ponctuels	42
7.2.2 Défauts ponctuels dans les solides ioniques et dans les polymères organiques.....	43
7.2 DÉFAUTS LINÉAIRES OU DISLOCATIONS	43
7.2.1 Géométrie des dislocations	43
7.2.2 Densité des dislocations.....	44
7.3 DÉFAUTS BIDIMENSIONNELS	45
7.3.1 Joints de grains	45
CHAPITRE 8 ALLIAGES ET DIAGRAMMES DE PHASES	46
8.1 GÉNÉRALITÉS	46
8.1.1 Alliages.....	46
8.1.2 Les phases et leurs constituants	46
8.1.3 Solutions solides	46
8.1.4 Interfaces entre phases	47
8.2 SYSTÈMES À UN CONSTITUANT	47
8.2.1 Diagramme de phases d'une substance pure cristallisable	47
8.3 ÉQUILIBRE DE PHASES DANS LES SYSTÈMES BINAIRES	49
8.3.1 Miscibilité de deux constituants	49

CHAPITRE 9 TRANSFORMATIONS DE PHASES	51
9.1 DIFFUSION	51
9.1.1 Mécanisme de déplacement des atomes	51
9.1.2 Coefficient de diffusion - Lois de Fick.....	53
9.2 TRANSFORMATIONS DE PHASES	55
9.2.1 Généralités.....	55
9.2.2 Germination d'une phase nouvelle	56

Préface

Ce polycopié de cours concerne la physique de la matière condensée, il est destiné aux étudiants de 1^{er} année Master « **Nanostructures semi-conductrices** »

Il est subdivisé en 9 chapitres suivants :

CHAPITRE 1 : LES MATÉRIAUX

CHAPITRE 2 : ATOME, MOLÉCULE, ET LIAISON CHIMIQUE

CHAPITRE 3 : STRUCTURE ET ORGANISATION DES SOLIDES

CHAPITRE 4 : STRUCTURE DES PRINCIPAUX MATÉRIAUX

CHAPITRE 5 : PRINCIPAUX MATÉRIAUX ORGANIQUES ET CÉRAMIQUES

CHAPITRE 6 : COMPORTEMENT ÉLASTIQUE DU SOLIDE

CHAPITRE 7 : DÉFAUTS DE LA STRUCTURE CRISTALLINE

CHAPITRE 8 : ALLIAGES ET DIAGRAMMES DE PHASES

CHAPITRE 9 : TRANSFORMATIONS DE PHASES.

On a utilisé dans la préparation de ce polycopié la documentation suivante :

1. Les cours de Pr A. Belayachi, Matériaux Semiconducteurs, université de Mohammed V, faculté des sciences Rabat.
2. Hung T.Dieb, Physique de la matière condensée, cours exercices et problèmes corrigés, DUNOD
3. Charles Kittel, physique de l'état solide, 7eme édition, DUNOD
4. Jean P Mercier, Gérald Zambelli, Wilferied Kurz, Introduction à la science des matériaux, PRESSES POLYTECHNIQUES ET UNIVERSITAIRE ROMANDES.
5. Nadine Millot, Jean-Claude Nièpe, Cristallographie géométrique cours et exercices corrigés, Lavoisier
6. P. Fleurat-Lessard, Le solide réel, Chimie du Solide Agrégation de Chimie 2010/2011

CHAPITRE 1 LES MATÉRIAUX

1.1 LES MATÉRIAUX

1.1.1 Comment définir un matériau ?

La matière dont est formé le monde qui nous entoure est composée de particules discrètes, ayant une taille submicroscopique, dont les lois de comportement sont décrites par les théories atomiques. Les états d'organisation de la matière sont très variés depuis le désordre complet des atomes ou des molécules d'un gaz sous faible pression jusqu'à l'ordre quasi parfait des atomes dans un monocristal. Dans cet ouvrage introductif nous définissons les matériaux comme les solides utilisés par l'homme pour la fabrication d'objets qui constituent le support de son cadre de vie.

En effet, aucun objet ne peut être réalisé sans matériaux. Tous les secteurs de l'activité humaine dépendent des matériaux, de la fabrication d'un circuit intégré à l'édification d'un barrage hydroélectrique. Ils apparaissent dans notre corps pour renforcer ou se substituer à nos biomatériaux endommagés. Les matériaux sont aussi indispensables à notre société que la nourriture, l'énergie et l'information. On a trop souvent tendance à oublier leur rôle essentiel.

La définition reprise dans cet ouvrage introductif est limitée aux matériaux solides. Elle exclut volontairement les liquides et les gaz, de même que les matières énergétiques.

1.1.2 Les trois classes de matériaux

Les matériaux sont classés suivant différents critères comme par exemple leur composition, leur structure ou leurs propriétés. Dans cet ouvrage, nous faisons la distinction entre trois grands groupes de matériaux (fig. 1.1). Cette classification est basée sur la nature des liaisons et sur les structures atomiques:

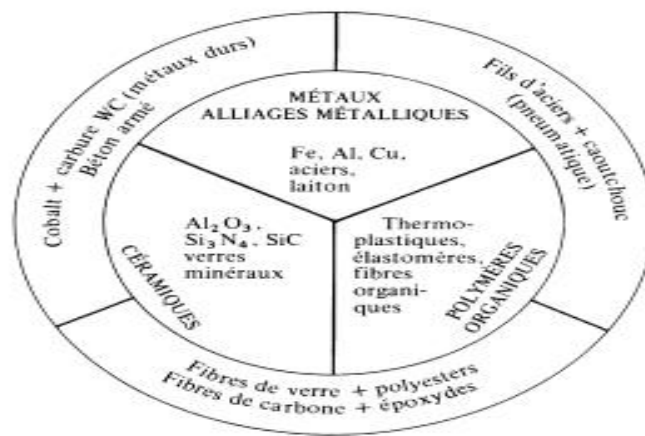


FIG. 1.1 Les trois classes de matériaux: métaux, céramiques et polymères organiques avec quelques possibilités de combinaison pour former des matériaux composites.

- les métaux et leurs alliages (liaisons métalliques);
- les polymères organiques (liaisons covalentes et liaisons secondaires);
- les céramiques (liaisons ioniques et liaisons covalentes).

Cette classification peut être examinée à l'aide du Tableau périodique des Éléments (Tableau de Mendeleïev, fig. 1.2).

La majeure partie des éléments (à gauche et au centre du tableau de Mendeleïev) sont des métaux (environ 70). La partie de droite du Tableau Périodique est occupée par les non-métaux, comme l'oxygène. Dans le domaine intermédiaire entre les métaux et les non-métaux, on trouve un certain nombre d'éléments comme le carbone et le silicium (semiconducteur) qui échappent à cette classification simple.

A température ambiante, la plupart des métaux sont des solides atomiques. Les métaux les plus utilisés sont le fer, l'aluminium et le cuivre. Les alliages métalliques sont, en général, les combinaisons de deux ou de plusieurs métaux comme dans le cas des laitons (alliages de cuivre et de zinc), mais ils peuvent également contenir des éléments non métalliques. Parmi ce type d'alliage on trouve, par exemple, la plupart des aciers (alliages fer-carbone).

Les métaux et leurs alliages sont ordinairement très bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité et opaques à la lumière visible qu'ils réfléchissent. Ils sont le plus souvent durs, rigides et déformables plastiquement (chap. 10). Un nombre important de métaux possèdent une température de fusion (T_m) élevée.

Les polymères organiques sont des matériaux composés de molécules formant en général de longues chaînes d'atomes de carbone sur lesquels sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou le chlore, ou des groupements d'atomes comme le radical méthyle ($-\text{CH}_3$). D'autres éléments comme le soufre, l'azote, le silicium, etc., peuvent également intervenir dans la composition de la chaîne.

1	H 1,01																	2	He 4,003													
2	Li 6,94	Be 9,01											B 10,81	C 12,01	N 14,01	O 16,00	F 19,00	Ne 20,18														
3	Na 23,00	Mg 24,31											Al 26,98	Si 28,09	P 30,97	S 32,06	Cl 35,45	Ar 39,95														
4	K 39,10	Ca 40,08	<i>Sc</i> 44,96	<i>Ti</i> 47,90	V 50,94	Cr 52,00	Mn 54,94	Fe 55,85	Co 58,93	Ni 58,71	Cu 63,54	Zn 65,37	Ga 69,72	Ge 72,59	As 74,92	Se 78,96	Br 79,91	Kr 83,80														
5	Rb 85,47	Sr 87,62	<i>Y</i> 88,91	Zr 91,22	Nb 92,91	Mo 95,94	Tc (99)	Ru 101,1	Rh 102,9	Pd 106,4	Ag 107,9	Cd 112,4	In 114,8	Sn 118,7	Sb 121,8	Te 126,6	I 126,9	Xe 131,3														
6	Cs 132,9	Ba 137,3	La 138,9	Hf 178,5	Ta 180,9	W 183,8	Re 186,2	Os 190,2	Ir 192,2	Pt 195,1	Au 197,0	Hg 200,6	Tl 204,4	Pb 207,2	Bi 209,0	<i>Po</i> (209)	At (210)	Rn (222)														
7	Fr (223)	Ra (226)	Ac (227)																													
6																			Ce 140,1	Pr 140,9	Nd 144,2	Pm (147)	Sm 150,4	Eu 152,0	Gd 157,3	Tb 158,9	Dy 162,5	Ho 164,9	Er 167,3	Tm 168,9	Yb 173,0	Lu 175,0
7																			Th 232,0	Pa (231)	U 238,0	Np (237)	Pu (242)	Am (243)	Cm (247)	Bk (249)	Cf (251)	Es (254)	Fm (253)	Md (256)	No (254)	Lw (256)

FIG. 1.2 Tableau périodique des éléments avec indication de la masse atomique (tableau de Mendeleïev). Les métaux sont indiqués en caractère romain gras et les non-métaux en caractère romain maigre. Il existe un certain nombre d'éléments comme le bore, le silicium, ... qui possèdent un comportement intermédiaire. Ces éléments sont notés en italique maigre.

Les polymères organiques les plus connus sont le poly(chlorure de vinyle) (PVC), le polyéthylène (PE) et le polystyrène (PS). L'annexe 18.3 donne les principales abréviations des polymères organiques. Ils sont souvent connus par leur «marque de fabrique»: poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA ou «Plexiglas»), polyamides (PA ou «Nylons»), poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE ou «Téflon»). Les polymères organiques (verres organiques, caoutchoucs, ...) ont des propriétés physiques très diversifiées. Ils sont presque toujours des isolants électriques et thermiques. Ils sont légers et très faciles à mettre en forme. Contrairement aux métaux, les polymères, la plupart du temps, ne supportent pas des températures supérieures à 200 °C.

Les céramiques sont des matériaux inorganiques qui, en règle générale, résultent de la combinaison d'un nombre limité d'éléments métalliques (Mg, Al, Ti, ...) avec des éléments non métalliques dont le plus courant est l'oxygène. Originellement, le terme céramique était réservé aux oxydes (silice SiO_2 , alumine Al_2O_3 , ...). On élargit cette classification en y incluant d'autres combinaisons d'atomes comme le carbure de tungstène (WC) ou le nitrure de silicium (Si_3N_4).

Les trois types de matériaux peuvent être combinés pour former des matériaux composites (fig. 1.1). Un matériau composite est constitué de deux ou de plusieurs matériaux différents qui combinent de manière synergique leurs propriétés spécifiques. C'est le cas des résines époxydes (polymère) renforcées par les fibres de verre qui forment un composite léger et à haute résistance mécanique. Le béton, agglomérat de ciment et de gravier, représente un autre exemple de matériau composite.

1.1.3 Propriétés des matériaux

Un matériau possède un ensemble de propriétés qui détermine son comportement. On caractérise une propriété d'un matériau en analysant la réaction du matériau à une sollicitation extérieure. On détermine en général une propriété à l'aide d'un essai normalisé. Selon le type de sollicitations extérieures, on distingue trois catégories de propriétés:

- Les propriétés mécaniques qui reflètent le comportement des matériaux déformés par un ensemble de forces.
- Les propriétés physiques qui mesurent le comportement des matériaux soumis à l'action de la température, des champs électriques ou magnétiques ou de la lumière.
- Les propriétés chimiques qui caractérisent le comportement des matériaux dans un environnement réactif.

CHAPITRE 2 ATOME, MOLÉCULE, ET LIAISON CHIMIQUE

2.1 OBJECTIFS

- Décrire l'atome.
- Comprendre l'origine des forces interatomiques responsables de la formation des liaisons.
- Décrire succinctement les trois principales liaisons fortes et les liaisons secondaires.
- Définir la molécule.
- Calculer la force de cohésion interne.

Dans ce chapitre, nous présentons les éléments de construction des matériaux:

Les atomes et les molécules. Les atomes sont formés de particules élémentaires submicroscopiques (nucléons et électrons). Parmi celles-ci, ce sont surtout les électrons périphériques qui jouent un rôle important pour l'étude des propriétés des matériaux.

Les interactions entre les électrons périphériques sont à l'origine des forces de liaisons interatomiques et intermoléculaires qui conduisent à la formation d'un état condensé rigide appelé solide.

2.2 STRUCTURE DE L'ATOME

L'atome est construit au départ d'un ensemble de particules élémentaires ayant des charges électriques différentes. Il est constitué d'un noyau composé de protons et de neutrons, entouré par des électrons. Le nombre d'électrons dans l'atome neutre définit le nombre atomique Z , c'est-à-dire le nombre de charge positive (protons) du noyau atomique. L'atome a une charge globale nulle car le nombre d'électrons (négatifs) correspond au nombre de protons (chargés positivement). Les nucléons (protons et neutrons) ont pratiquement la même masse. Celle-ci est utilisée comme unité de masse atomique: $m_n = 1,66 \cdot 10^{-24}$ g. Comme cette grandeur est excessivement petite, on utilise comme unité de masse atomique, la mole qui contient un nombre de particules élémentaires (neutrons, protons, atomes, molécules) égal à $6,02 \cdot 10^{23}$ (nombre d'Avogadro, N_A), c'est-à-dire autant

de particules qu'il y a d'atomes dans 12 g de l'isotope ^{12}C du carbone. Une mole de nucléons a une masse égale à 1 gramme. Les atomes d'un élément donné ont le même nombre atomique Z , alors que leur masse peut varier suivant le nombre de neutrons présents dans le noyau (isotopes).

La masse m_e de l'électron est bien plus faible que celle d'un nucléon m_n ($m_e/m_n = 1/1800$). L'électron est donc essentiellement une particule chargée sans influence sur la masse de l'atome. La charge électrique d'un électron et d'un proton est égale à $1,6 \cdot 10^{-19}$ C, alors que les neutrons ont une charge nulle.

En 1924, de Broglie a suggéré d'associer une onde à toute particule en mouvement. La dualité particule-onde fut proposée initialement pour concilier la théorie ondulatoire et la théorie corpusculaire de la lumière. Selon le principe de Broglie, il faut associer à toute particule en mouvement une onde dont la longueur λ est donnée par la relation:

$$\lambda = h/mv \quad (2.1)$$

Dans cette expression m et v sont respectivement la masse et la vitesse de la particule et h la constante universelle de Planck ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J s).

Dans la théorie quantique, le comportement de l'électron est entièrement décrit par la fonction d'onde

ψ qui lui est associée. À l'aide de celle-ci, il est possible de déterminer la probabilité dp de trouver l'électron dans un élément de volume dV :

$$dp = \psi^2 dV \quad (2.2)$$

où ψ^2 ($\psi^* \psi$ lorsque la fonction d'onde est complexe) représente une densité de probabilité. Dans la théorie quantique, le comportement d'une particule élémentaire comme l'électron est entièrement décrit par sa fonction d'onde.

Dans la théorie quantique ou ondulatoire, il n'est pas possible de connaître avec certitude la position de l'électron dans l'atome. L'électron n'occupe donc pas, comme dans l'ancienne théorie de Bohr-Sommerfeld, une orbite déterminée mais il reste la plupart du temps confiné dans une portion déterminée de l'espace appelée orbitale.

Chaque atome possède un certain nombre d'orbitales électroniques qui sont caractérisées par des valeurs définies de l'énergie. À 0 K et en dehors de toute excitation externe, seules les orbitales d'énergie les plus basses sont occupées par des électrons. Une orbitale déterminée de l'atome est entièrement caractérisée par les valeurs de trois nombres quantiques n , l et m_l .

Le nombre quantique principal n fixe la taille de l'orbitale. Il peut prendre toutes les valeurs entières et positives à l'exception de zéro: $n = 1, 2, 3, \dots$ L'état d'énergie le plus bas est associé à la valeur $n = 1$. Ces niveaux d'énergie sont souvent désignés par les lettres K, L, M, N, ... qui correspondent respectivement à $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

Le nombre quantique angulaire l détermine la forme de l'orbitale. Il est associé au moment cinétique de l'électron sur son orbite. Ce nombre est lié à la valeur de n . Il ne peut prendre que des valeurs comprises entre $l = 0$ et $l = n - 1$. On désigne les sous-niveaux énergétiques correspondant à chaque valeur du nombre quantique angulaire $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ par une lettre s, p, d, f, ... Cette lettre est placée après le nombre quantique principal n . Le niveau d'énergie 2p correspond donc au nombre quantique $n = 2$ et $l = 1$. En l'absence de champ magnétique ou électrique, autre que celui créé par le noyau, toutes les orbitales ayant la même valeur de n et de l ont la même énergie.

Le troisième nombre quantique est **le nombre quantique magnétique** m_l qui fixe l'orientation de l'orbitale dans l'espace. Le nombre quantique magnétique peut prendre les valeurs entières depuis $-l$ jusqu'à $+l$. La valeur de m_l fixe le nombre d'orbitales équivalentes de chacun des sous-niveaux énergétiques s, p, d, f, ... Ainsi,

pour le sous-niveau s, $l = 0$ et $m_l = 0$, il n'existe qu'une seule orbitale sur ce sous-niveau énergétique. Dans le cas du sous-niveau p, $l = 1$ et $m_l = -1, 0$ et 1 , il y a donc trois orbitales distinctes p_x, p_y, p_z correspondant à ce sous-niveau.

Les trois premiers nombres quantiques n, l , et m_l caractérisent respectivement la dimension, la forme et l'orientation de l'orbitale. Il reste à introduire le *quatrième nombre quantique* m_s lié au spin de l'électron. Dans la théorie classique, celui-ci correspond à la rotation de l'électron sur lui-même, ce qui engendre également un champ magnétique. Le nombre quantique m_s prend deux valeurs déterminées $+1/2$ et $-1/2$ qui sont associées au moment cinétique de spin de l'électron.

On dispose les électrons dans l'atome en commençant par les niveaux énergétiques les plus bas (fig. 2.3). Ainsi, dans l'atome d'hydrogène, il y a un électron dans l'orbitale $1s$, ce qui se note $1s^1$ (tab. 2.4). L'hélium a deux électrons dans la même orbitale $1s$, d'où la notation $1s^2$. Ces deux électrons doivent avoir leurs spins antiparallèles pour respecter la règle de Pauli qui précise que deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques. La couche électronique qui correspond au nombre quantique principal $n = 1$ est donc complète. Cette structure électronique confère une grande stabilité à l'atome d'hélium qui se comporte comme un gaz monoatomique et ne possède pratiquement pas de réactivité chimique.

2.3 LA LIAISON

2.3.1 Généralités

La formation d'ensembles polyatomiques stables appelés molécules implique que les atomes soient capables de s'unir pour former des agrégats dont l'énergie est plus faible que celle des atomes séparés. La liaison chimique est un concept indispensable pour expliquer la cohésion de la matière et elle a une influence primordiale sur les propriétés des matériaux.

Les théories anciennes font la distinction entre plusieurs types de liaisons. De même, elles établissent une distinction entre liaisons chimiques fortes (plus de 40 kJ mol^{-1}) et liaisons faibles ou secondaires (4 à 40 kJ mol^{-1}). Toutes ces distinctions sont aujourd'hui dépassées car la mécanique ondulatoire conduit à une vue unitaire de la liaison chimique.

Il reste cependant commode, pour des raisons didactiques surtout, de continuer à faire la distinction entre liaisons ionique, covalente, métallique et secondaire. Il ne faut cependant jamais perdre de vue que ces modèles constituent des cas limites et que la réalité physique plus complexe est intermédiaire entre ceux-ci.

Les électrons qui interviennent dans la liaison chimique appartiennent en général à la couche électronique externe de l'atome, qui est plus faiblement liée au noyau; ces électrons sont connus sous le nom d'électrons de valence. Les forces de liaison, qui sont essentiellement de nature électrostatique, résultent d'une redistribution plus ou moins importante des électrons de valence autour des noyaux atomiques impliqués dans la liaison.

TABLEAU 2.4 Classement des premiers éléments du tableau périodique en fonction du remplissage de leurs couches électroniques.

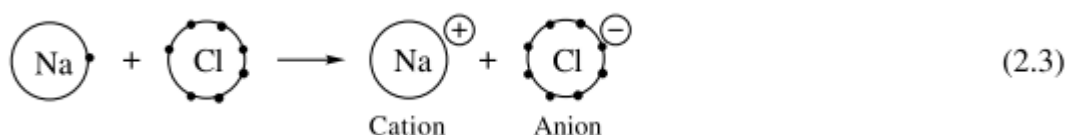
Éléments	Z	1s	2s	2p			3s
H	1	↑					
He	2	↑↓					
Li	3	↑↓	↑				
Be	4	↑↓	↑↓				
B	5	↑↓	↑↓	↑			
C	6	↑↓	↑↓	↑	↑		
N	7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	
O	8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	
F	9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	
Ne	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	
Na	11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑

2.3.2 Liaison ionique

La structure électronique la plus stable est celle des gaz rares qui possèdent en général huit électrons périphériques, à l'exception de l'hélium qui n'en comporte que deux (tab. 2.4); pratiquement les gaz rares sont chimiquement inertes. De manière générale, lors de la formation d'une liaison chimique, les atomes ont tendance à se doter d'une couche électronique externe similaire à celle des gaz rares soit en partageant des électrons soit en perdant ou en gagnant des électrons.

Ainsi, lorsqu'on associe des atomes ayant une faible énergie d'ionisation (électropositifs) comme les métaux alcalins (Li, Na, K...) et des éléments ayant une grande électroaffinité (électronégatifs) comme les halogènes (F, Cl, Br...) (tab. 2.5), on observe que les premiers ont tendance à perdre un électron et à former un ion positif, tandis que les seconds sont prédisposés à gagner un électron afin de compléter leur couche électronique extérieure et de former un ion négatif.

La liaison ionique résulte de l'association d'ions positifs et d'ions négatifs. Ainsi, lors de la réaction d'un métal alcalin avec un halogène, on observe le transfert d'un électron du métal alcalin vers l'halogène qui entraîne la formation d'un cation et d'un anion:



Lors de la formation de composés chimiques à liaison ionique, il se produit un échange d'un certain nombre d'électrons entre les différents éléments qui conduit à un ensemble électriquement neutre. Le nombre d'électrons échangés est directement lié au concept de valence.

Pour définir avec précision la notion de valence dans le cas de composés ioniques, il est indispensable d'introduire d'abord la notion de nombre d'oxydation. Ce concept important sera par ailleurs également utilisé à la section 16.3 où nous analyserons les phénomènes de corrosion. Le nombre d'oxydation d'un ion est égal au nombre d'électrons gagnés ou perdus lors de la formation du composé ionique. Le nombre d'oxydation d'un atome est égal à la charge de cet atome (avec son signe). Un atome qui cède un ou plusieurs électrons est oxydé. Celui qui en accepte est réduit.

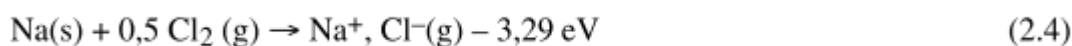
Prenons comme exemple la formation du chlorure de sodium NaCl. En perdant un électron, l'atome de sodium acquiert la configuration électronique du néon et forme un ion positif Na⁺. Le chlore, en gagnant un électron, devient un ion négatif Cl⁻ et prend la configuration électronique de l'argon. Ces deux processus

s'effectuent simultanément. Par l'échange d'un électron, les deux ions Na^+ et Cl^- se retrouvent liés par une force de liaison électrostatique. Dans ce processus, l'atome de sodium qui cède un électron est oxydé et l'atome de chlore est réduit. Le nombre d'oxydation du sodium qui a perdu un électron est égal à +1 et celui du chlore qui en a gagné un vaut -1.

La valence des éléments est une notion très importante car c'est elle qui détermine la composition chimique des substances. Dans le cas de composés ioniques, la valence (électrovalence) des différents éléments dépend du nombre d'électrons à échanger pour former des ensembles d'atomes électriquement neutres. Dans le cas de substances ioniques, la valence d'un élément est identique à *son nombre d'oxydation*.

Ainsi, dans le chlorure de sodium, la valence du sodium est égale à +1 et celle du chlore à -1. Dans le CaCl_2 , l'atome de calcium perd deux électrons et sa valence est égale à +2. Nous reviendrons sur la notion de la valence ultérieurement (§ 2.3.4) lors de l'étude la liaison covalente.

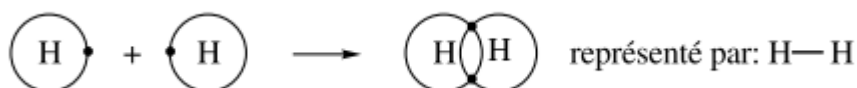
Pour former *une liaison stable*, il faut minimiser l'énergie du système, c'est-à-dire que la réaction doit se faire avec un transfert d'énergie vers l'extérieur. En examinant le bilan énergétique (cycle de Haber-Born) de la réaction entre le sodium à l'état solide $\text{Na}(s)$ et le chlore gazeux $\text{Cl}_2(g)$, on montre que la formation d'une molécule de NaCl gazeuse est un processus exothermique:



2.3.3 Liaison covalente

La liaison covalente résulte de la mise en commun d'une ou de plusieurs paires d'électrons par deux atomes dont la couche électronique externe est incomplète. Cette paire devient commune aux deux atomes qui complètent ainsi leur couche électronique externe qui acquiert la configuration des gaz rares.

Dans le cas de la liaison covalente simple, les deux atomes mettent une paire d'électrons en commun. Ainsi, la molécule d'hydrogène H_2 est construite à partir de deux atomes d'hydrogène H:



La valence en liaison covalente est égale au nombre d'électrons qu'un atome partage avec un ou plusieurs autres éléments. Ainsi, l'atome d'hydrogène qui partage un électron avec un autre atome d'hydrogène (2.6) ou avec un atome de carbone (2.7) est monovalent. Dans le méthane (2.7) qui met quatre électrons en commun avec quatre atomes d'hydrogène, le carbone est tétravalent de même que dans l'éthane.

Reprenons l'exemple de la formation de la molécule d'hydrogène H_2 à partir de deux atomes d'hydrogène. Chaque atome d'hydrogène possède seulement une orbitale (1s) stable qui est occupée par un électron et susceptible de conduire à la formation d'une liaison covalente. Lorsque les deux atomes d'hydrogène s'approchent l'un de l'autre, les deux orbitales atomiques se combinent pour former une orbitale moléculaire liante ψ_b , qui est caractérisée par une énergie plus basse que celle des deux orbitales atomiques (1s) et une orbitale moléculaire antiliante ψ_a , qui possède une énergie plus élevée (fig. 2.7). Les orbitales moléculaires comme les orbitales atomiques peuvent accueillir au maximum deux électrons, pour autant que ceux-ci soient de spin opposé.

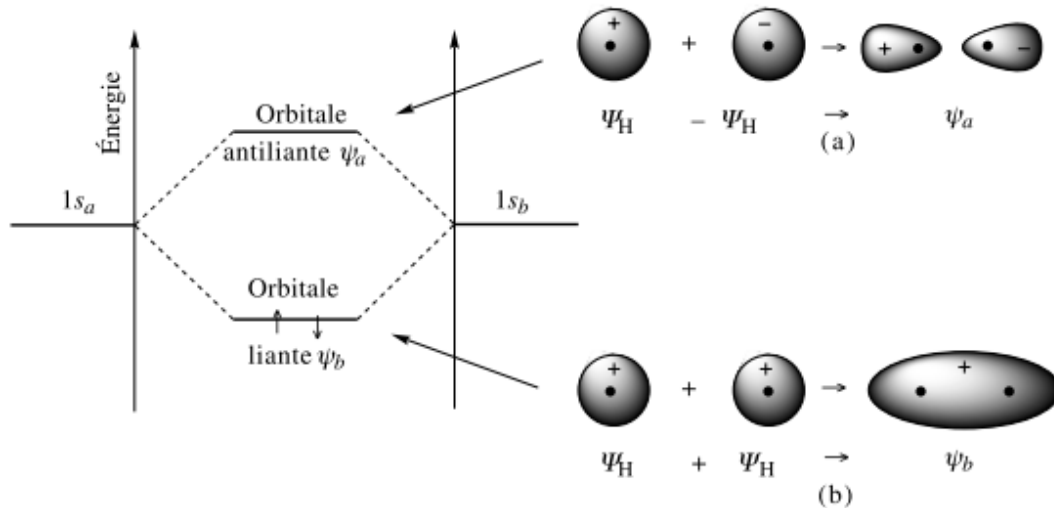


FIG. 2.7 Représentation schématique de la formation des orbitales moléculaires de la molécule H_2 . Orbitale atomique de deux atomes d'hydrogène séparés. Équations représentant la formation des orbitales moléculaires antiliante ψ_a (a) et liante ψ_b (b). Les deux électrons de spins opposés responsables de la liaison sont représentés par deux flèches de direction opposée sur l'orbitale liant ψ_b .

2.3.4 Liaison métallique

Les métaux, qui forment presque les trois-quarts des éléments (fig. 1.2), sont caractérisés par une faible énergie d'ionisation. Les électrons de valence, qui sont très peu nombreux, sont donc très faiblement liés au noyau de l'atome métallique. En pratique, les électrons de valence ne sont pas liés à un atome déterminé, mais ils sont délocalisés et répartis dans l'ensemble du métal.

La liaison métallique est donc caractérisée par une structure d'ions positifs noyés dans un gaz d'électrons. Ce gaz d'électrons assure la liaison entre les ions positifs (fig. 2.18). La liaison métallique est une liaison forte qui agit de manière identique (isotrope) dans toutes les directions de l'espace. Ce type de liaison favorise la création de structures cristallines simples, de grande symétrie et très compactes. C'est la présence d'électrons mobiles qui permet d'expliquer la conductivité électrique et thermique élevée des métaux.

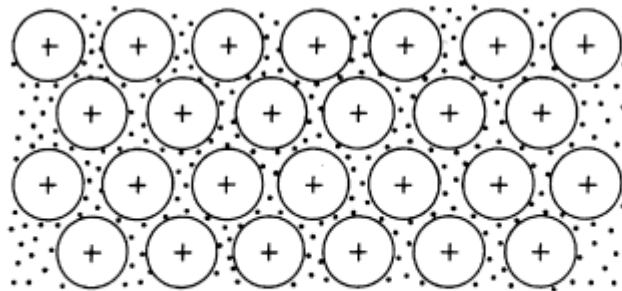


FIG. 2.18 Représentation schématique de la structure électronique d'un métal. (+) = ions positifs et (•) = électrons.

2.4 FORCES DE COHÉSION INTERNE

2.4.1 Attraction et répulsion

L'ensemble des forces de liaisons interatomiques a essentiellement un caractère électrostatique. Ces forces de liaisons ne font intervenir que les électrons périphériques.

Si on veut calculer l'énergie de formation d'une liaison, il faut non seulement tenir compte des forces d'attraction qui sont responsables de la création de la liaison, mais également de forces répulsives qui prennent naissance lorsque les atomes viennent en contact. Limitons-nous au cas de la liaison ionique pour démontrer ce

point essentiel. Lorsque la distance r entre deux ions de signe opposé est grande, ceux-ci peuvent être considérés comme des charges ponctuelles entre lesquelles n'interviennent que des forces d'attraction coulombienne. Si r diminue et atteint l'ordre de grandeur du rayon atomique, les ions ne se comportent plus comme des charges ponctuelles car les électrons périphériques portés par les ions se repoussent. Il existe donc pour les ions une distance d'équilibre r_0 qui correspond au point où les forces d'attraction et de répulsion se compensent. Cette position fixe la longueur moyenne de la liaison stable.

2.4.1. a Calcul de la force de liaison ionique

La force f_A agissant entre deux charges électriques ponctuelles est donnée par la loi de Coulomb:

$$f_A = -\frac{X}{r^a}$$

Dans cette expression, X est une constante qui dépend de la charge électrique des ions et donc du nombre d'électrons intervenant dans la liaison (électrons de valence); r est la distance entre les centres des ions et a est égal à 2 (loi de Coulomb). La force d'attraction f_A qui intervient entre ions de signe contraire est par convention affectée d'un signe négatif. La force d'attraction est d'autant plus intense que la distance entre les ions est petite.

La force de répulsion f_R , qui ne se manifeste que lorsque la distance entre atomes est très petite (de l'ordre de grandeur des «rayons atomiques»), peut être calculée approximativement à l'aide d'une relation analogue à celle de la loi d'attraction:

$$f_R = \frac{Y}{r^b}$$

La résultante des forces agissant sur deux atomes voisins est donnée par la relation.

$$f = f_A + f_R = -\frac{X}{r^a} + \frac{Y}{r^b} \quad (2.18)$$

La constante d'attraction X est aisément calculable par la loi de Coulomb. Il n'en va pas de même pour la constante de répulsion Y . Celle-ci peut néanmoins être déterminée si on considère qu'à la distance interatomique d'équilibre r_0 , $f = 0$ et $|f_A| = f_R$:

$$Y = Xr_0^{(b-a)} \quad (2.19)$$

En substituant (2.19) dans (2.18), on peut écrire:

$$f = \frac{X}{r^a} \left[\left(\frac{r}{r_0} \right)^{(a-b)} - 1 \right] \quad (2.20)$$

CHAPITRE 3 STRUCTURE ET ORGANISATION DES SOLIDES

3.1 ÉTATS PHYSIQUES DES MATÉRIAUX

Toute substance peut en principe exister sous trois états physiques distincts: solide, liquide ou gaz. Nous ne parlerons pas ici d'autres états plus particuliers comme le plasma

L'énergie thermique E_{th} qui résulte du mouvement continu des atomes est proportionnelle à la température absolue $T(K)$.

$$E_{\text{th}} \approx kT$$

Dans cette expression, k ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$) est la constante de Boltzmann. Celle-ci est égale au quotient de la constante des gaz parfaits R par le nombre d'Avogadro N_A :

$$k = \frac{R}{N_A}$$

L'énergie de cohésion peut être définie comme l'énergie qu'il faudrait apporter au système pour le dissocier en ses éléments constitutifs, L'énergie de cohésion est beaucoup plus élevée pour les corps dont les éléments constitutifs sont des atomes reliés entre eux par des liaisons fortes (métaux) que dans le cas où les éléments constitutifs sont des atomes (gaz rares) ou des molécules (F_2 , Cl_2 , ..., molécules organiques) reliés entre eux par des forces de liaisons faibles.

L'énergie thermique est proportionnelle à la température absolue T (3.1), tandis que l'énergie de cohésion en est indépendante en première approximation. Cela explique la transition des structures et des états de la matière avec la température.

3.2 DESCRIPTION DE L'ÉTAT CRISTALLIN

3.2.1 Structure cristalline

Le cristal représente l'état de la matière le plus fréquemment rencontré dans les matériaux.

La cristallographie décrit l'architecture des cristaux, c'est-à-dire la répartition des atomes dans l'espace et les lois géométriques qui en fixent la position. Les solides cristallins sont donc caractérisés par un ensemble d'atomes arrangés périodiquement suivant les trois directions de l'espace dans un ordre strict qui définit la structure cristalline.

Deux concepts fondamentaux sont à la base de la description de la structure cristalline: le réseau et le motif.

- Un réseau spatial est constitué par un ensemble de points (nœuds), de dimension infinie, obtenu par translation dans l'espace de trois vecteurs non coplanaires, a , b et c , qui déterminent les directions et les distances entre les nœuds du réseau. Dans le cristal, chaque nœud du réseau possède un environnement identique pour une direction donnée.

- Le motif constitue l'élément de base dont la répétition suivant le réseau spatial engendre le cristal. Le motif peut être un atome ou un groupe d'atomes ayant une orientation et une géométrie bien déterminées.

La structure cristalline est engendrée par translation dans l'espace du motif qui vient occuper les nœuds du réseau spatial. La structure cristalline est donc déterminée à la fois par son motif et par son réseau spatial.

Il est équivalent de dire que le cristal est engendré par la juxtaposition des mailles parallélépipédiques identiques de côtés a , b et c . La maille contient le motif d'atomes qui se répète. Les mailles ont donc un volume de forme géométrique simple (cube, parallélépipède) dont la répétition dans l'espace engendre le réseau et le cristal. Les valeurs absolues a , b et c des trois vecteurs qui forment les arêtes de la maille sont appelées les paramètres de la maille.

Partant de deux vecteurs a et b non colinéaires ayant la même origine, on peut construire un réseau à deux dimensions (fig. 3.4) par translation de ces vecteurs dans le plan qu'ils engendrent.

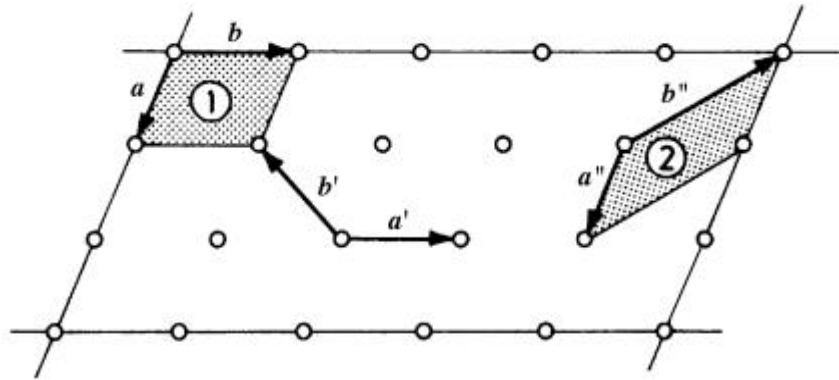


FIG. 3.4 Formation d'un réseau à deux dimensions à partir de deux vecteurs a et b non colinéaires et ayant la même origine. Les vecteurs a' , b' , et a'' , b'' sont également à la base du même réseau bidimensionnel. Les mailles élémentaires (1) et (2) décrivent aussi le réseau.

D'une manière générale, tout plan passant par trois nœuds du réseau est un *plan réticulaire*.

Toute droite passant par deux nœuds du réseau contient une simple infinité de points et constitue une *rangée réticulaire*.

Il n'existe que quatorze façons de distribuer périodiquement des points dans l'espace. Celles-ci constituent les quatorze réseaux spatiaux (réseaux de Bravais). Ils sont répartis en sept systèmes cristallins qui diffèrent entre eux par leurs éléments de symétrie. Ce sont le système cubique, tétragonal, orthorhombique, monoclinique, trigonal et hexagonal. Pour obtenir les quatorze réseaux de Bravais, il est nécessaire de tenir compte des variantes centrées et à face centrées qui s'ajoutent au système cubique, tétragonal orthorhombique et monoclinique primitifs.

3.2.2 Notation des plans réticulaires par les indices de Miller

En cristallographie, on s'arrange pour que les nœuds du réseau coïncident avec les barycentres des atomes ou des groupes d'atomes. La position d'un nœud dans l'espace est spécifiée en indiquant sa position par rapport à un nœud du réseau choisi arbitrairement comme origine et en exprimant les coordonnées à l'aide des trois vecteurs a , b , c , qui définissent le réseau pris comme unité. Ainsi, un nœud ayant la cote p , q , r , a comme coordonnées:

$$x = pa; y = qb; z = rc$$

Par exemple, pour la maille cubique de la figure 3.8(a), les points A, B et C ont respectivement comme coordonnées 100, 010 et 001, les points D, E, F, 110, 011, 101 et le point G, 111. Dans le réseau cubique centré (système cubique I; fig. 3.8(b)), l'atome situé au centre du cube a comme coordonnée $1/2, 1/2, 1/2$. Dans le système hexagonal, on introduit souvent quatre vecteurs de référence a_1, a_2, a_3 qui sont coplanaires et c qui est perpendiculaire au plan xy .

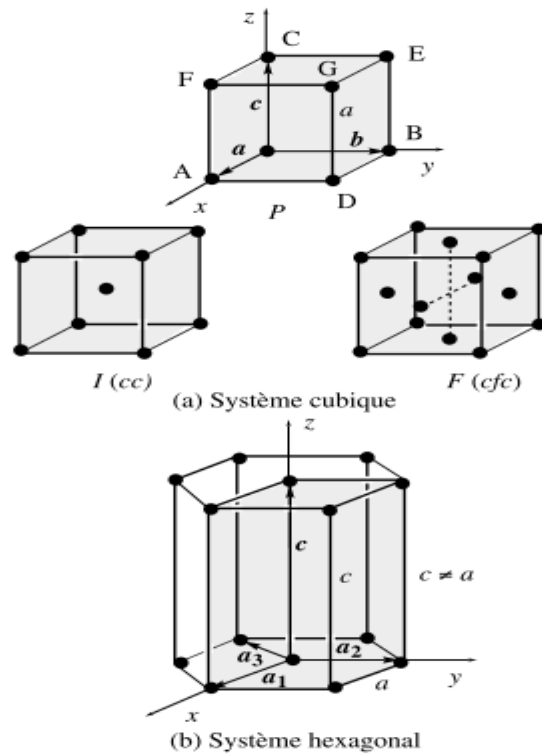


FIG. 3.8 Mailles cubiques et hexagonale avec indications des différents paramètres du réseau: (a) le système cubique; les mailles cubiques primitive (*P*), centrée (*I*) et à faces centrées (*F*); (b) le système hexagonal. Le parallélépipède dessiné en traits gras montre la maille primitive qui, par rotation de 120 ° autour de l'axe *z*, engendre la maille hexagonale.

Pour indexer les plans du cristal, on utilise généralement les indices de Miller. Dans un cristal qui a pour maille *a*, *b* et *c*, considérons un plan réticulaire quelconque (fig. 3.9). Celui-ci coupe les axes de référence de la maille en des points (*X*, *Y*, *Z*) dont les coordonnées sont respectivement égales à *Aa*, *Bb*, et *Cc*. Si *a*, *b* et *c* sont orthogonaux, le plan a comme équation:

$$\frac{x}{X} + \frac{y}{Y} + \frac{z}{Z} = \frac{x}{Aa} + \frac{y}{Bb} + \frac{z}{Cc} = 1 \quad (3.4)$$

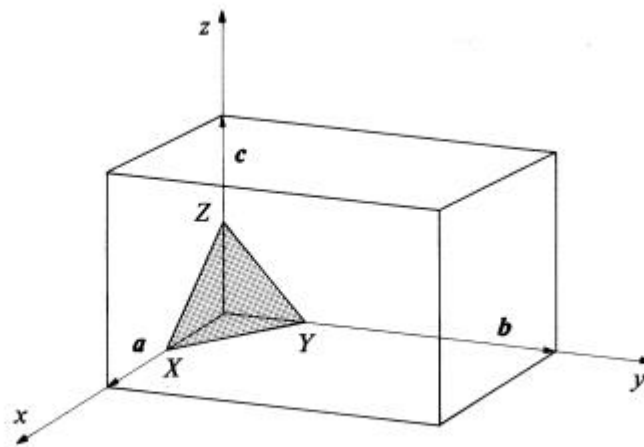


FIG. 3.9 Indexation du plan défini par les points *X*, *Y* et *Z*.

Dans l'équation 3.4, les valeurs absolues des vecteurs unitaires sont respectivement égales à a, b et c. Les indices de Miller h, k et l s'obtiennent en prenant les inverses de A, B et C et en les multipliant par n de manière à ce que h, k et l soient entiers et le plus petit possible:

$$\begin{aligned} h &= \frac{n}{A} \\ k &= \frac{n}{B} \\ l &= \frac{n}{C} \end{aligned} \tag{3.5}$$

Les indices de Miller sont identiques pour une famille de plans parallèles

On détermine les indices de Miller de manière extrêmement simple en appliquant le procédé suivant. On considère la direction x. À partir du nœud choisi comme origine, on compte le nombre de plans parallèles rencontrés sur la distance a séparant deux nœuds du réseau. Celui-ci est égal à la valeur absolue de l'indice de Miller h suivant la direction x. En procédant de manière identique pour les deux autres directions y et z de l'espace, on détermine les indices k et l.

Illustrons ce procédé dans le cas de plans orientés perpendiculairement au plan de la page contenant la figure 3.10. Ces plans sont représentés par leur ligne d'intersection avec le plan de la figure. Les points de celle-ci représentent les nœuds du réseau. Pour la famille de plans représentés dans le coin supérieur gauche de la figure 3.10, le nombre de plans rencontrés suivant la direction x est égale à 2 et l'indice de Miller suivant cette direction h = 2. Dans la direction y, k = 1 et dans la direction z, perpendiculaire au plan de la figure, l = 0 puisque les diverses familles de plans représentés à la figure 3.10 sont parallèles à z. On désigne les plans par leurs indices de Miller qui sont notés entre parenthèses, soit (210) pour l'exemple étudié.

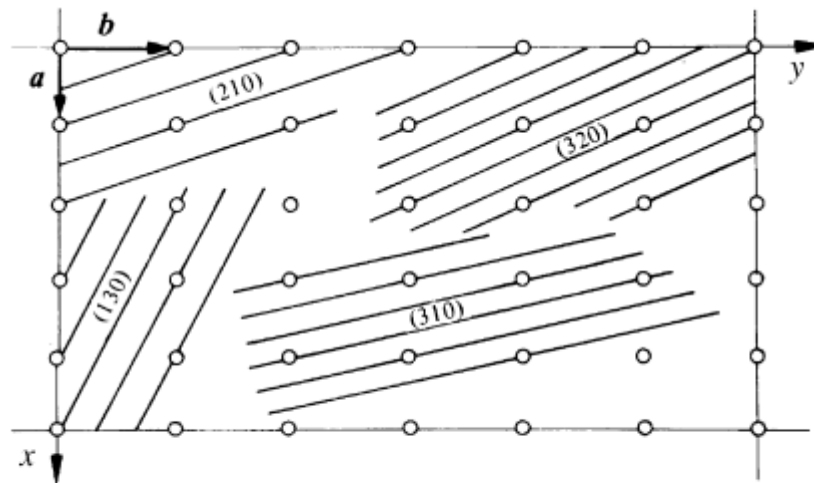


FIG. 3.10 Indexation des plans réticulaires dans le cas où ceux-ci sont perpendiculaires au plan de la figure et parallèles à l'axe z. On a indiqué sur la figure diverses familles de plans avec leur notation respective par indices de Miller (d'après Steadman, 1982).

Les plans réticulaires peuvent évidemment rencontrer un des axes dans sa partie négative. Dans ce cas, l'indice de Miller correspondant est négatif.

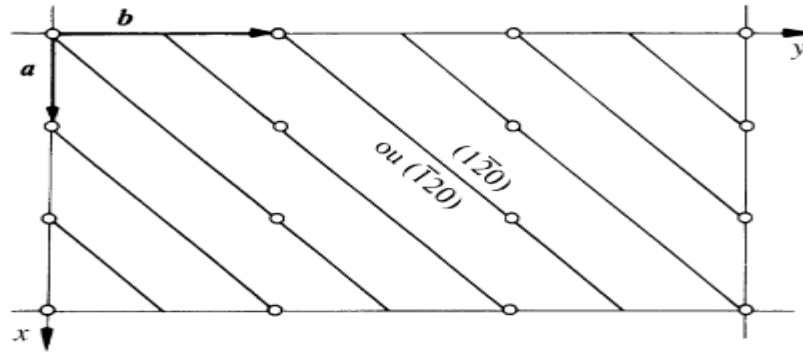


FIG. 3.11 Exemple d'une famille de plans $[(1\bar{2}0)$ ou $(\bar{1}20)$] avec indices de Miller négatifs. Les vecteurs unitaires a et b se trouvent de part et d'autre du plan traversant l'origine O (d'après Steadman, 1982).

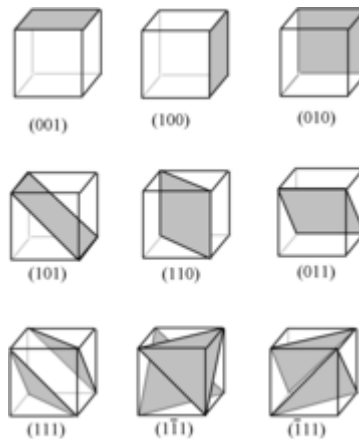
On remarque en passant que les indices de Miller $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$ et (hkl) se rapportent à la même famille de plans. L'accolade est également utilisée pour désigner les familles de plans équivalents du système cristallin cubique. Ainsi les plans (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, et $(00\bar{1})$ sont équivalents et désignés par la notation $\{100\}$.

Considérons le plan le plus proche de l'origine mais qui ne passe pas par l'origine. Si l'on prend l'intersection de ce plan avec les trois axes, on obtient les trois coordonnées de trois points :

- $(P,0,0)$ l'intersection du plan avec l'axe des x ;
- $(0,Q,0)$ l'intersection du plan avec l'axe des y ;
- $(0,0,R)$ l'intersection du plan avec l'axe des z ;

alors l'inverse des coordonnées des intersections donne les **indices de Miller**, avec la convention $1/\infty = 0$ (l'indice est 0 si l'axe est **parallèle** au plan). Ces indices sont notés entre parenthèse (hkl) :

- $h = 1/P$;
- $k = 1/Q$;
- $l = 1/R$.



Exemples de plans pour une structure cubique

Si ni h , ni k , ni l ne sont nuls, alors le plan passe donc par les points $A_1 (1/h,0,0)$, $A_2 (0,1/k,0)$, $A_3 (0,0,1/l)$, donc les vecteurs suivants sont dans le plan :

- $\overrightarrow{A_1 A_2} \left(-\frac{1}{h}, \frac{1}{k}, 0 \right)$;
- $\overrightarrow{A_1 A_3} \left(-\frac{1}{h}, 0, \frac{1}{l} \right)$;
- $\overrightarrow{A_2 A_3} \left(0, -\frac{1}{k}, \frac{1}{l} \right)$.

Ces vecteurs n'étant pas colinéaires, deux de ces vecteurs forment une base du plan.

Si un des indices est nul, alors un des vecteurs de la base de la maille est aussi un vecteur du plan, celui dont la composante non nulle est l'indice nul du plan :

- si $h = 0$, le vecteur $[1\ 0\ 0]$ (vecteur de coordonnées $(1,0,0)$) est dans le plan ;
- si $k = 0$, le vecteur $[0\ 1\ 0]$ est dans le plan ;
- si $l = 0$, le vecteur $[0\ 0\ 1]$ est dans le plan.

Si la base est orthonormale, le produit scalaire du vecteur $[hkl]$ avec ces vecteurs est nul :

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{h}, \frac{1}{k}, 0\right) \cdot (h, k, l) &= -1 + 1 + 0 = 0 \\ \left(-\frac{1}{h}, 0, \frac{1}{l}\right) \cdot (h, k, l) &= -1 + 0 + 1 = 0 \\ \left(0, -\frac{1}{k}, \frac{1}{l}\right) \cdot (h, k, l) &= 0 - 1 + 1 = 0 \end{aligned}$$

Donc dans le cas d'un réseau cubique, le vecteur $[hkl]$ est perpendiculaire à la surface, c'en est un vecteur normal. Dans le cas général, il faut changer de base pour que le vecteur de coordonnées (h, k, l) soit perpendiculaire au plan

Dans le cas des réseaux à maille hexagonale, on utilise de préférence les indices de Miller-Bravais pour désigner les plans. On définit ainsi les indices de Miller-Bravais qui s'obtiennent de manière similaire aux indices de Miller. Ils se notent h, k, i, l . Le nouvel indice i n'est cependant pas indépendant des indices h et k puisque la position d'un point dans le plan est complètement déterminée par deux vecteurs. h, k et i sont donc reliés entre eux par la relation:

$$i = -(h + k) \tag{3.7}$$

3.2.3 Notation des directions

Considérons (fig. 3.13) un vecteur R d'origine O et d'extrémité R :

$$R = Aa + Bb + Cc \tag{3.8}$$

Il faut noter qu'un vecteur $R' = 2R$ définirait, dans le cristal, la même direction que le vecteur R .

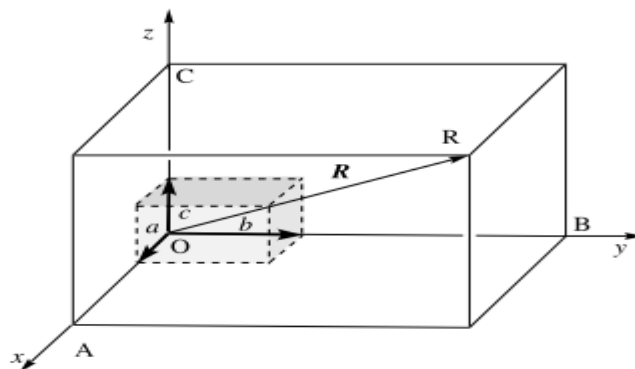


FIG. 3.13 Maille (a, b, c) avec le vecteur R qui indique une direction cristallographique. On note que dans (3.8), $OA = A$, $OB = B$ et $OC = C$.

La notation de la direction pourra donc se faire par les indices u, v, w obtenus en divisant les coordonnées de R (OA, OB et OC) par un nombre n choisi de telle manière que u, v, w soient entiers et le plus petit possible. La

notation de la direction est donnée par les indices entre crochets $[uvw]$. On notera que la direction $[\bar{U}\bar{V}\bar{W}]$ est de sens opposé à $[uvw]$ alors que les deux familles de plans (hkl) et $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ sont identiques. Dans le système cubique les directions $[111], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}], [1\bar{1}\bar{1}], [11\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}], [1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ sont cristallographiquement équivalentes. Par analogie avec les notations utilisées pour les plans équivalents, on représente l'ensemble des directions équivalentes dans le cube par la notation $\langle 111 \rangle$.

La figure 3.14 illustre la manière de déterminer les indices u, v, w . La valeur de l'indice u est égale au nombre de nœuds dans la direction x . Les indices v et w s'obtiennent de manière analogue. Comme les directions sont définies dans le plan de la page, l'indice w est nul.

Une direction peut se représenter par un **vecteur**. On choisit pour cela un vecteur ayant des coordonnées entières : une direction contient au moins deux motifs pour que l'on puisse définir sa densité, et les motifs sont décalés d'une combinaison linéaire entière des vecteurs de la base. Cette direction est notée $[uvw]$ où u, v et w sont les coordonnées entières. Les nombres négatifs sont notés avec un trait au-dessus (u se lit « moins u ») :

- $[111]$ (ou le vecteur opposé $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$) désigne la grande diagonale de la maille ;
- $[1\bar{1}\bar{1}]$ (ou l'opposé $[\bar{1}\bar{1}1]$) et $[11\bar{1}]$ (ou l'opposé $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$) désignent les deux autres diagonales ;
- $[100], [010]$ et $[001]$ désignent les vecteurs de la base.

Si l'on note \vec{a}, \vec{b} et \vec{c} les vecteurs de la base, alors les indices de direction $[uvw]$ correspondent au vecteur

$$u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

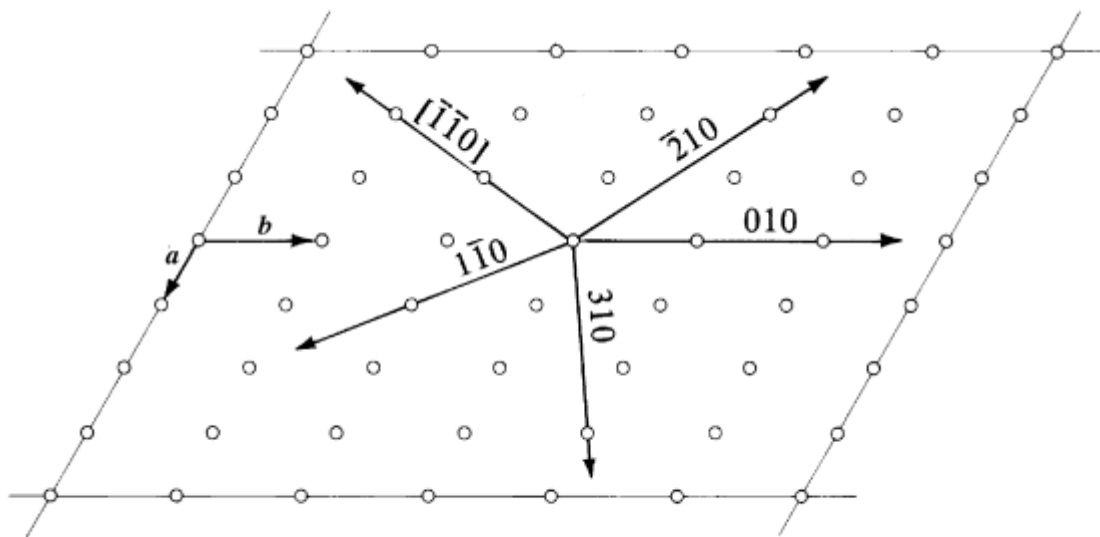


FIG. 3.14 Exemples d'indexation des directions cristallines dans un plan (d'après Steadman, 1982).

3.4 MISE EN ÉVIDENCE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE

3.4.1 Principes de détermination des structures

Pour déterminer la structure des solides cristallins à l'échelle de l'atome, il est indispensable d'utiliser des rayonnements qui ont une longueur d'onde voisine ou inférieure à la distance interatomique, c'est-à-dire des radiations comme les rayons X ($\lambda \approx 0,1 \text{ nm}$),

La méthode la plus utilisée pour étudier la structure cristalline est la diffraction des rayons X.

3.4.2 Diffraction des rayons X

Les rayons X, comme la lumière, sont des radiations électromagnétiques.

Lorsqu'une radiation électromagnétique rencontre une particule chargée comme un électron, elle induit un déplacement périodique de cette charge électrique. Celle-ci devient le centre d'une onde sphérique qui se propage de manière isotrope dans toutes les directions de l'espace. La radiation incidente est donc en partie diffusée par la particule chargée.

Lorsqu'une radiation électromagnétique frappe un plan réticulaire d'un cristal, la radiation incidente est partiellement réfléchiée par le plan d'atomes. L'intensité absorbée par un plan réticulaire est très faible et le phénomène de réflexion partielle se reproduit en cascade sur l'ensemble des plans d'atomes du cristal. On n'observe cependant une réflexion de la radiation incidente que pour une valeur bien définie de l'angle d'incidence. Ce phénomène résulte d'interférences entre les radiations réfléchies par l'ensemble des plans parallèles.

L'intensité lumineuse sera donc maximum pour un angle d'incidence θ satisfaisant à l'équation suivante (loi de Bragg):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

Dans cette équation n est un entier positif ($n = 1, 2, 3 \dots$) et θ représente l'angle formé entre la radiation incidente et la famille des plans diffractants. L'angle de diffraction θ dépend de la distance d_{hkl} entre les plans, et l'indice de Miller (hkl) peut ainsi être déterminé. Dans le cas d'un système cubique, la distance d_{hkl} entre les plans est donnée par:

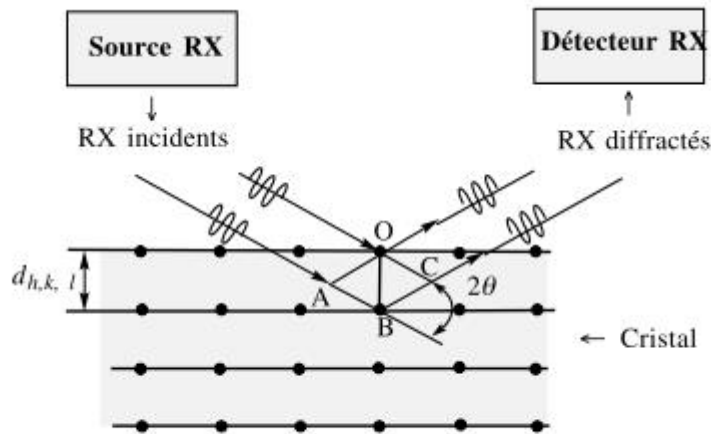


FIG. 3.16 Conditions de diffraction des rayons X (RX) sur les plans cristallins (loi de Bragg).

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Où a représente le paramètre de la maille cubique.

Définitions

1. Famille cristalline

Une famille cristalline est formée par l'ensemble des matériaux ayant même structure et présentant des propriétés physiques et chimiques fortement analogues.

Chaque famille est en pratique identifiée par le nom (ex structure diamant, structure blende,) ou la formule chimique (ex structure $N aCl$.) d'un composé type, dont la structure sert de référence à tous les autres membres.

2. Coordinance

Dans un réseau, un atome (ou ion), A_i donnée est entouré d'autres atomes (ou ions) A_j , pas forcément identiques, et éloignés à des distances interatomiques variables.

La coordiance de l'atome A_i est le nombre x de ses atomes plus proches voisins V

On la note $A/V = x$ (la coordiance est un nombre sans dimension).

3. Compacité

La compacité ρ est un nombre sans dimension qui mesure le taux d'occupation réel de l'espace par les atomes ou les ions assimilés à des sphères dures.

La compacité est donc toujours comprise entre 0 et 1. (Très souvent on l'exprime en pourcentage (entre 0% et 100%).

$$c = \frac{\text{volume occupé}}{\text{volume disponible}} = \frac{\text{volume des } k \text{ atomes d'une maille}}{\text{volume de cette maille}} = \frac{\sum_{j=1}^k \frac{4}{3}\pi R_j^3}{(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c}}$$

4. Sites cristallographiques

Définition : Les sites cristallographiques (ou sites intersticiels) sont les interstices ou lacune de matière dans une maille.

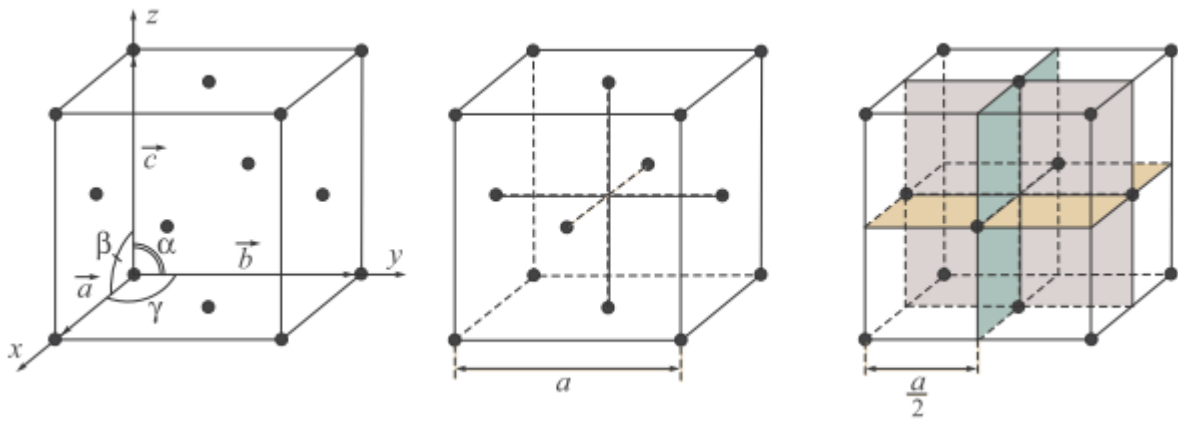
Une maille contient nécessairement du vide puisque $\rho < 1$. Les sites cristallographiques peuvent donc être occupés par des entités chimiques étrangères.

Corps Simples (I) : Cristaux métalliques

Propriétés macroscopiques conférées par la liaison métallique

- Propriétés optiques : pouvoir réflecteur « élevé » sur tout le visible
- Propriétés thermiques : « bon » conducteur thermique
- Propriétés électriques : « bon » conducteur électrique
- Propriétés thermodynamiques : température de fusion « élevée ».

1. Structure cubique à faces centrées : c.f.c (F)



a. Paramètres de maille et relation entre a et R

• Pour une maille c.f.c. :

$$a = b = c$$

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

Les atomes sont tangents le long de la diagonale d'une face : $4R = a\sqrt{2}$, soit $a_F = 2\sqrt{2}.R$.

b. Nombre de motifs (atomes) par maille

$$\left. \begin{array}{l} 8 \left(\times \frac{1}{8} \right) \text{ aux sommets} \\ 6 \left(\times \frac{1}{2} \right) \text{ aux centres des faces} \end{array} \right\} \Rightarrow Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} \Rightarrow \boxed{Z = 4 \text{ at/maille}}$$

c. Coordination

Chaque atome est tangent à :

$$\left. \begin{array}{l} - 6 \text{ atomes dans la même couche } A \\ - 3 \text{ atomes sur la couche inférieure } B \\ - 3 \text{ atomes sur la couche supérieure } C \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{C(E/E) = 12}$$

d. Compacité

$$C = \frac{\text{Volume des atomes}}{\text{Volume d'une maille}} = \frac{Z \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot R^3}{a^3} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot R^3}{(2\sqrt{2}.R)^3} \Rightarrow \boxed{C_F = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74 = 74\%}$$

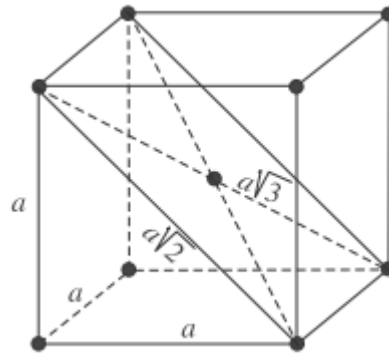
2. Structure cubique centrée : c.c. (I)

a. Paramètre de maille et géométrie

Les sphères modélisant les atomes (de rayon R) sont tangentes le long de la diagonale du cube :

$$4R = a \cdot \sqrt{3} \Rightarrow$$

$$a_C = \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot R$$



b. Coordination

Chaque atome est tangent à 8 voisins immédiats (cf. l'atome central de la maille primitive et les 8 atomes qui occupent les sommets de cette maille) : $\Rightarrow C (E/E) = 8$

c. Nombre de motifs/nœuds/atomes

Dans une maille élémentaire :

- chaque sommet est à partager avec les 7 autres mailles auxquelles il appartient. Donc chacune des 8 motifs/atomes correspondant aux 8 sommets du cube de la maille élémentaire est à partager entre 8 mailles.

Le centre, où se trouve un motif/atome, est à comptabiliser entièrement pour la maille. - donc, le nombre de motifs (atomes pour un cristal métallique ou de gaz rare) par maille est :

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 \Rightarrow \boxed{Z = 2}$$

d. Compacité

$$C = \frac{\text{Volume des atomes}}{\text{Volume d'une maille}} = \frac{Z_{\text{at}} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot R^3}{V_e} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{a^3} = 2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \frac{R^3}{\frac{4^3}{3 \cdot \sqrt{3}} \cdot R^3} = \frac{\pi \cdot \sqrt{3}}{2.4}$$

$$\Rightarrow \boxed{C_1 = \frac{\pi \cdot \sqrt{3}}{8} \simeq 0,68 = 68\%}$$

Exercice

On appelle rayon métallique la demi-distance d'équilibre entre les noyaux des 2 plus proches voisins d'un cristal métallique.

Le fer α cristallise dans le système « cubique centrée » (c.c.).

→ Déterminer le rayon métallique de Fe α sachant que sa densité est $d = 7,86$. Données :

$$M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g}$$

mol^{-1} ; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Réponse :

Puisque la définition de la densité d'un corps est le rapport de sa masse volumique par la masse volumique de l'eau liquide :

$$d = \frac{\rho(Fe_\alpha)}{\rho_{eau}} \Rightarrow \rho(Fe_\alpha) = d \cdot \rho_{eau} = 7860 \text{ kg.m}^{-3}$$

En notant Z le nombre d'atomes par maille cubique centrée, de paramètre de maille a , on a :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\text{masse d'une maille c.c.}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \cdot \text{masse d'un atome de Fe}}{a^3} = \frac{Z \cdot \frac{M}{N_A}}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}} \cdot R\right)^3}$$

Soit :

$$\boxed{R = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \left(\frac{Z \cdot M_{(Fe)}}{N_A \cdot \rho_{(Fe)}}\right)^{\frac{1}{3}}} = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \left(\frac{2 \times 55,8 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 7860}\right)^{\frac{1}{3}} \Rightarrow \boxed{R = 1,24 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,124 \text{ nm}}$$

CHAPITRE 4 « STRUCTURE DES PRINCIPAUX MATÉRIAUX »

4.1 STRUCTURE COMPACTE DES MÉTAUX

La liaison métallique est une liaison forte et les atomes des métaux ont tendance à adopter l'arrangement le plus compact possible avec, comme conséquence, la formation de structures cristallines simples et de haute densité.

Tous les métaux à liaison métallique prononcée cristallisent suivant un des trois systèmes cfc, hc et cc. Il faut souligner que le système cristallin exerce une très grande influence sur les propriétés physiques du métal. Certains métaux ont la faculté de changer de système cristallin en fonction de la température. Cette particularité est appelée polymorphisme. C'est le cas, par exemple, du fer qui existe sous différentes structures désignées par les symboles α, γ , ou du titane α et β .

TABLEAU 4.5 Structure cristalline et paramètres cristallins de quelques métaux à température ambiante, sauf indication.

Métal	Structure	Paramètres cristallins	
		<i>a</i> [nm]	<i>c</i> [nm]
Al	<i>cfc</i>	0,405	
Cu	<i>cfc</i>	0,362	
Fe γ	<i>cfc</i>	0,366 (a)	
Ni	<i>cfc</i>	0,352	
Cr	<i>cc</i>	0,288	
Fe α	<i>cc</i>	0,287	
Mo	<i>cc</i>	0,315	
Ti β	<i>cc</i>	0,330 (b)	
W	<i>cc</i>	0,316	
Mg	<i>hc</i>	0,321	0,521
Ti α	<i>hc</i>	0,295	0,468
Zn	<i>hc</i>	0,266	0,495

(a) à 910 °C; (b) à 882 °C

4.2 Sites interstitiels

Dans les réseaux cristallins, les espaces vides situés entre les atomes sphériques constituent les sites interstitiels. Dans certains alliages ou lors de la formation des composés intermédiaires entre atomes de tailles différentes, ces sites servent de logement pour des atomes de petit diamètre. Il existe deux types de sites interstitiels: les sites tétraédriques et les sites octaédriques qui sont mis en évidence dans une structure (*cfc*) (fig. 4.6).

Les sites octaédriques (fig. 4.6 (a)) sont formés par six sphères disposées suivant les sommets d'un octaèdre.

Les sites tétraédriques (fig. 4.6 (b)) sont formés par empilement compact de quatre sphères dont les centres constituent les sommets d'un tétraèdre.

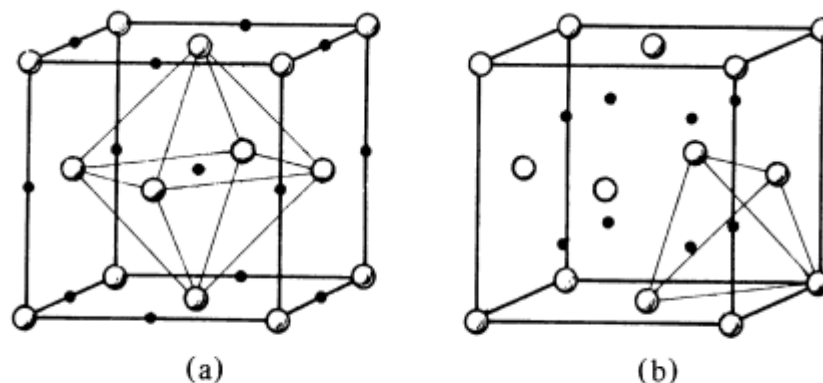


FIG. 4.6 Sites interstitiels dans la structure *cfc*: (a) sites octaédriques; (b) sites tétraédriques. Les sites interstitiels sont représentés par des points noirs.

4.3 ORGANISATION DES CRISTAUX IONIQUES

4.3.1 Facteurs influençant la structure des solides ioniques

La liaison ionique, qui est une liaison forte, se rencontre dans un nombre important de céramiques cristallines, en particulier dans la classe des oxydes métalliques comme le rutile (TiO_2), le corindon (Al_2O_3) ou la

zircon (ZrO₂). Dans les solides composés d'ions de signes différents, le cristal adopte une structure compacte qui permet d'accroître au maximum les interactions électrostatiques entre ions de signes opposés et de minimiser les interactions entre ions de signes identiques.

Les solides ioniques, qui comportent le même nombre de charges positives et négatives, sont électriquement neutres et deux éléments importants sont à prendre en considération dans l'analyse de leur structure :

- Il faut tenir compte de la valence des ions, c'est-à-dire du nombre de charges positives (+) ou négatives (-), portées par ceux-ci. Celle-ci détermine la formule globale du composé ionique A^-X^+ , $B^{-2}X_2^+$, $C_2^{-3}Y_3^{+2}$ selon que les ions sont respectivement mono-, bi-, ou trivalents.
- Il faut également prendre en considération la taille relative des ions qui détermine le mode d'empilement et le nombre de coordination. Quel que soit le type du réseau considéré, l'énergie dégagée par la formation du réseau cristallin est d'autant plus élevée lorsque la distance r entre les ions de signes contraires est petite.

4.3.2 Cristaux constitués d'ions de charge égale en valeur absolue

Nous nous limitons uniquement au cas des cristaux formés d'ions portant des charges identiques en valeur absolue. Dans ce cas, le motif est composé d'un anion et d'un cation.

L'énergie de formation du cristal ionique est fonction du rapport entre le rayon du cation R_c et le rayon de l'anion R_a .

- Si le rapport $R_c / R_a > 0,73$, c'est une structure cubique primitive du type CsCl, dont le motif élémentaire est constitué d'un atome d'un ion Cl^- et d'un ion Cs^+ , qui constitue la forme cristalline la plus stable (fig. 4.7 (a)). Dans ce cas, le degré de coordination des ions est égal à 8. Chaque ion Cs^+ du réseau est donc entouré de huit ions chlorures Cl^- et réciproquement chaque ion chlorure Cl^- est encadré de huit Cs^+ . On construit donc indifféremment le réseau cristallin au départ du cation Cs^+ ou de l'anion Cl^- .
- Si $0,33 < R_c / R_a < 0,72$, la forme cristalline la plus favorisée est une structure cubique à faces centrées (cfc). Le nombre de coordinations des ions est égal à 6, le composé modèle est dans ce cas le chlorure de sodium, NaCl (fig. 4.7 (b)).
- Lorsque le rapport $R_c/R_a < 0,33$, la coordination des ions dans la structure cristalline la plus favorisée est égale à 4. C'est le cas du sulfure de zinc ZnS dont la structure est représentée à la figure 4.7 (c).

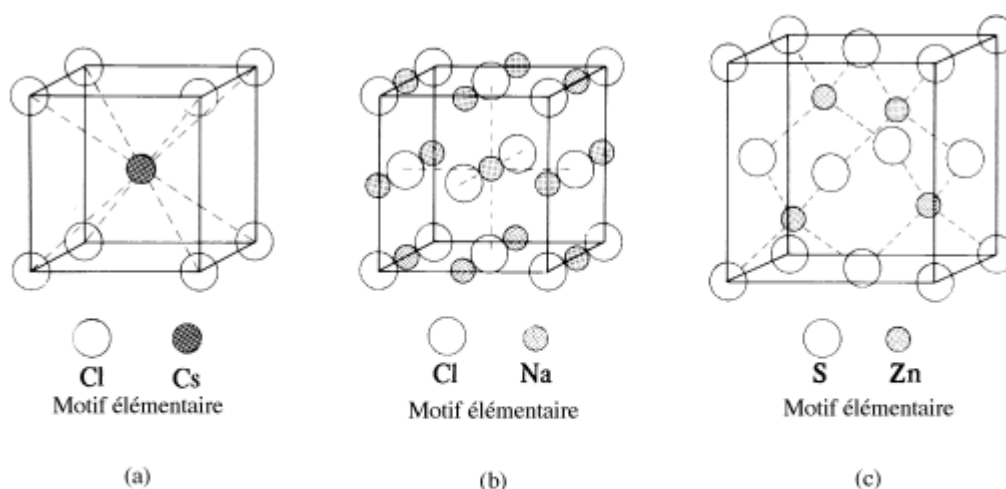


FIG. 4.7 Évolution de la structure cristalline des composés ioniques monovalents en fonction du diamètre des atomes: (a) chlorure de césium, coordination 8; (b) chlorure de sodium, coordination 6; (c) sulfure de zinc, coordination 4.

4.4 STRUCTURE DES SOLIDES À LIAISONS COVALENTES ET COVALENTES POLAIRES

4.4.1 Édification (construction) des structures polymères

Les polymères sont constitués de longues chaînes d'atomes reliés entre eux par des liaisons covalentes. Pour obtenir une structure polymère, il est indispensable d'employer des éléments qui ont une valence égale ou supérieure à 2. Les trois éléments principaux à la base de structures polymères sont l'oxygène (bivalent), le carbone et le silicium (tétravalent). Ces deux derniers éléments forment quatre liaisons simples.

La structure polymère la plus simple qu'il soit possible de former au départ de l'atome de carbone est représentée à la figure 4.8(a). Cette structure linéaire en chaîne comporte un nombre important de sites covalents non occupés (deux par atome de carbone de la chaîne et trois par atome de carbone de fin de chaîne). Deux structures limites sont possibles.

Tous les sites covalents non substitués sont occupés par un élément monovalent comme l'hydrogène (qui sature la liaison), on obtient ainsi un polymère linéaire: le polyméthylène ($-\text{CH}_2-$) (fig. 4.8 (b)). Un polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive. Dans le cas du polyméthylène, l'unité constitutive est le radical méthylène ($-\text{CH}_2-$).

Lorsque tous les sites non substitués de la chaîne carbonée (fig. 4.8 (a)) sont occupés par un atome de carbone, on obtient alors la structure tridimensionnelle du diamant

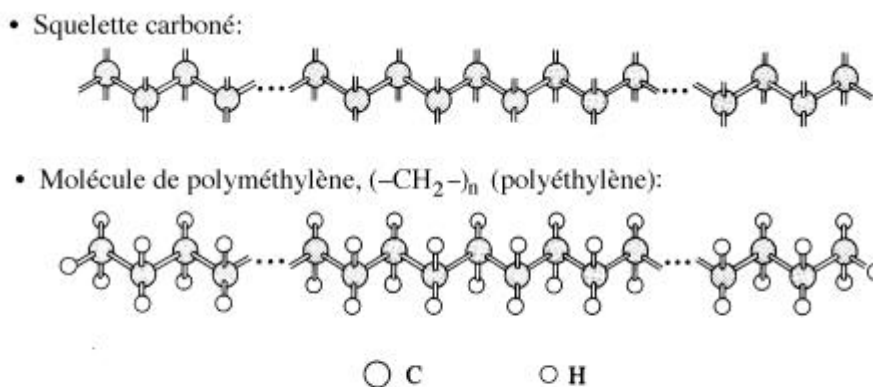


FIG. 4.8 Structure d'une chaîne macromoléculaire: (a) squelette carboné; (b) molécule de polyméthylène (polyéthylène, $(-\text{CH}_2-)_n$).

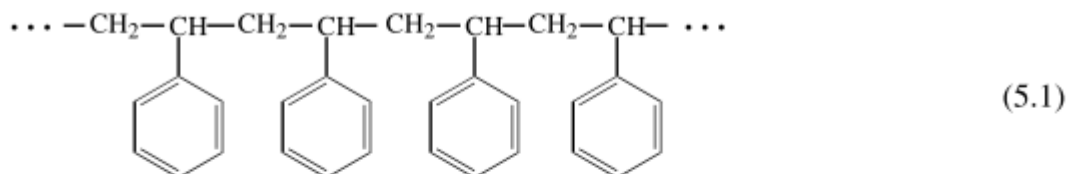
Il existe une différence fondamentale entre la structure du polyéthylène et celle du diamant. Le polyéthylène est une macromolécule linéaire qui est composée d'un nombre limité d'atomes de carbone caténaire et chaque chaîne de polymère est terminée par un groupe méthyle ($-\text{CH}_3$). Dans le cas du diamant, il n'existe pas de molécule individuelle: la structure polymère, qui s'étend dans les trois dimensions de l'espace, a les mêmes dimensions que celle du cristal.

CHAPITRE 5 : PRINCIPAUX MATÉRIAUX ORGANIQUES ET CÉRAMIQUES

5.1 LES POLYMÈRES ORGANIQUES

Un polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes.

Ainsi, le polystyrène, qui est un autre polymère très courant, s'écrit:



L'unité constitutive de ce polymère est constituée par le groupe d'atomes suivant:



Il existe deux grandes classes de matériaux polymères:

1. Les polymères thermoplastiques : sont constitués de macromolécules de taille limitée, linéaire ou ramifiée. Cette catégorie de matériaux est composée de macromolécules qui sont en règle générale solubles dans les solvants organiques qui sont capables de séparer les chaînes de polymères les unes des autres. À haute température (de 175-350 °C maximum suivant le type de polymères), les polymères thermoplastiques passent à l'état fondu.
2. Les polymères réticulés : qui ont une structure tridimensionnelle, sont composés de chaînes de polymères reliées entre elles par des liaisons pontales ; lorsqu'ils sont réticulés, les polymères ne sont constitués que d'une seule macromolécule de taille infiniment grande à l'échelle atomique. Cette super macromolécule atteint des dimensions macroscopiques.

À l'état solide, en dessous de 100-150°C environ, les polymères thermoplastiques existent sous la forme amorphe d'un verre organique ou sous une forme semicristalline. L'aptitude des polymères à cristalliser est en relation étroite avec leur structure moléculaire. Pour qu'un polymère puisse cristalliser, il faut que sa chaîne soit d'une très grande régularité de structure.

Les matériaux polymères à structure tridimensionnelle sont subdivisés en deux catégories: les élastomères (caoutchoucs) et les thermodurcis à haut degré de réticulation :

1. Les élastomères : Ces polymères sont à température ambiante des liquides très visqueux. Pour leur conférer des propriétés élastiques en traction ou en cisaillement, on introduit un certain nombre de liaisons pontales entre les chaînes de polymère. Ceci confère au matériau une structure tridimensionnelle et assure la réversibilité de la déformation mécanique.
2. les polymères thermodurcis : fortement réticulés, le taux de réticulation (fraction des unités pontées par rapport au nombre total d'unités structurales) atteint un niveau de 10 à 100 fois plus élevé que dans le cas des élastomères. Dans ces matériaux, les énergies de cohésion interchaînes sont en général beaucoup plus élevées (20-30 kJ mol⁻¹). En raison de ces caractéristiques physico-chimiques, les polymères thermodurcis atteignent en général une résistance mécanique et surtout thermique nettement supérieure à celle des thermoplastiques.

5.1.2 Configuration spatiale des polymères cristallins et structure de la maille

Dans la maille cristalline, la chaîne adopte une configuration qui correspond à un état d'énergie potentielle minimum. Examinons quelques exemples typiques pour illustrer ce premier principe d'organisation de la maille cristalline des polymères.

À la figure 5.8 (a) (représentation compacte), on a représenté la chaîne de polyéthylène placée dans sa conformation d'énergie potentielle la plus basse. Dans cette conformation zigzag trans, tous les atomes caténaux sont coplanaires et forment entre eux des angles de valence de $109,5^\circ$, et la distance C-C est de 0,154 nm. Dans la conformation zigzag trans, les atomes d'hydrogène sont disposés les uns au-dessus des autres. L'espacement entre ceux-ci est égal à 0,253 nm. Cette distance est légèrement supérieure au diamètre de van der Waals de l'atome d'hydrogène (0,234 nm). La distance de 0,253 nm qui sépare les atomes de carbone est donc largement suffisante pour placer les atomes d'hydrogène sans interaction stérique importante, tout en favorisant un empilement relativement compact.

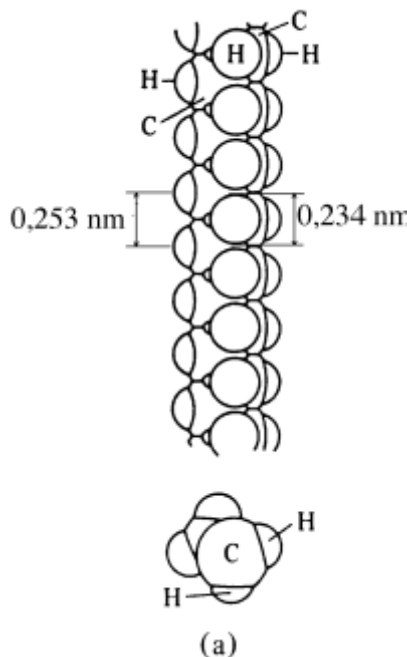


FIG. 5.8 Structure de la chaîne de polyéthylène (a) On remarque la formation d'une spirale dans le cas du poly (tétrafluoroéthylène)

5.2 QUELQUES GRANDES CLASSES DE CÉRAMIQUES

5.2.1 Classification et caractéristiques générales

Les céramiques sont parmi les matériaux les plus anciens utilisés par l'homme, puisque les céramiques naturelles (roches) sont des constituants essentiels de la couche terrestre. Leur nom, qui provient du grec «Keramos», signifie matière cuite. L'argile était la matière première (kaolin) utilisée pour fabriquer les premières céramiques synthétiques (poterie). Le kaolin est un silicate ayant comme formule globale $(\text{Si}_2\text{O}_5)_x \text{Al}_2(\text{OH})_4$.

Les céramiques sont également parmi les matériaux les plus récents synthétisés par la technologie moderne: ferrites (MgFe_2O_4) pour aimant, céramiques à hautes résistances mécanique et thermique (SiC , Si_3N_4) pour les moteurs à combustion interne, biocéramique (Al_2O_3), céramiques à haute ténacité ($\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$), titanate de barium (BaTiO_3) utilisé comme diélectrique dans les condensateurs ainsi que différents oxydes (ZnO , SnO_2) employés comme détecteurs pour les gaz inflammables.

Les caractéristiques les plus spécifiques des céramiques sont leur caractère réfractaire (résistance à de très hautes températures), leur dureté, leur grande inertie chimique et en général leurs très faibles conductivités thermique et électrique. On leur confère également certaines propriétés plus spécifiques comme le ferrimagnétisme,

la semiconductivité ou la supraconductivité à haute température. Les céramiques ne sont généralement pas ductiles et ont une faible résistance au choc thermique. Ces deux défauts majeurs limitent fortement leurs applications. Un ensemble de recherches se poursuit actuellement pour augmenter la ductilité et la résistance des céramiques. on fabrique des céramiques à haute ténacité à partir de zircon modifiée.

5.2.2 Silicates

Les silicates naturels ou synthétiques constituent une classe importante des matériaux céramiques. L'élément de base de leur structure est le tétraèdre SiO_4

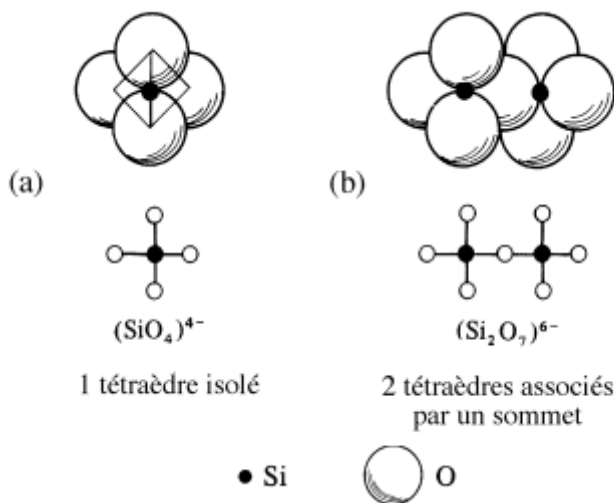


FIG. 5.13 Structure des silicates.

Dans les silicates les plus simples, les tétraèdres sont présents dans la structure sous forme d'ions $(\text{SiO}_4)^{4-}$ associés à des cations métalliques qui forment avec l'oxygène des liaisons ioniques fortes. Deux exemples de ce type de silicate: la forstérite (Mg_2SiO_4) et le zircon (ZrSiO_4).

Les tétraèdres SiO_4 peuvent mettre en commun un certain nombre d'atomes d'oxygène pour former des structures de petite dimension ou de taille très grande (polymères). On distingue ainsi les disilicates où deux tétraèdres SiO_4 s'associent en partageant un oxygène, et qui sont caractérisés par la présence de l'anion $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$.

5.2.3 Verres minéraux et vitrocéramiques

Les verres minéraux constituent une classe très importante des matériaux céramiques d'un point de vue technologique. Ils sont caractérisés par la présence d'une structure de type polymère tridimensionnelle.

La structure vitreuse la plus simple est celle de la silice amorphe qui peut s'obtenir par refroidissement de la silice fondue. Celle-ci s'obtient par fusion du quartz (1610°C) qui est une des formes de la silice cristallisée. La silice amorphe possède une structure tridimensionnelle constituée de tétraèdres SiO_4 accolés par le sommet, chaque oxygène étant partagé par deux tétraèdres.

Les verres les plus courants, comme par exemple le verre à vitre, sont obtenus à partir d'un mélange de soude (Na_2O), de silice (SiO_2) et de chaux (CaO) correspondant approximativement à la formule $(\text{Na}_2\text{O})(\text{CaO})(\text{SiO}_2)_5$. Pour des applications spéciales, on ajoute d'autres oxydes formateurs de réseaux comme l'oxyde de bore (B_2O_3) qui entre dans la fabrication de verres à faible dilatation thermique.

Les vitrocéramiques constituent une classe relativement nouvelle de céramiques obtenues par cristallisation (dévitrification) d'objets en verre déjà formés. En effet, certains verres minéraux cristallisent lorsqu'ils sont soumis à un cycle thermique bien précis qui favorise d'abord l'apparition de germes cristallins et ensuite leur croissance. Les vitrocéramiques ont une structure microcristalline dispersée dans une phase vitreuse. Ces matériaux caractérisés par un coefficient de dilatation extrêmement faible sont connus pour leur résistance exceptionnelle au choc thermique.

5.2.4 Béton de ciment

Le béton de ciment qui est le matériau de construction le plus utilisé actuellement est un mélange complexe de gravier, de sable (quartz), qui sont des céramiques naturelles, et de ciment hydraulique (liant) qui est mis en œuvre par coulage ou projection. Les ciments hydrauliques (liants) sont des matériaux céramiques qui ont la propriété de durcir sous eau et de résister à l'action de l'eau.

Les matières premières utilisées pour la fabrication du ciment Portland sont constituées d'un mélange finement broyé de carbonate de calcium (CaCO_3) et d'argile (kaolin) ou de marne (argile calcaire) qui sont introduits dans un four rotatif. Il se produit dans le four une série de réactions complexes qui aboutissent à la formation de silicates et d'aluminates de calcium. La matière est portée progressivement à 1400-1450 °C, températures où se produit la clinkérisation qui se traduit par une fusion partielle de la matière. Le produit obtenu est formé de grains noirâtres et durs appelés **clinker**.

Il se forme un mélange de composition suivante:

- C2S: $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$, silicate bicalcique (~20%);
- C3S: $(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$, silicate tricalcique (50-70%);
- C3A: $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3$, aluminate tricalcique (6-12%);
- C4AF: $(\text{CaO})_4\text{Al}_2\text{O}_3 \text{Fe}_2\text{O}_3$, aluminosilicate tétracalcique(~10%).

EXEMPLE ILLUSTRATIF: LES LENTILLES DE CONTACT 10 mg pour corriger la vue

Il existe actuellement dans le monde environ 60 millions de personnes utilisant des lentilles de contact. Celles-ci apportent un confort accru dans la correction de la vue. Parmi les avantages principaux, citons surtout un plus grand champ de vision et l'absence de buée. Il faut ajouter, en plus, les facilités résultant de l'utilisation de ce type de prothèses oculaires dans la pratique de diverses activités comme les sports, la photographie, la microscopie, etc.

Le principe des lentilles de contact a été proposé par Léonard de Vinci en 1508, mais ce n'est que depuis un peu plus de cent ans que l'usage de ce type de lentilles correctrices s'est développé. Ce n'est pas étonnant qu'elles ne soient pas apparues plus tôt car la fabrication de ces lentilles fait appel à des matériaux extrêmement sophistiqués.

La première tentative de fabrication de lentilles de contact a été réalisée à la fin du siècle dernier avec un verre minéral, mais c'est seulement pendant les années 40 que les premières lentilles de contact ont été fabriquées en polymère organique. Il s'agissait alors de lentilles en plastique rigide comme le polyméthacrylate de méthyle (PMMA ou Plexiglas®). Depuis cette époque les matériaux n'ont cessé de se diversifier. Une étape importante a été franchie dans les années 60 par l'apparition de lentilles souples.

Les lentilles de contact ont un diamètre de 10 à 15 mm environ et leur épaisseur au centre peut atteindre moins de 50 μm . Elles sont fixées sur la cornée par capillarité par l'intermédiaire d'un film mince de liquide lacrymal.

Il est capital que le matériau constituant la lentille permette le passage de l'oxygène atmosphérique vers la cornée. En effet, la cornée ne possède pas de vaisseaux sanguins et elle puise l'oxygène nécessaire à son métabolisme directement dans l'atmosphère.

CHAPITRE 6 : COMPORTEMENT ÉLASTIQUE DU SOLIDE

6.1 DÉFORMATION ÉLASTIQUE DES SOLIDES

La théorie de l'élasticité étudie la relation entre les déformations subies par un objet et le système de forces qui lui est appliqué. En pratique, si on se limite aux petites déformations, l'analyse du comportement élastique d'un matériau se ramène à l'étude d'un certain nombre de types de déformations simples et à la détermination des constantes élastiques correspondantes. Ces déformations simples sont l'extension uniaxiale, le cisaillement simple et la compression uniforme (ou hydrostatique).

6.1.1 Extension uniaxiale

Lorsqu'on soumet une éprouvette prismatique (fig. 6.1) à une extension uniaxiale en appliquant une force externe F , elle subit un allongement qui est proportionnel à sa longueur initiale x_0 .

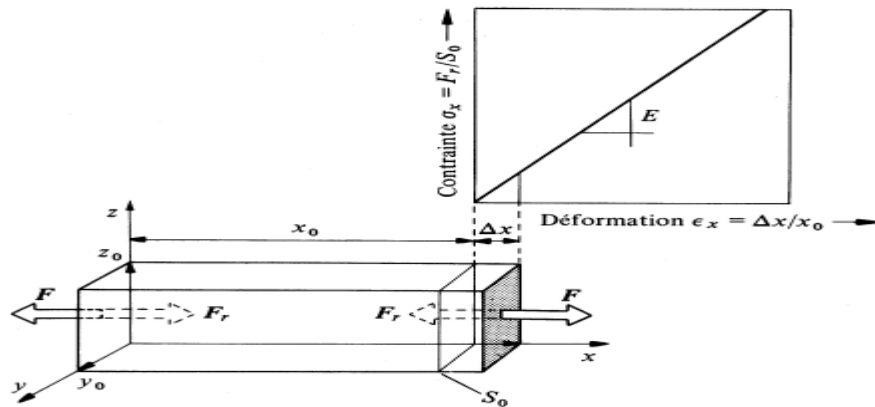


FIG. 6.1 Extension uniaxiale d'un barreau élastique de section initiale $S_0 = y_0z_0$ et de longueur initiale x_0 . En dessinant cette figure, on n'a pas représenté la contraction latérale qui va de pair avec l'allongement de l'éprouvette lors de l'application de la force F .

Le rapport entre l'allongement Δx et la longueur initiale x_0 définit la déformation relative:

$$\epsilon_x = \frac{\Delta x}{x_0} \quad (6.1)$$

Cet allongement entraîne l'apparition d'une force de rétraction F_r qui est égale en valeur absolue et de sens opposé à la force appliquée F :

$$F + F_r = 0 \quad (6.2)$$

Si on se limite aux petites déformations ($\leq 0,1\%$ max), il existe une relation linéaire qui relie la **contrainte** σ_x (la force de rétraction par unité de section), à la déformation relative ϵ_x :

$$\sigma_x = \frac{F_r}{S_0} = E\epsilon_x \quad (6.3)$$

Dans cette expression qui définit la loi de Hooke, F_r est la valeur absolue de la force de rétraction F_r , S_0 représente la section initiale de l'éprouvette et E le module d'élasticité ou module de Young (rigidité) qui caractérise la résistance du solide à la déformation uniaxiale.

6.2.1 Contraction latérale et coefficient de Poisson

L'allongement Δx de l'éprouvette dans le sens de la traction entraîne une augmentation de son volume. Dans le cas d'une déformation élastique, cette augmentation de volume est partiellement compensée par la contraction latérale de l'éprouvette, Δy et Δz suivant les directions perpendiculaires à la traction y et z . Il se produit donc une certaine augmentation du volume de l'éprouvette.

La déformation relative dans les directions y et z perpendiculaire à la direction de traction s'écrit:

$$\varepsilon_y = \frac{\Delta y}{y_0} \text{ et } \varepsilon_z = \frac{\Delta z}{z_0} \quad (6.4)$$

Pour un matériau isotrope, les déformations relatives ε_y et ε_z sont égales.

L'effet de la contraction latérale est généralement mesuré par rapport à la déformation dans la direction de la traction. On définit ainsi le coefficient de Poisson ν :

$$\nu = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} = -\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x} \quad (6.5)$$

On relie aisément la variation de volume durant l'extension uniaxiale au coefficient de Poisson ν . En effet, la variation relative de volume Δ s'écrit:

$$\Delta = \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (6.6)$$

avec

$$V_0 = x_0 y_0 z_0 \quad (6.7)$$

et

$$V = x_0 \left(1 + \frac{\Delta x}{x_0}\right) y_0 \left(1 + \frac{\Delta y}{y_0}\right) z_0 \left(1 + \frac{\Delta z}{z_0}\right) \quad (6.8)$$

En se limitant aux petites déformations, on peut négliger les termes contenant des infiniment petits d'ordre 2 et supérieurs à 2. Ceci permet d'écrire, en tenant compte des équations 6.6, 6.7 et 6.8, que:

$$\Delta = \frac{\Delta x}{x_0} + \frac{\Delta y}{y_0} + \frac{\Delta z}{z_0} = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z \quad (6.9)$$

En introduisant dans l'équation 6.9 la valeur de ν tirée de (6.5), on obtient finalement:

$$\Delta = \varepsilon_x (1 - 2\nu) \quad (6.10)$$

Les diverses valeurs du coefficient de Poisson ν sont résumées à la figure 6.3. La valeur limite supérieure de ν est égale à 0,5. Elle correspond à une variation nulle du volume lors de l'extension ($\Delta = 0$). Cette valeur limite est pratiquement atteinte pour les caoutchoucs ($\nu = 0,49$) qui se déforment en traction de manière élastique pratiquement sans augmentation de volume. Pour les métaux, le coefficient de Poisson est voisin de 0,35. Pour les céramiques, ν est généralement compris entre 0,07 et 0,27.

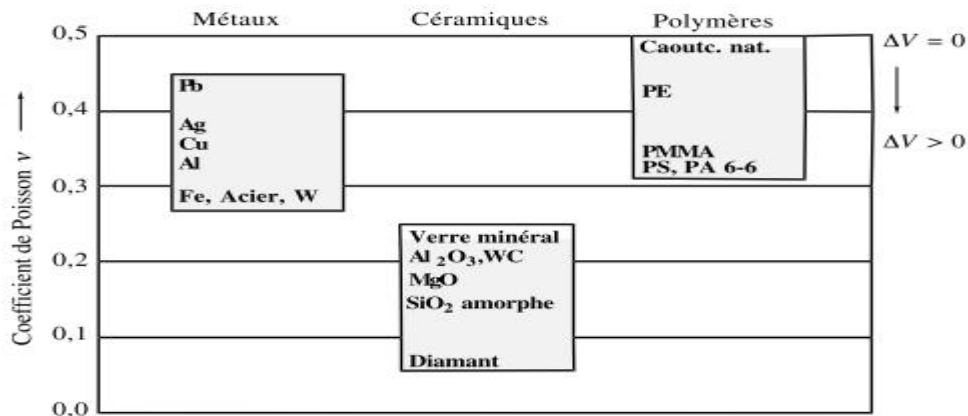


FIG. 6.3 Valeurs indicatives des coefficients de Poisson ν de divers types de matériaux pour la déformation élastique à température ambiante.

6.2.2 Cisaillement simple

Les forces de cisaillement jouent un rôle très important dans le comportement des matériaux. Ce sont des forces de cisaillement qui interviennent quand on applique les patins d'un frein sur la jante d'une roue de vélo ou les mâchoires d'un frein à disque de voiture.

Un exemple de déformation en cisaillement est représenté à la figure 6.4. Une barre prismatique est fixée par une face de surface S_0 sur un support rigide, tandis que sur la face opposée, on applique une force transversale F parallèle au plan xy . Cette force induit une déformation qui est mesurée par **l'angle de cisaillement**

$$\gamma = \Delta y / z_0$$

Pour cette déformation qui s'effectue à volume constant, il existe une relation entre la contrainte par unité de surface, la scission $\tau = F / S_0$ et l'angle de cisaillement γ :

$$\tau = G \operatorname{tg} \gamma \approx G \gamma \quad (6.11)$$

Car pour les petites déformations $\operatorname{tg} \gamma \approx \gamma = \Delta y / z_0$. Le module correspondant à cette déformation est le module de cisaillement G .

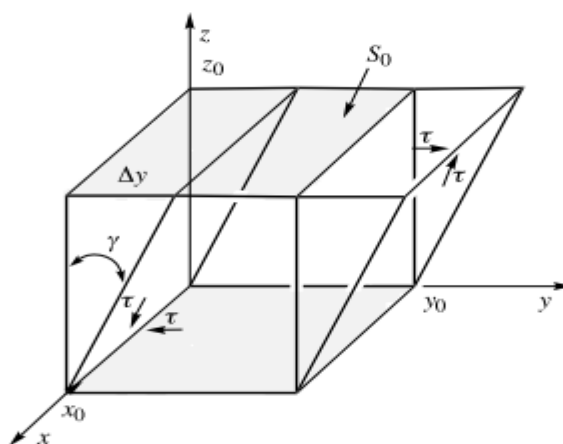


FIG. 6.4 Le cisaillement simple. La force appliquée par unité de section, $\tau = F/S_0$, est la scission et γ est l'angle de cisaillement

6.2.3 Compression uniforme (hydrostatique)

La compression uniforme constitue le troisième type de déformation simple. Celui-ci apparaît lorsqu'un solide est soumis à une pression hydrostatique. Il existe une relation simple entre la pression hydrostatique (contrainte) p , et la variation relative de volume $\Delta = \Delta V/V$. Celle-ci s'écrit:

$$p = -K \Delta \quad (6.12)$$

Dans cette expression, K est le module de compressibilité volumique. Le signe négatif qui intervient dans cette expression résulte de ce que la variation de volume est négative lorsque la pression est positive.

6.2.4 Relation entre les différents modules élastiques

Nous avons défini trois modules E , G et K , qui permettent de caractériser le comportement élastique d'un matériau. Ces trois constantes résultent de la proportionnalité qui existe entre la contrainte et la déformation pour ces trois types de déformations simples:

$$\begin{aligned}
\sigma &= E\varepsilon \\
\tau &= G\gamma \\
p &= -K\Delta
\end{aligned}
\tag{6.13}$$

Ces trois expressions de la loi de Hooke ne sont valables que pour les petites déformations (élasticité linéaire). Cette limite de déformation linéaire est environ égale 0,1% pour les matériaux à haut module comme les métaux. Au-delà de cette limite des phénomènes de déformation permanente (plastique) apparaissent dans un grand nombre de cas.

Les trois modules E, G et K, ainsi que le coefficient de Poisson ν sont reliés entre eux par les équations suivantes:

$$E = \frac{9KG}{G + 3K} = 3K(1 - 2\nu) = 2G(1 + \nu) \tag{6.14}$$

En d'autres termes, parmi les quatre constantes élastiques, il n'en existe que deux qui soient indépendantes. Ces relations ne sont valables que pour les solides isotropes. Dans le cas le plus général d'un solide anisotrope, il existe 21 constants élastiques indépendants.

Pour des matériaux isotropes, le cisaillement simple et la compression uniforme constituent deux types de déformations élémentaires car elles maintiennent l'une le volume, l'autre la forme de l'éprouvette constante. L'élongation uniaxiale n'est pas une déformation élémentaire car elle fait varier simultanément, sauf pour les caoutchoucs, le volume et la forme de l'éprouvette.

TABLEAU 6.5 Relation entre K, G et E.

État physique	K	G, E
Liquide	grand	0
Caoutchouc	grand	petit ($E, G \ll K$)
Cristaux, verres	grand	grand ($E, G \approx K$)

Dans le tableau 6.5 nous avons résumé les valeurs relatives des constantes élastiques. Dans le cas des caoutchoucs, K est grand vis-à-vis de E et G, c'est-à-dire que pour les déformations mécaniques, les élastomères peuvent être considérés comme des corps pratiquement incompressibles, ce qui signifie que le coefficient de Poisson ν est pratiquement égal à 0,5 et que l'équation 6.14 se réduit à:

$$E \approx 3G \text{ et } K \rightarrow \infty \tag{6.15}$$

6.3 THERMODYNAMIQUE ET ORIGINE ATOMIQUE DE L'ÉLASTICITÉ

6.3.1 Thermodynamique de l'extension uniaxiale isotherme

Il est utile de déterminer les relations existant entre la force de rétraction, la longueur et la température d'une éprouvette soumise à la déformation et les grandeurs thermodynamiques fondamentales qui sont l'énergie (ou l'enthalpie) libre, l'énergie interne (ou l'enthalpie) et l'entropie.

Considérons à titre d'exemple un barreau élastique (fig. 6.6) de longueur au repos égale à l_0 et maintenu à une longueur $l > l_0$ par la force F. Appliquons à cette éprouvette une déformation dl et étudions l'application, à ce processus, de la première et de la deuxième loi de la thermodynamique classique. La variation d'énergie interne dU résultant de cette déformation élémentaire s'écrit:

$$dU = dq - dW \quad (6.16)$$

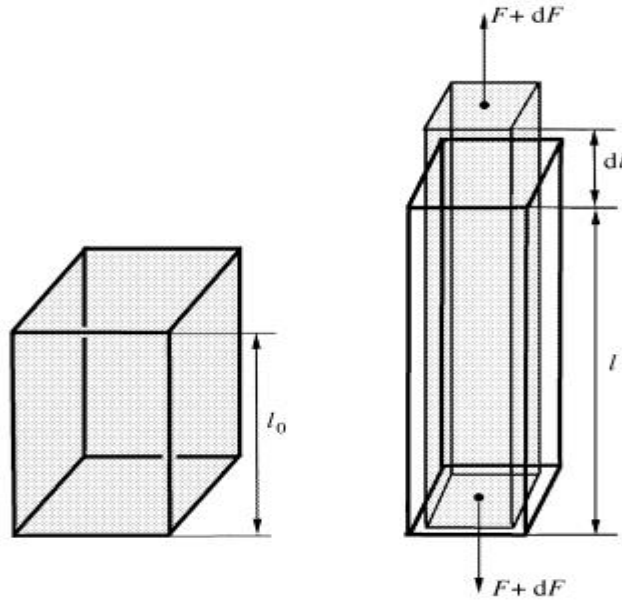


FIG. 6.6 Extension uniaxiale d'un barreau élastique, maintenu à la longueur l par une force F et ensuite allongé d'un incrément dl par un incrément de force dF .

Où dq est égal à la quantité de chaleur absorbée par le système durant la déformation et dW représente le travail effectué par celui-ci. Si on se limite au cas des processus réversibles, l'effet thermique dq est relié à la variation d'entropie dS par:

$$dq = TdS \quad (6.17)$$

Le travail effectué par le système dW se décompose en deux termes liés au travail effectué par la force de rétraction élastique et par le travail de la pression p :

$$dW = -F_r dl + pdV \quad (6.18)$$

Rappelons que la force de rétraction élastique F_r est égale en valeur absolue et de sens opposé à la force appliquée F :

$$F_r = -F \quad (6.19)$$

La variation d'énergie interne durant la déformation uniaxiale réversible est donc donnée par:

$$dU = TdS + F_r dl - pdV \quad (6.20)$$

Si on définit l'énergie libre A (fonction de Helmholtz) de la manière habituelle:

$$A = U - TS \quad (6.21)$$

on peut relier la variation d'énergie libre dA à la variation d'entropie et au travail effectué par le système. On obtient ainsi:

$$dA = -SdT - pdV + F_r dl \quad (6.22)$$

Si la déformation élastique se déroule à T et V constants, l'expression (6.22) se réduit à $dA = F_r dl$ ou $(\partial A / \partial l)_{T,V} = F_r$. Pour T et V constants et en prenant en considération l'équation (6.21), on écrit:

$$F_r = \left(\frac{\partial A}{\partial l} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V} \quad (6.23)$$

On en déduit que la force de rétraction élastique, à V et T constants, est égale à l'augmentation de l'énergie libre du système par unité de longueur de l'extension. La force de rétraction élastique peut être scindée en deux

contributions, d'une part la force de rétraction interne ou enthalpique $F_{r,i}$, et d'autre part la force de rétraction dite entropique $F_{r,e}$. L'énergie mécanique apportée au système par la déformation peut être stockée sous forme d'une augmentation de l'énergie interne résultant d'une modification des distances interatomiques ou des angles de valence. L'énergie peut aussi être dissipée dans l'environnement sous forme de chaleur avec une diminution correspondante de l'entropie du système qui s'accompagne d'une augmentation de l'ordre résultant d'une orientation des chaînes.

6.3.2 Relation entre les grandeurs thermodynamiques et les phénomènes se déroulant à l'échelle atomique durant la déformation

D'une manière générale, la force de rétraction élastique est toujours induite par le déplacement des atomes de leur position d'équilibre. Dans les solides à élasticité enthalpique (métaux, céramiques cristallines, verres minéraux ou organiques, polymères thermodurcis très réticulés, etc.), la force de rétraction élastique (fig. 6.7(a)) résulte d'un déplacement minime des atomes du solide de leur position d'équilibre. L'énergie de cohésion de ces solides étant très grande, les forces de rétraction élastique sont très intenses, le module d'élasticité est élevé et le domaine élastique réversible très limité ($\epsilon < 0,5\%$). Dans ce cas, la déformation va de pair avec une augmentation importante de l'énergie interne (ou de l'enthalpie) du système, tandis que l'entropie n'est pratiquement pas modifiée puisque les atomes s'écartent très peu de leur position d'équilibre (fig. 6.7 (b)).

Les solides à élasticité entropique (élastomères) (fig. 6.7 (c)) sont constitués d'un ensemble de chaînes polymères reliées entre elles par un petit nombre de liaisons pontales (~1 unité pontale pour 100 unités structurales). C'est ce réseau tridimensionnel qui assure la réversibilité de la déformation.

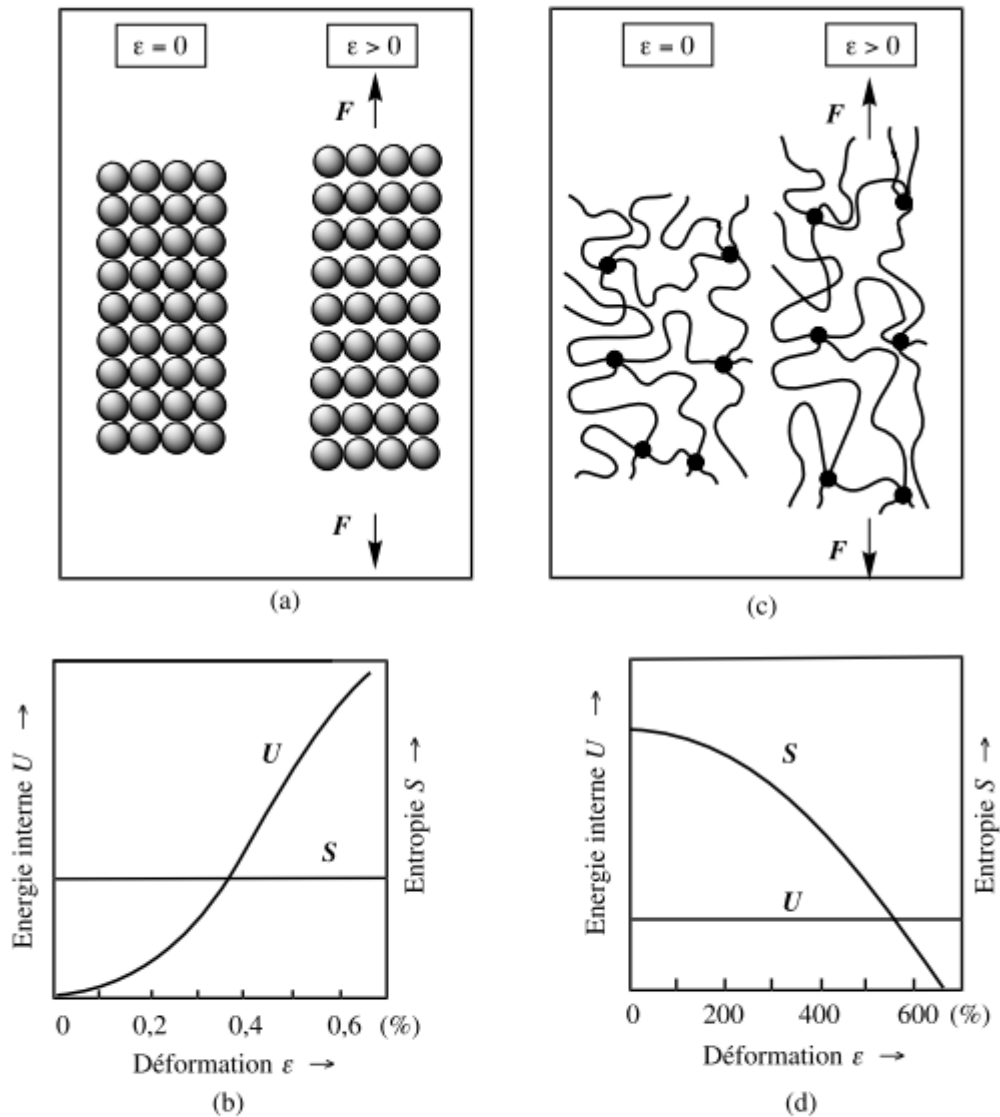


FIG. 6.7 Mécanismes intervenant à l'échelle atomique dans l'élasticité des solides en relation avec variations de l'énergie interne U et de l'entropie S : (a) mécanisme de la déformation et (b) variat d'énergie interne dans les solides à élasticité enthalpique (métaux et céramiques); (c) mécanisme déformation et (d) variation d'entropie dans les solides à élasticité entropique (élastomères). À noter différence de l'échelle de déformation ϵ entre (b) et (d).

Nous nous bornerons à l'étude de deux cas limites: celui du cristal parfait, peu déformable, caractérisé par la présence d'un réseau de liaisons fortes (métalliques, ioniques ou covalentes) et celui du caoutchouc idéal très déformable en raison de la cohésion très faible entre les segments des chaînes polymères.

Remarquons que la plupart des matériaux courants sont des solides à élasticité enthalpique dont le module d'élasticité varie sur trois ordres de grandeur du diamant ($E = 10^3$ GPa) aux verres organiques ($E \approx 2$ GPa). Cette variation du module d'élasticité dépend d'abord de la nature des liaisons, ce qui explique par exemple la différence de module d'élasticité entre les verres minéraux ($E \approx 70$ GPa) et les verres organiques ($E \approx 2$ GPa). En effet, la cohésion entre les chaînes polymères des verres organiques est assurée par des liaisons secondaires (~ 40 kJ mol⁻¹) alors que dans le cas des verres minéraux, il n'existe que des liaisons fortes ioniques ou covalentes polaires. Les propriétés mécaniques sont également influencées par la structure. Ainsi, les matériaux amorphes ont en général un module d'élasticité plus faible que celui des solides cristallins.

6.3.3 Déformation élastique du cristal parfait

Dans ce calcul de la déformation élastique du cristal parfait, on se limite au cas d'un solide cristallin ayant une maille cubique primitive P ; chaque nœud étant occupé par un atome sphérique de diamètre r_0 qui est égal à la

distance interatomique. On considère que chaque atome occupe un cube de volume égal à r_0^3 . On se bornera à l'étude de la déformation d'un cristal prismatique en extension (fig. 6.8) et pour simplifier les calculs, on choisit une direction de traction parallèle à une arête de la maille élémentaire. Ainsi que la montre l'expression (6.29), la déformation relative ε_x du solide est la même à l'échelle macroscopique et au niveau de l'atome:

$$\varepsilon_x = \frac{\Delta x}{x_0} = \frac{\Delta r_x}{r_0} \quad (6.29)$$

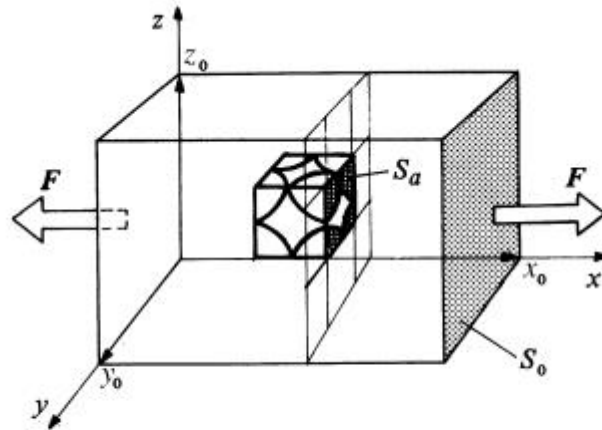


FIG. 6.8 Déformation uniaxiale d'un cristal prismatique de section S_0 et de longueur x_0 dont la maille élémentaire est cubique primitive et le motif, un atome de diamètre r_0 . $S_a = r_0^2$ est la section occupée par un atome. La direction de traction est parallèle à une arête de la maille élémentaire.

Pour les matériaux isotropes, la déformation latérale se répercute également à l'échelle microscopique dans les mêmes proportions qu'au niveau macroscopique:

$$\varepsilon_y = \varepsilon_z = \frac{\Delta r_y}{r_0} = \frac{\Delta r_z}{r_0} \quad (6.30)$$

Ce type de déformation qui se répercute à l'échelle microscopique dans les mêmes proportions que la déformation macroscopique est appelée déformation affine. Dans le cas des solides cristallins, ce comportement n'est observé qu'aux petites déformations ($\varepsilon_x < 0,5\%$).

Lorsqu'on déforme élastiquement un solide cristallin, on observe l'apparition d'une force de rétraction qui est induite par le déplacement des atomes en dehors de leur position d'équilibre. Si on se limite aux petites déformations, la force de rétraction élastique $f_{r,x}$ entre deux atomes voisins est proportionnelle à la variation de la distance interatomique Δr_x parallèlement à la direction de déformation x :

$$f_{r,x} = C\Delta r_x \quad (6.31)$$

$f_{r,x}$ représente la force de rétraction microscopique agissant entre deux atomes occupant chacun une section $S_a = r_0^2$ (fig. 6.8). Il faut noter que $f_{r,x}$ représente en réalité une différence de force $\Delta f_{r,x}$ par rapport à la position d'équilibre ($f_{r,x} = 0$). C est une constante de proportionnalité qui est fonction de l'énergie de liaison. La force de rétraction macroscopique F_r , qui est liée à la force de rétraction microscopique $f_{r,x}$, est proportionnelle au nombre d'atomes se trouvant dans la section S_0 :

$$F_r = \frac{S_0}{r_0^2} f_r = \frac{S_0}{r_0^2} C\Delta r \quad (6.32)$$

Pour simplifier les notations, nous avons utilisé dans (6.32) f_r pour $f_{r,x}$ et Δr pour Δr_x . Comme:

$$\frac{\Delta r}{r_0} = \frac{\Delta x}{x_0} = \varepsilon_x \quad (6.29)$$

On peut écrire que:

$$F_r = \frac{S_0 C}{r_0} \frac{\Delta x}{x_0} \quad (6.33)$$

Si on introduit la contrainte σ_x , on obtient:

$$\sigma_x = \frac{F_r}{S_0} = \frac{C}{r_0} \varepsilon_x \quad (6.34)$$

L'expression C/r_0 est une grandeur qui caractérise l'élasticité du matériau. C'est le module d'élasticité ou module de Young E qui a été défini en (6.3) en introduisant la loi de Hooke

$$\sigma_x = E \varepsilon_x \quad (6.3)$$

CHAPITRE 7 DÉFAUTS DE LA STRUCTURE CRISTALLINE

7.1 DÉFAUTS PONCTUELS

7.1.1 Lacunes et atomes étrangers

Lorsqu'un défaut existe à l'échelle d'un atome, on parle alors d'un défaut ponctuel (fig. 7.1). Comme tous les défauts, les défauts ponctuels déforiment le réseau et génèrent un champ de contrainte dans le cristal qui englobe un volume largement plus grand que celui du défaut même. Celui-ci est représenté schématiquement par des flèches à la figure 7.1.

On distingue trois types principaux de défauts ponctuels:

1. **La lacune** caractérise l'absence d'un atome d'un site normal du réseau cristallin (A).
2. **L'interstitiel** apparaît lorsqu'un atome étranger de petite taille (B) s'insère dans les espaces vides du réseau cristallin. Lorsqu'un atome constitutif du cristal est placé en insertion, on a affaire à un auto-interstitiel (B').
3. **L'atome en substitution** résulte du remplacement d'un atome constitutif du cristal placé en position régulière par un atome étranger (C, C').

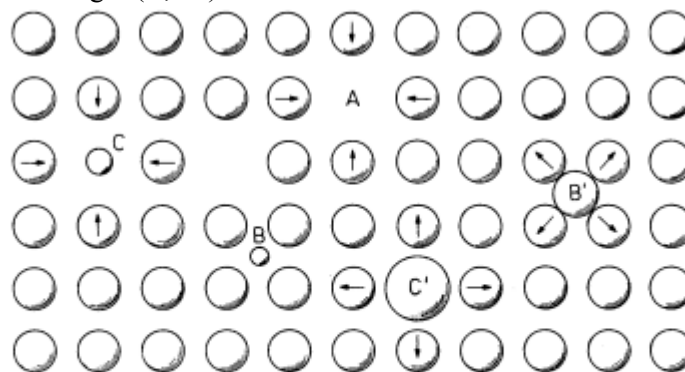


FIG. 7.1 Types de défauts ponctuels dans un cristal: (A) lacune; (B) atome étranger interstitiel; (B') atome auto-interstitiel; (C, C') atomes étrangers en substitution.

Les lacunes constituent un type de défaut ponctuel très important car elles facilitent le déplacement des atomes du cristal. Ce phénomène, appelé diffusion, est esquissé à la figure 7.2. La diffusion contrôle dans une large mesure le comportement des matériaux à haute température (fluage, traitements thermiques).

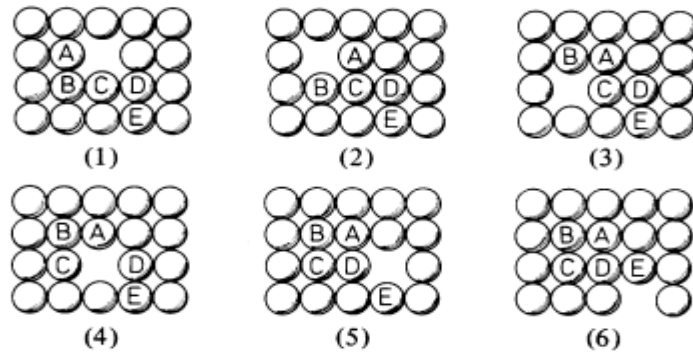


FIG. 7.2 Mécanisme de migration lacunaire des atomes dans un réseau cristallin: changement de position entre atomes et lacunes (1 à 6).

7.1.2 Concentration des défauts ponctuels

À chaque température, il existe une concentration d'équilibre en lacunes. Cette concentration d'équilibre (fraction molaire x_l), qui tend vers zéro lorsque la température approche de 0 K, augmente avec la température, comme on peut le voir à la figure 7.3 pour le cuivre. Ainsi, on note qu'à la température de 1300 °C, proche de la température de fusion (1356 K), la concentration est voisine d'une unité pour 2500 sites (0,4‰). A cette température, il existe $3 \cdot 10^{19}$ lacunes par cm^3 de cuivre ($7,5 \cdot 10^{22}$ atomes cm^{-3}). A basse température, la concentration d'équilibre diminue fortement. Ainsi, pour le cuivre à l'ambiance $X_l = 10^{-17}$ contre $3 \cdot 10^{-4}$ au voisinage de la température de fusion.

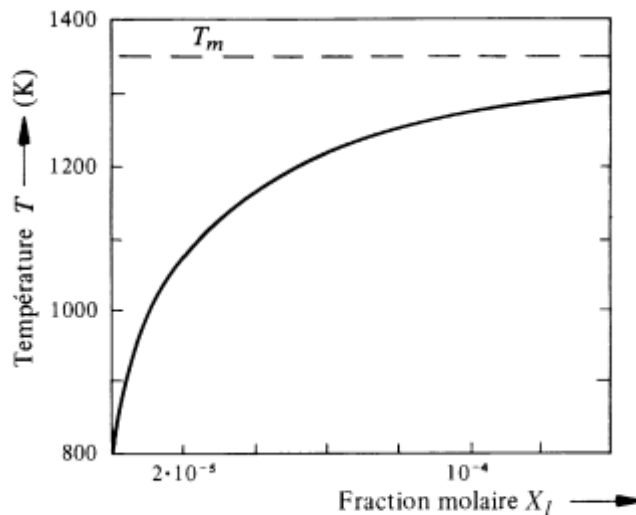


FIG. 7.3 Variation de la concentration (fraction molaire X_l) des lacunes dans le cuivre en équilibre en fonction de la température.

Lorsque les défauts sont créés par l'agitation thermique, comme c'est le cas pour les lacunes, il existe à chaque température une concentration d'équilibre en défauts. L'introduction d'un défaut dans un cristal s'accompagne d'une augmentation de son énergie interne U ou de son enthalpie H ($H \approx U$ pour les phases condensées). Ainsi, pour une lacune, l'enthalpie de formation ΔH_f est de l'ordre de 1 eV (97 kJ mol⁻¹).

La création d'un défaut s'accompagne également d'une augmentation importante de l'entropie S du système, car le défaut introduit dans la structure cristalline un désordre configurationnel supplémentaire. Jusqu'à une concentration déterminée, la formation de défauts s'accompagne d'une diminution de l'enthalpie libre G du système :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{7.1}$$

L'équilibre thermodynamique est atteint, à pression et à température constantes, lorsque l'enthalpie libre G est minimum ou, ce qui revient au même, lorsque la variation de G avec la concentration (dG/dX_i) est nulle.

Connaissant l'enthalpie libre de formation ΔG_f d'une mole de défauts, on calcule à l'aide de l'équation (7.2) la concentration d'équilibre en défauts. Ainsi, si on a un cristal atomique contenant N atomes identiques et n défauts ponctuels, on calcule la fraction molaire en lacune

$$X_l = n/N = \exp(-\Delta G_f/RT) \quad (7.2)$$

Dans cette expression, R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$). La formation des lacunes est une réaction qui s'accompagne d'une absorption d'énergie (réaction endothermique) et d'une augmentation du désordre (augmentation de l'entropie). Il s'ensuit que la concentration des lacunes augmente avec la température.

7.2.2 Défauts ponctuels dans les solides ioniques et dans les polymères organiques

Dans les cristaux monoatomiques comme les métaux, les défauts ponctuels sont créés de manière indépendante les uns des autres. Dans les cristaux ioniques, la neutralité électrique doit être maintenue et les défauts sont créés par paires de signes opposés. Ainsi, on distingue les **défauts de Schottky** composés d'une lacune anionique et d'une lacune cationique, et les **défauts de Frenkel** constitués d'un ensemble formé d'une lacune (cationique ou anionique), et d'un ion (anion ou cation) interstitiel (fig.7.6). Dans le cas des défauts de Schottky, la lacune créée par le départ d'un cation est chargée négativement tandis que celle créée par le départ d'un anion est chargée positivement. Dans le cas des défauts de Frenkel, il y a formation suivant le cas d'une lacune chargée négativement ou positivement tandis que l'atome en position interstitielle amène un excès de charge positive ou négative dans cette partie du cristal.

On rencontre en principe dans les polymères organiques le même type de défauts que dans les solides métalliques et ioniques. La structure cristalline des polymères organiques comporte également un nombre très élevé de défauts qui sont induits par la structure en chaîne.

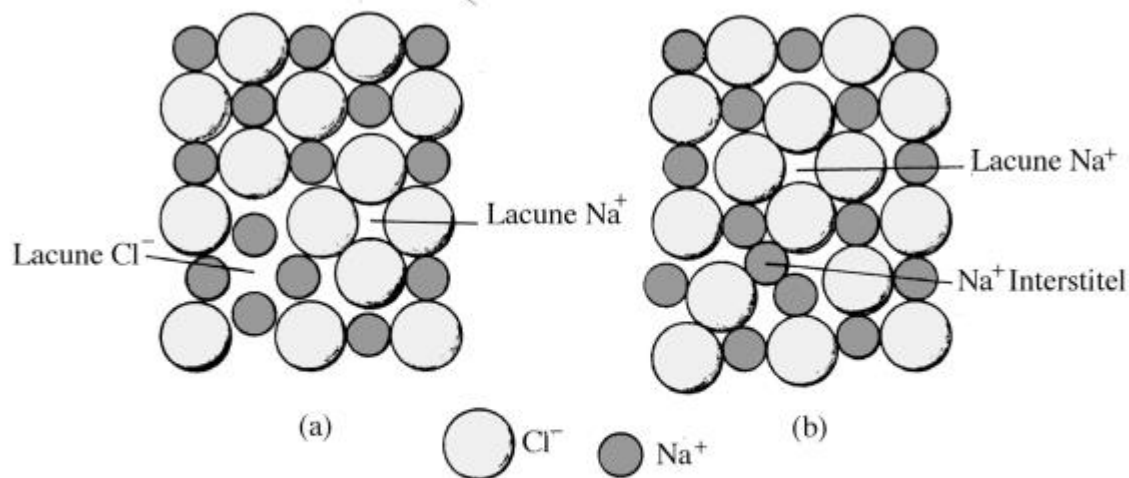


FIG. 7.6 Défauts ponctuels dans les cristaux ioniques (exemple du NaCl): (a) présence de deux lacunes de charges opposées (défaut de Schottky); (b) formation d'une paire lacune-atome interstitiel (défaut de Frenkel).

7.2 DÉFAUTS LINÉAIRES OU DISLOCATIONS

7.2.1 Géométrie des dislocations

La dislocation est un défaut du cristal qui résulte d'une perturbation de la structure centrée autour d'une ligne (rangée réticulaire). Pour nous aider à percevoir la géométrie de ce défaut, imaginons l'expérience suivante: coupons un cristal à réseau cubique idéal (fig. 7.11 (a)) selon un plan ABCD en déplaçant sa partie supérieure d'une distance interatomique. Pour permettre de reformer les liaisons interatomiques, il est nécessaire que le

déplacement s'effectue le long du plan de coupe ABCD. Il existe dans ce plan deux directions de déplacement particulières:

- Lorsque le déplacement des atomes est effectué dans une direction perpendiculaire à la ligne AB (fig. 7.11(b)), on comprime la partie supérieure du cristal et on observe la formation d'un plan réticulaire, ABEF qui se termine à l'intérieur du cristal le long de la ligne de dislocation (ligne AB). Ce plan d'atomes supplémentaires s'enfonce donc comme un coin dans le cristal, d'où le nom dislocation-coin donné à ce type de défaut. À l'extérieur du cristal, on observe la formation d'une marche CC'DD' dont la largeur caractérise le déplacement des atomes le long du plan de coupe.
- Si le déplacement des atomes se fait parallèlement à la ligne de dislocation AB (fig. 7.11(c)), on induit une torsion hélicoïdale du cristal qui a la ligne AB comme axe. Ce défaut linéaire est appelé dislocation-vis. Les signes extérieurs du glissement des atomes sont les marches ADD' et BCC'.

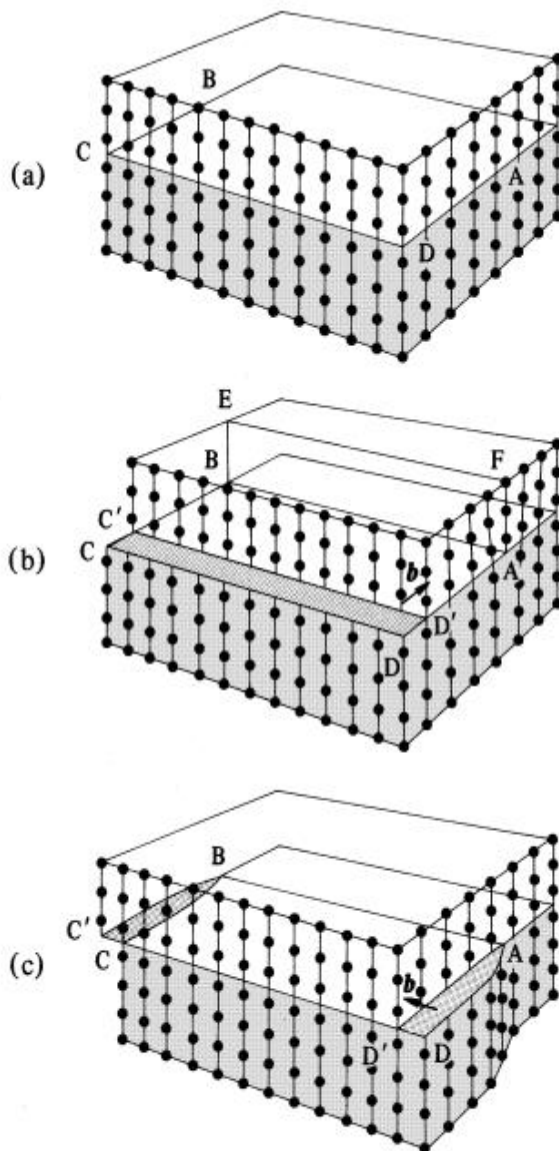


FIG. 7.11 Géométrie des dislocations dans un cristal à réseau cubique: (a) réseau sans défaut; (b) dislocation-coin; (c) dislocation-vis. Pour les deux types de dislocations on a indiqué le vecteur qui caractérise le déplacement des atomes du réseau cristallin, appelé vecteur de Burgers b .

7.2.2 Densité des dislocations

La densité des dislocations ρ est une mesure de la longueur totale des lignes de dislocations par unité de volume. Cette densité de dislocations s'exprime donc par:

$$\rho = \frac{\text{longueur des dislocations}}{\text{volume du cristal}} \quad (7.3)$$

Dans les métaux, la densité de dislocations augmente considérablement durant la déformation plastique. Les valeurs caractéristiques de la densité ρ sont de 10^5 à 10^6 cm⁻² pour un métal recuit. Dans le cas extrême, lors de déformation plastique importante, on a déterminé que la densité maximale des dislocations était de l'ordre de 10^{12} cm⁻². Ceci correspond à 10 000 000 km de lignes de dislocations par cm³ de cristal déformé. Ceci signifie que dans un cristal déformé il y a environ 10^{20} atomes par cm³ qui sont affectés par les dislocations. Comme 1 cm³ d'un cristal métallique contient environ 10^{23} atomes, la fraction des atomes perturbés ($\sim 10^{-3}$) reste relativement faible et la structure cristalline est en majeure partie préservée.

7.3 DÉFAUTS BIDIMENSIONNELS

7.3.1 Joints de grains

Nous avons vu précédemment qu'un grand nombre de matériaux ont une structure polycristalline, c'est-à-dire une structure formée de cristaux de petite taille (grains). Les régions où les grains se touchent sont appelées joints de grains. Ceux-ci constituent des zones de transition caractérisées par une structure plus ou moins perturbée permettant l'accommodation géométrique et cristallographique des cristaux.

Il existe deux types de joints simples: les joints de flexion qui contiennent l'axe de rotation des grains (fig. 7.23 (a)) et les joints de torsion qui sont perpendiculaires à cet axe (fig. 7.23 (b)).

La figure 7.24 (a) décrit la structure cristalline de deux grains à réseau cubique simple faisant entre eux un angle de désorientation θ de quelques degrés.

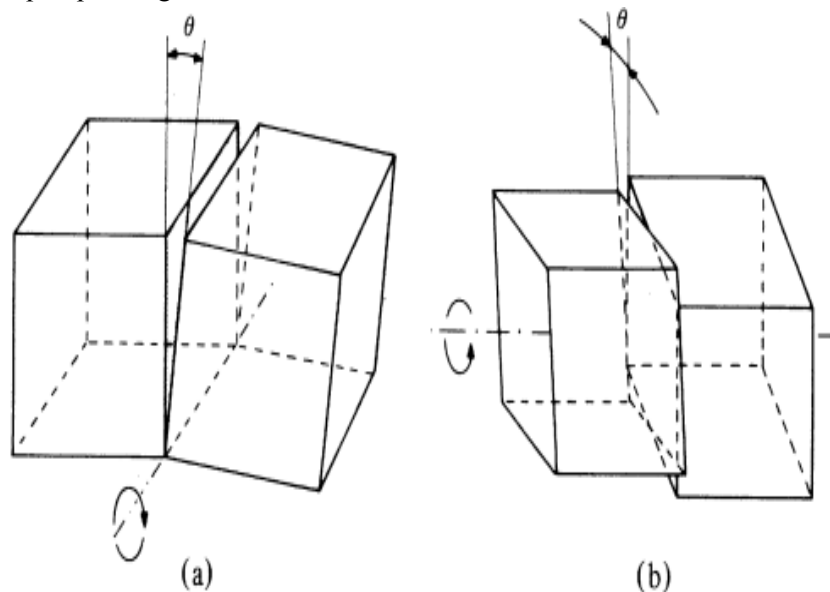


FIG. 7.23 Types de joints: (a) joint de flexion; (b) joint de torsion.

CHAPITRE 8 ALLIAGES ET DIAGRAMMES DE PHASES

8.1 GÉNÉRALITÉS

8.1.1 Alliages

La notion d'alliage était initialement réservée aux métaux. De manière classique, un alliage est un matériau à caractère métallique combinant un ou plusieurs métaux et éventuellement des éléments à caractère non métallique. Cette notion, qui est actuellement en pleine évolution, est progressivement étendue aux autres matériaux (céramiques, polymères), et on définit maintenant un alliage comme une combinaison d'atomes, d'ions, ou de molécules pour former un matériau dont les propriétés diffèrent de celles des constituants.

Un alliage est généralement composé de plusieurs phases de taille microscopique ayant une composition et une structure différente qui contribuent de manière synergique aux propriétés du matériau. Un exemple bien connu d'un alliage métallique à deux phases est celui des aciers au carbone. Si on prend comme exemple un mélange de 99,2% Fe et 0,8% C (% pds), on obtient un matériau dont les grains sont formés de lamelles minces alternées de Fe_α ductile et de carbure de fer Fe_3C dur qui constituent les deux phases du matériau. L'ensemble peut donner naissance

à un acier à haute résistance mécanique (câble de téléphérique par exemple).

8.1.2 Les phases et leurs constituants

Chaque matériau est constitué d'un grand nombre d'atomes ($\sim 10^{23}$ par cm^3) ou de molécules. Les éléments chimiques dans le cas des métaux, les molécules dans le cas des polymères et les composés chimiques formant les céramiques, sont appelés **constituants**.

Quelques exemples devraient aider à clarifier les concepts. Le Cu pur, qui forme une seule phase, n'est pas un alliage. Le Cu pur a une conductivité électrique très élevée, mais sa résistance mécanique n'est pas suffisante lorsque les contraintes mécaniques sont élevées. Pour le durcir, on ajoute un autre constituant, le Sn par exemple, mais cette augmentation des propriétés mécaniques se fait au détriment de la conductivité électrique qui diminue. En ajoutant une certaine quantité de Sn au Cu, on obtient un bronze qui est un alliage constitué de deux phases: $Cu + Cu_xSn_y$.

Le rubis utilisé pour la construction des lasers est un alliage monocristallin de Al_2O_3 (saphir) et de 0,05 pour-cent de Cr_2O_3 . La couleur rouge caractéristique de ce cristal est due à la présence d'ions Cr^{3+} dispersés dans le cristal de saphir sous forme de solution solide. Dans ce cas, l'alliage ne comporte qu'une seule phase bien qu'ayant deux constituants.

Un alliage est donc, en général, composé de deux ou de plusieurs constituants et comporte une ou plusieurs phases. Une phase est une partie du système dans laquelle la composition (nature et concentration des constituants présents) et l'organisation atomique (structure cristalline ou amorphe...) sont fixées. Dans un système en équilibre, chaque phase a une composition fixée qui est homogène dans toute son étendue. Dans les systèmes hors d'équilibre, très fréquemment rencontrés dans les matériaux, la composition peut varier en fonction du temps et de la localisation à l'intérieur du matériau considéré. Chaque phase est séparée des autres phases du système par une interface. Les phases amorphes et cristallines se distinguent par leurs arrangements atomiques différents. Dans la même optique, l'élément fer (Fe) peut exister à l'état de vapeur, de liquide, de cristal cubique à faces centrées ou de cristal cubique centré, ce qui représente quatre phases différentes. À des pressions très élevées, comme celles existant à l'intérieur du globe terrestre, le fer forme également un cristal hexagonal.

8.1.3 Solutions solides

L'expérience quotidienne permet de comprendre, de manière intuitive, le phénomène de dissolution des substances solides dans les solvants. Quoique plus difficile à saisir, la notion de solubilité d'un solide dans un autre solide est un cas entièrement analogue. Le mélange de deux éléments A et B à l'état solide forme une solution solide dont l'élément mineur est le soluté. Dans le cas de solution solide cristalline, on parle de solution si la structure de la phase formée par le constituant principal A n'est pas modifiée par l'adjonction du soluté B, bien que la composition chimique globale soit différente.

Dans certains cas, les constituants A et B de l'alliage A-B possèdent la même structure cristalline. La solubilité de A dans B, ou de B dans A peut être totale. Il n'existe alors qu'une seule phase solide. Lorsque les

rayons atomiques diffèrent trop, l'identité des réseaux de deux constituants n'est plus suffisante pour assurer une solubilité complète. Dans ce cas, la solubilité est limitée.

8.1.4 Interfaces entre phases

Une phase occupe un volume déterminé, limité dans l'espace par une interface qui la sépare d'une autre phase fig8.3. Les joints de grains constituent un type particulier d'interface puisqu'ils marquent la limite entre deux grains cristallins d'une même composition et d'une même structure, mais d'orientation différente. Du point de vue thermodynamique, on caractérise l'interface par son **énergie spécifique interfaciale** γ [Jm^{-2}],

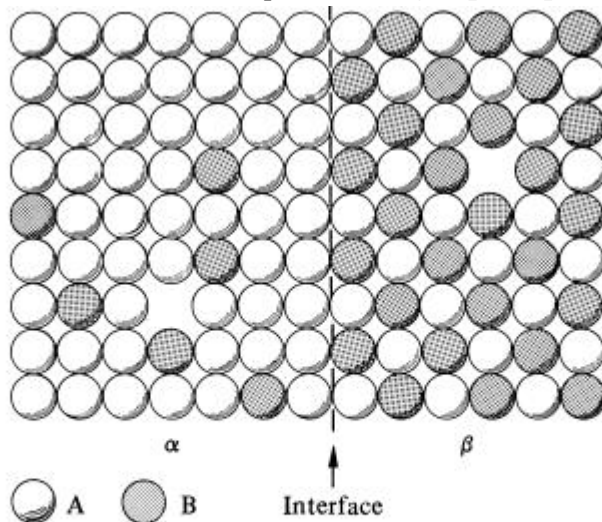


FIG. 8.3 Deux phases à structure cristalline cubique: la phase α est une solution de substitution d'atomes B dans un cristal d'atomes A. La phase β est un composé intermétallique du type AB.

8.2 SYSTÈMES À UN CONSTITUANT

8.2.1 Diagramme de phases d'une substance pure cristallisable

Toute substance peut en principe exister sous trois états physiques distincts: solide cristallin, liquide ou gaz. Une substance pure peut en principe exister sous ces trois formes en fonction de la température et de la pression. Un schéma du diagramme d'équilibre des phases d'une substance pure est représenté à la figure 8.5. On observe que le diagramme de phases est divisé en trois zones correspondant au domaine de stabilité du solide cristallin, du liquide et de la vapeur. Les courbes délimitant les domaines déterminent les températures où deux phases coexistent. Les trois courbes se rencontrent au point triple T' qui correspond à un état où trois phases coexistent à l'équilibre: le solide cristallin, le liquide et la vapeur. Au point critique C, liquide et vapeur deviennent indiscernables.

Au-dessus de la température critique, un gaz n'est plus liquéfiable. Lorsqu'on augmente la pression, la densité augmente considérablement et atteint des valeurs proches de celles des liquides. Dans ces conditions, les gaz supercritiques se comportent comme des solvants. Ainsi, le polyéthylène (vol. 13) est synthétisé dans l'éthylène supercritique à une température voisine de 250 °C et sous une pression supérieure à 200 MPa. Le polyéthylène se dissout dans l'éthylène supercritique.

Généralement, le point de fusion augmente très peu avec la pression ($dT_m/dP \sim 1\text{K/kbar}$). Il existe quelques substances comme l'eau, le Bi et le Ga qui augmentent de volume lors de la cristallisation. Dans ce cas, on observe un abaissement du point de fusion lorsqu'on élève la pression. Notons que, de toute façon, la pression a peu d'influence sur les équilibres entre phases condensées (c'est-à-dire liquides ou solides), c'est pourquoi on peut négliger son influence dans la plupart des cas.

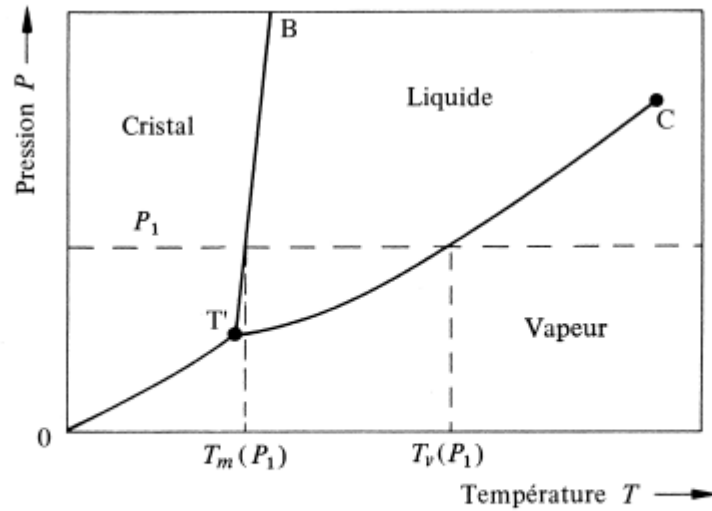


FIG. 8.5 Diagramme d'équilibre de phases d'une substance pure montrant les domaines de stabilité du solide cristallin, du liquide et de la vapeur. T = point triple, C = point critique, $T_m(P_1)$ = température de fusion à la pression P_1 et $T_v(P_1)$ = température de vaporisation à pression P_1 .

La règle des phases de Gibbs permet de déterminer le nombre de phases p présentes dans un système en équilibre. Celle-ci peut s'écrire :

$$p + f = n + 2 \quad (8.1)$$

Dans cette équation n représente le nombre de constituants du système. Si on considère un système en équilibre, il y a en tout $n + 1$ variables qui doivent être déterminées ($n - 1$ fractions molaires, T et P). Un certain nombre de ces variables peut être fixé arbitrairement sans changer l'état physique du système. C'est ce qu'on appelle le nombre de degrés de liberté ou la variance f du système. Dans les systèmes où la pression est fixée, la variance est automatiquement réduite d'une unité:

$$p + f = n + 1 \quad (P = \text{cste}) \quad (8.2)$$

Appliquons la règle des phases au diagramme d'équilibre d'une substance pure (fig. 8.5). Pour une substance pure, $n = 1$ dans l'équation (8.1). On calcule que la somme de la variance f et du nombre de phases p , est toujours égale à trois. En d'autres termes la variance d'un système constitué d'une substance pure et comportant trois phases en équilibre, est égale à zéro. Il n'existe donc dans le diagramme d'équilibre qu'un seul point (le point triple T' caractérisé par une valeur unique de P et de T) qui correspond à un équilibre triphasé. Les courbes OT', T'B, et T'C de la figure 8.5 permettent de déterminer les températures et les pressions auxquelles deux phases peuvent coexister. Dans ce cas, la variance f est unitaire, c'est-à-dire que pour les points du système situés sur une de ces trois courbes, on peut choisir librement, soit la température, soit la pression (la seconde variable étant fixée par le choix de la première). Les domaines entre les courbes (OT'-T'B, T'B-T'C par exemple) constituent des régions du diagramme de phases où il n'existe qu'une seule phase en équilibre. Dans ce cas, la variance $f = 2$ et l'on peut sélectionner dans certaines limites, de manière indépendante, la température et la pression.

L'enthalpie libre G d'une phase est reliée à son enthalpie H et à son entropie S par la relation thermodynamique bien connue (Smith, 1990):

$$G = H - TS \quad (8.3)$$

Comme l'entropie S des phases moins ordonnées est plus élevée, leur enthalpie libre G diminue plus rapidement avec la température que celle des phases plus ordonnées. C'est la raison pour laquelle l'enthalpie libre d'un cristal (fig. 8.6) varie moins rapidement que l'enthalpie libre d'un liquide.

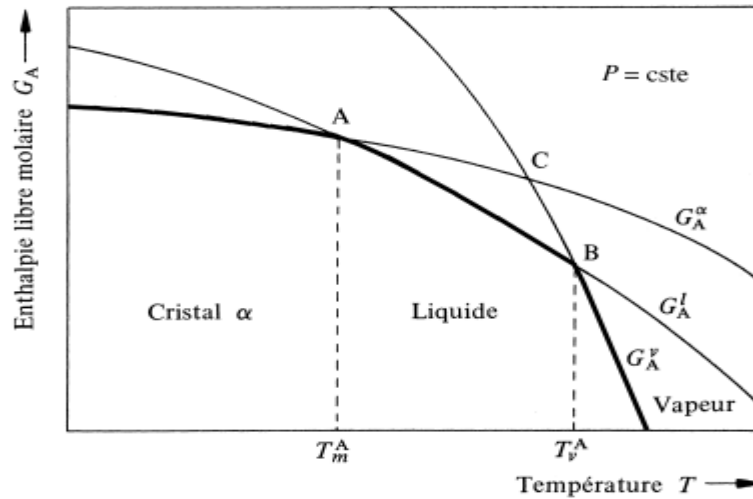


FIG. 8.6 Variation à pression constante de l'enthalpie libre des trois phases stables d'une substance pure A en fonction de la température. Le point A correspond au point de fusion T_m , B au point d'ébullition T_v , et C à une transition hypothétique entre le solide et la vapeur. La partie supérieure des courbes indiquées en traits maigres correspond à des états thermodynamiques hors d'équilibre.

8.3 ÉQUILIBRE DE PHASES DANS LES SYSTÈMES BINAIRES

8.3.1 Miscibilité de deux constituants

Nous examinerons dans cette section les conditions dans lesquelles un mélange de deux constituants en équilibre forme une solution (solide ou liquide), ou existe sous la forme de deux phases solides ou liquides distinctes.

On a représenté à la figure 8.11 la variation de l'enthalpie libre de mélange G_m pour une phase α à température et à pression constantes en fonction de la composition.

Les valeurs de G_m^{α} à $X_B = 0$ et $X_B = 1$ correspondent respectivement à l'enthalpie libre des constituants A et B purs.

Lorsque le système A-B comporte deux phases dont l'une (α) est solide et l'autre (l) est liquide, on obtient deux courbes (une pour chaque phase) de variation de l'enthalpie G (fig. 8.12(a)) en fonction de la fraction molaire X_B . On remarque que l'allure des deux courbes d'enthalpie libre est similaire. La forme de la courbe ainsi que les valeurs de l'enthalpie libre des constituants purs ($X_B = 0$ ou $X_B = 1$) varient avec la température.

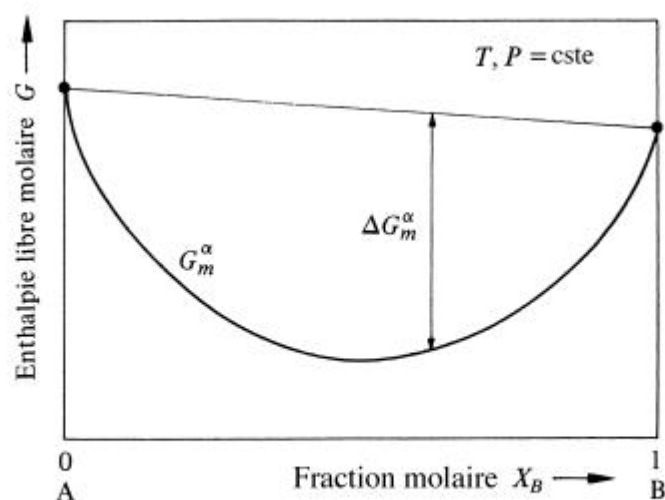


FIG. 8.11 Variation de l'enthalpie libre de mélange G_m pour une phase α à T et P constantes en fonction de la fraction molaire de l'élément B.

En examinant la figure 8.12(a), on observe que pour des concentrations inférieures à X_0 , l'enthalpie libre du solide α est inférieure à celle du liquide l. Pour des

concentrations supérieures à X_0 , c'est l'inverse qui se produit ($G_m^l < G_m^\alpha$). Comme à T et P constants, les systèmes les plus stables sont ceux dont l'enthalpie libre est la plus petite, le cristal α est plus stable que le liquide l aux concentrations X_B comprises entre 0 et X_0 . Entre X_0 et l'unité c'est l'inverse qui se produit, c'est la phase liquide l qui est favorisée.

Au voisinage de la concentration en X_0 , il y a cependant une possibilité complémentaire de diminuer l'enthalpie libre de mélange G_m , et d'arriver à un système plus stable (fig. 8.12(b)). Ainsi, en effectuant un mélange des deux phases α et l dans des concentrations globales comprises entre les valeurs X_e^α et X_e^l données par la tangente commune aux deux courbes, on obtient un système biphasé encore plus stable que ceux formés par les deux phases α ou l prises isolément. Pour les concentrations globales X telles que $X_e^\alpha \leq X \leq X_e^l$, le système le plus stable est formé d'un mélange de deux phases, de composition respective X_e^α et X_e^l , prises dans des proportions telles que la composition globale du système soit donnée par X, c'est-à-dire que la relation suivante soit satisfaite:

$$X_e^\alpha f_\alpha + X_e^l f_l = X \quad (8.4)$$

Pour le système binaire repris à la figure 8.12, on trouve, pour une pression et une température considérées, trois régions de concentrations distinctes: pour $0 < X < X_e^\alpha$, le cristal α constitue la phase la plus stable (région homogène). C'est celle qui est effectivement observée à l'équilibre. Si $X_e^l < X < 1$, c'est la phase liquide la seule phase stable. Entre les concentrations $X_e^\alpha < X < X_e^l$, on trouve un mélange hétérogène de deux phases, l'une est constituée par le solide α et l'autre par le liquide l qui sont en équilibre thermodynamique. La généralisation du concept développé ici va nous permettre de construire un diagramme d'équilibre de phases appelé aussi **diagramme de phases**.

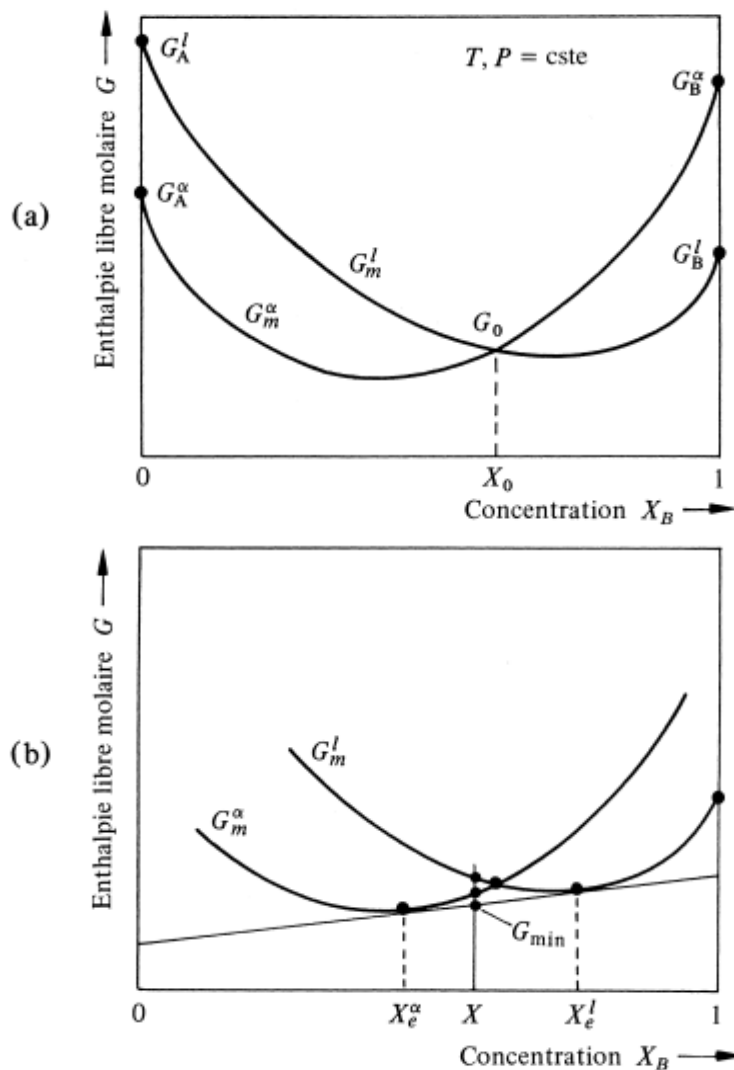


FIG. 8.12 Variation à T et P constants de l'enthalpie libre molaire G d'un système binaire: (a) enthalpie libre de mélange d'un système binaire A, B contenant une phase solide α et une phase liquide l . Les fonctions G^α et G^l , qui donnent respectivement les variations de l'enthalpie libre des phases α et de l , se coupent en G_0 qui correspond à la concentration X_0 ; (b) partie du diagramme correspondant au mélange hétérogène (X_e^α et X_e^l).

CHAPITRE 9 TRANSFORMATIONS DE PHASES

9.1 DIFFUSION

9.1.1 Mécanisme de déplacement des atomes

Ce sont des phénomènes de diffusion, c'est-à-dire de migration des atomes ou des molécules dans les matériaux solides ou liquides, qui déterminent la cinétique d'un grand nombre de transformations de phases. Dans ce paragraphe, nous étudierons plus spécifiquement la diffusion à l'état solide. Rappelons que la diffusion est un phénomène de transfert atomique ou moléculaire activé thermiquement. Les phénomènes de diffusion s'observent pratiquement dans tous les solides, aussi bien dans le cas des cristaux purs (autodiffusion) que dans celui des solutions et des solides amorphes.

Il existe dans les matériaux cristallins, deux grands types de solutions solides. On distingue ainsi les solutions d'insertion et les solutions de substitution. Les solutions solides d'insertion mettent en jeu des atomes de petit diamètre (C, H, N) qui viennent occuper un certain nombre de sites interstitiels du réseau cristallin. Ces petits atomes se déplacent facilement le long des canaux formés par l'alignement des sites interstitiels vacants dans le cristal.

Nous avons vu que dans le cas des phases cristallines, les atomes sont arrangés régulièrement dans un réseau. Dans le cas des phases amorphes solides ou liquides, les atomes et les molécules sont organisés à courte distance avec suffisamment de régularité pour qu'on puisse en première approximation les représenter par un réseau quasi cristallin. C'est cette approximation du réseau quasi cristallin qui est utilisée dans plusieurs théories des solutions. Dans le cas des solutions solides de substitution, les atomes ou les molécules des substances dissoutes occupent un site ou, dans le cas de molécules volumineuses (polymères), plusieurs sites du réseau cristallin ou quasi cristallin. Dans ce cas, le mouvement d'une espèce dissoute est accompagné du déplacement d'un atome ou d'une molécule du solvant. Les processus de diffusion sont beaucoup moins rapides dans ce cas car ce mécanisme de diffusion met en jeu les lacunes présentes dans le réseau cristallin ou quasi cristallin. C'est aussi le cas de l'autodiffusion qui fait intervenir des échanges d'atomes ou de molécules de même espèce.

Pour qu'un atome, ou un segment de molécule, situé au voisinage d'une lacune, puisse se déplacer, il faut qu'il ait l'énergie suffisante pour écarter légèrement les atomes ou les segments de molécules adjacents de leur position d'équilibre. Le phénomène de diffusion implique donc le passage d'une barrière d'énergie potentielle (fig. 9.1). C'est un processus qui est favorisé (activé) par une élévation de température et par une faible énergie de liaison.

On peut caractériser la diffusion des atomes ou des petites molécules en solution de substitution par la fréquence de sauts v d'une position d'équilibre du réseau cristallin ou quasi cristallin à une autre. La fréquence v dépend de la conjonction de deux événements: la proximité d'une lacune adjacente à l'atome ou la molécule qui se déplace et la disponibilité d'une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel entre le site occupé et la lacune. À une constante près, on peut écrire que v est donc le produit de deux probabilités:

$$v = \text{cste} \cdot X_l \cdot p_E \quad (9.1)$$

La probabilité de trouver une lacune adjacente à l'atome ou la molécule, qui se déplace, est égale à la fraction molaire en lacunes X_l . p_E est la probabilité que l'énergie soit suffisante pour permettre au déplacement de s'opérer.

Nous avons calculé la valeur de X_l au chapitre 7:

$$X_l = n/N = \exp(-\Delta G_f/RT) \quad (7.2)$$

Dans cette expression, on a tenu compte que, dans une phase condensée, les lacunes sont peu nombreuses et restent isolées. ΔG_f et ΔH_f sont respectivement l'enthalpie libre et l'enthalpie de formation des lacunes. Dans le cas des solides, ΔH_f est voisin de 100 kJ mol^{-1} .

Dans une phase condensée (solide ou liquide), le nombre d'atomes ou de petites molécules qui possèdent l'énergie suffisante pour franchir une barrière de potentiel ΔG_f est donné par une distribution du type exponentielle (Maxwell-Boltzmann) où T la température absolue est exprimé en degré Kelvin (K):

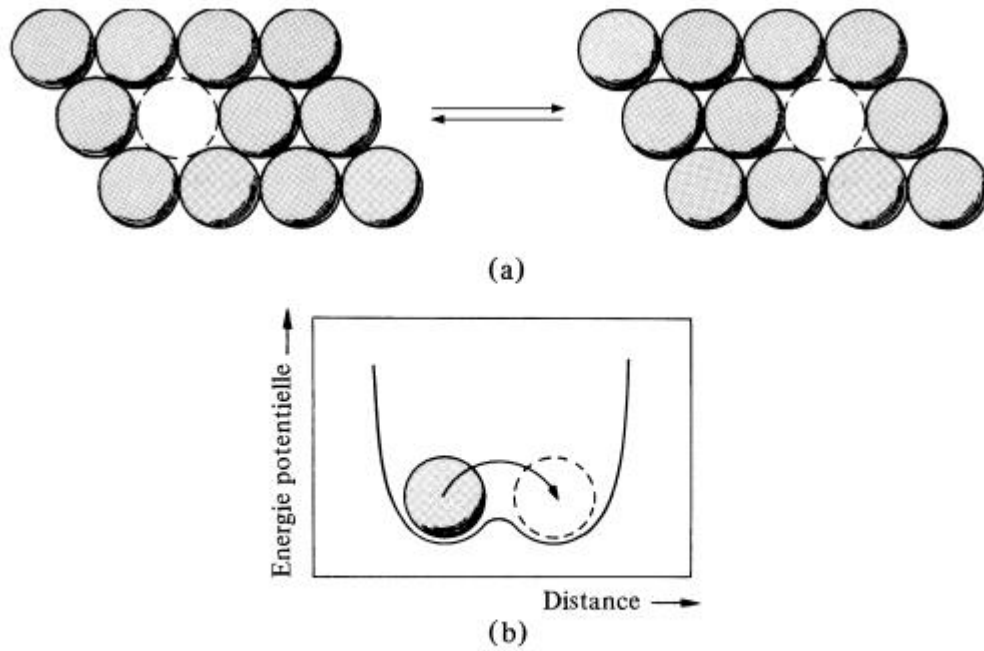


FIG. 9.1 Représentation schématique du déplacement aléatoire et réversible d'un atome au voisinage d'une lacune dans le réseau cristallin (a). Variation de l'énergie potentielle durant la translation de l'atome (b).

$$p_E = B \exp\left(\frac{-\Delta G_t}{RT}\right) \quad (9.2)$$

Comme $\Delta G_t = \Delta H_t - T\Delta S_t$,

$$p_E = B \exp\left(\frac{-\Delta H_t}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_t}{R}\right)$$

La deuxième exponentielle ne fait pas intervenir la température, et on peut écrire que:

$$p_E = C \exp\left(\frac{-\Delta H_t}{RT}\right) \quad (9.3)$$

où B et C sont des constantes et ΔH_t est l'enthalpie d'activation de migration de la lacune. Celle-ci est également de l'ordre de 100 kJ mol⁻¹. La fréquence ν n'est donc fonction que de la température, et on peut écrire:

$$\nu(T) = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_t + \Delta H_f}{RT}\right) \quad (9.4)$$

La grandeur ν_0 est, en première approximation, indépendante de la température. Pour une solution de substitution, la variation de la vitesse de diffusion avec la température résulte de la superposition de deux phénomènes, c'est-à-dire de la variation du nombre de lacunes et de leur mobilité. Dans le cas d'une diffusion interstitielle, les sites de diffusion sont déjà formés par les interstices entre atomes sphériques, et il ne faut considérer que le passage de la barrière de potentiel caractérisée par ΔH_t .

9.1.2 Coefficient de diffusion - Lois de Fick

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. Il existe une relation simple entre le nombre J d'atomes ou de molécules traversant par

unité de temps (flux) une section unitaire perpendiculaire à l'axe des x , et le gradient de concentration (dc/dx) selon l'axe x . C'est la première loi de Fick qui s'exprime par :

$$J = -D \left(\frac{dc}{dx} \right) \quad (9.5)$$

Cette loi spécifie que le flux J [$m^{-2}s^{-1}$] est proportionnel au gradient de concentration dc/dx [m^{-4}]. À noter que la concentration se mesure en atomes ou en molécules par m^3 [m^{-3}]. Le facteur de proportionnalité est le coefficient de diffusion D [m^2s^{-1}]. Le signe négatif a été introduit pour tenir compte que le flux et le gradient de concentration sont de sens opposé (le flux se fait généralement vers la concentration la plus faible). Le coefficient de diffusion est une mesure de la mobilité des atomes, il est directement proportionnel à la fréquence de saut $\nu(T)$, et on peut écrire par analogie avec l'équation (9.4):

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \quad (9.6)$$

où Q est l'enthalpie (énergie) d'activation de la diffusion et T , la température absolue exprimée en degré kelvin (K). Dans le cas de la diffusion substitutionnelle par mécanisme lacunaire, Q est égal à la somme de ΔH_t et de ΔH_f . Dans le cas d'un mécanisme interstitiel, il ne faut prendre en considération que ΔH_t .

La première loi de Fick (9.5) ne permet de calculer la vitesse de diffusion d'un constituant dans un matériau que dans le cas où le gradient de concentration reste constant dans le temps. Cette situation ne se rencontre que dans des cas particuliers, par exemple lors de la diffusion d'une substance à travers une paroi mince séparant deux réservoirs de concentration différente (fig. 9.3).

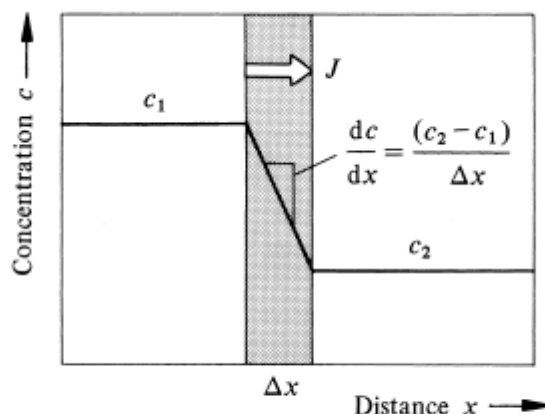


FIG. 9.3 Diffusion stationnaire à travers une paroi d'épaisseur Δx séparant deux réservoirs où la concentration de la substance diffusante est respectivement égale à c_1 et c_2 .

Lorsque, dans un système, la concentration locale en substance diffusante se modifie dans le temps entraînant une variation de gradient de concentration, il y a modification du flux de matière. Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle à travers une section unitaire perpendiculaire à l'axe x , **la variation du flux dJ/dx** s'exprime par:

$$\frac{dJ}{dx} = \frac{d}{dx} \left(-D \frac{dc}{dx} \right) \quad (9.7)$$

L'accroissement dans le temps de la concentration c dans un petit élément de volume d'épaisseur dx est égal à la diminution du flux à travers cet élément de volume:

$$\frac{dc}{dt} = - \frac{dJ}{dx} \quad (9.8)$$

En admettant que D ne dépende pas de la concentration, on écrit pour de la diffusion unidirectionnelle:

$$\frac{dc}{dt} = D \left(\frac{d^2c}{dx^2} \right) \quad (9.9)$$

L'équation (9.9) est appelée deuxième loi de Fick. La variation de la concentration en fonction du temps est proportionnelle à la dérivée seconde de la concentration par rapport à la distance. La variation de la concentration en un point est d'autant plus rapide que la dérivée seconde par rapport à la distance (courbure du champ de concentration) est élevée (fig. 9.4).

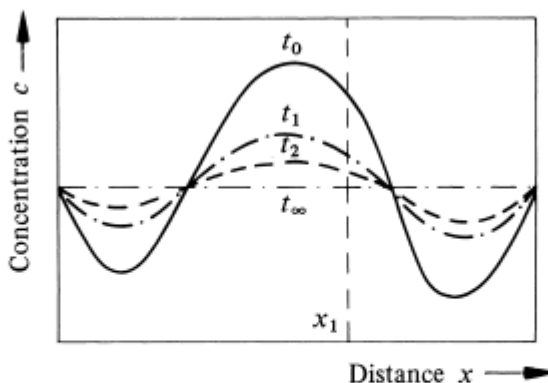


FIG. 9.4 Distribution de la concentration c selon la distance x en fonction du temps. Les intervalles de temps entre $t_0 - t_1$ et $t_1 - t_2$ sont égaux. La variation de concentration dans le temps à une distance x est d'autant plus grande que la dérivée seconde d^2c/dx^2 est élevée. À temps infini, la dérivée première dc/dx et la dérivée seconde d^2c/dx^2 s'annulent, ce qui correspond à l'équilibre thermodynamique.

À l'équilibre on a:

$$\frac{dc}{dx} = 0 \quad (9.10)$$

et

$$\frac{dJ}{dx} = -D \left(\frac{d^2c}{dx^2} \right) = 0 \quad (9.11)$$

Lorsque l'équilibre est atteint, la dérivée première et la dérivée seconde de la concentration, par rapport à la distance, s'annulent. L'équation (9.9) a la même forme que l'équation de diffusion (conduction) de la chaleur (loi de Fourier). Elle est susceptible d'intégration en fonction des conditions initiales et des conditions aux limites du système.

9.2 TRANSFORMATIONS DE PHASES

9.2.1 Généralités

L'étude thermodynamique des équilibres de phases (chap. 8) établit la composition des phases à l'équilibre, mais elle ne donne aucune indication, ni sur la cinétique des transformations de phases, ni sur la microstructure formée (en particulier sur la taille et la morphologie des phases).

Pour qu'une transformation de phases puisse s'effectuer, il est nécessaire que l'enthalpie libre du système diminue lors de la transformation ($\Delta G < 0$). Cette condition est cependant loin d'être suffisante. En effet, la transformation d'une phase dans une autre se fait en général par un mécanisme de germination et de croissance. Lors de l'amorçage de la transformation, il y a formation de germes de la nouvelle phase, qui sont de petits éléments de volume qui ont la même structure que la phase en formation et qui sont séparés de la phase non transformée par une interface à énergie élevée. Ces germes, qui sont caractérisés par un rapport surface sur

volume élevé, possèdent initialement une enthalpie libre de formation plus élevée que celle de la phase en transformation.

La transformation de phases qui s'effectue de préférence est celle qui est caractérisée par la cinétique la plus rapide, et la microstructure qui se forme est rarement celle qui possède l'enthalpie libre la plus basse. C'est le cas pour la cristallisation qui constitue la transformation physique la plus importante pour l'étude des matériaux. Celle-ci donne naissance à une grande variété de microstructures, en particulier lorsqu'on a affaire à des alliages et qu'il peut y avoir formation de plusieurs phases solides de structure différente.

Les transformations de phases à l'état solide sont également très importantes pour les matériaux. On distingue les transformations allotropiques qui sont particulièrement importantes dans le cas des matériaux ferreux.

On a également les transformations **eutectiques** où, lors d'un refroidissement, une phase liquide se scinde simultanément en deux phases nouvelles. Lorsque la transformation eutectique se fait aux dépens d'une phase solide, on la désigne sous le nom de transformation eutectoïde. C'est, par exemple, le cas de la solution solide de fer γ -cfc contenant 0,8% de carbone qui donne naissance, à une température inférieure à 727 °C, à la perlite qui est une structure formée de lamelles alternées de fer α -cc et de cémentite Fe₃C.

9.2.2 Germination d'une phase nouvelle

La germination d'une phase nouvelle résulte des fluctuations atomiques ou moléculaires qui se produisent dans la phase en transformation et il apparaît ainsi au hasard des îlots nanoscopiques instables (amas à l'échelle atomique) dont certains ont la structure de la phase en formation. La très grande majorité de ces îlots nanoscopiques, qui ont une surface spécifique élevée, sont instables et ils disparaissent au hasard des fluctuations. Il n'y en a qu'un très petit nombre qui atteint une taille critique suffisante pour se développer. L'amorçage d'une nouvelle phase est, en général, facilitée par la présence des particules étrangères de taille microscopique (impuretés) qui sont toujours présentes en quantité plus ou moins importante dans la phase en transformation. Au voisinage de la surface d'une autre phase cristalline (une inclusion par exemple), l'enthalpie libre de formation du germe est réduite. Dès que les conditions thermodynamiques sont favorables, le démarrage de la transformation de phase se fait à la surface de la particule étrangère. On dit alors **que la germination est hétérogène**.

Le mécanisme exact de la germination induite par des particules étrangères n'est pas connu avec précision. À chaque température, il n'y a qu'une fraction très petite des impuretés qui soit active. Dès le début de la transformation, la croissance cristalline se produit sur ces germes actifs: la germination hétérogène est en général instantanée. À la figure 9.5, nous avons décrit, à titre d'exemple de transformation de phases, le mécanisme de la cristallisation d'un métal et d'un polymère organique fondus. La cristallisation démarre dans les deux cas sur des particules hétérogènes microscopiques.

Les germes croissent progressivement pour former des grains. Si les conditions thermodynamiques restent favorables, la transformation se fait dans tout le volume disponible. Dans le cas des métaux, on observe généralement la formation de dendrites ((a),t4) qui, dans les métaux purs, ne sont plus visibles en fin de solidification((a), t5). Dans ce cas, les grains formés sont des monocristaux dont la taille finale est fonction du nombre de particules hétérogènes initiales. Dans les alliages, les dendrites peuvent être mises en évidence par une attaque acide (fig. 10.6). Dans le cas de polymères, on observe la formation de sphérolithes qui entrent en contact les uns avec les autres à la fin de la transformation. Les sphérolithes ont une structure complexe partiellement cristalline. La taille des grains formés lors de la cristallisation des polymères est, en général, nettement plus petite en raison d'un nombre de germes nettement plus élevé.

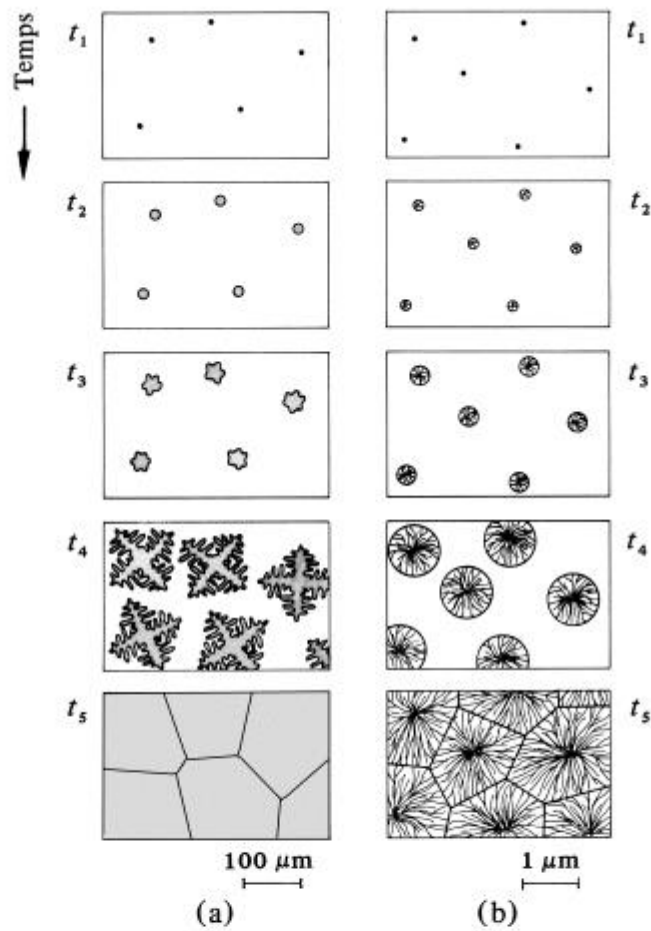


FIG. 9.5 Cristallisation d'un métal (a) et d'un polymère organique (b) fondus contenant un certain nombre de germes hétérogènes au temps (t_1). Dans le cas des métaux, on observe généralement la formation de dendrites ((a) t_4) qui, dans les métaux purs, ne sont plus visibles en fin de solidification ((a) t_5). Dans le cas de polymères, on observe la formation de sphérolithes. On remarque que la taille des grains formés lors de la cristallisation du polymère représenté est nettement plus petite en raison d'une densité de germes plus élevée. En fin de solidification ((b) t_5) les sphérolithes entrent en contact les uns avec les autres.