

Matériaux pour l'ingénieur : Physique des matériaux métalliques

Baptiste Bergeot

Maître de Conférences - baptiste.bergeot@insa-cvl.fr - bureau C06

4A et 4A_A INSA Centre Val de Loire

Année 2020/2021



Plan du cours

- ① Introduction
- ② Composition et structure des matériaux
- ③ Diffusion à l'état solide
- ④ Thermochimie
- ⑤ Propriétés mécaniques

Plan du cours

① Introduction

Généralités

Classification des matériaux et des propriétés

② Composition et structure des matériaux

③ Diffusion à l'état solide

④ Thermochimie

⑤ Propriétés mécaniques

Plan du cours

① Introduction

Généralités

Classification des matériaux et des propriétés

② Composition et structure des matériaux

③ Diffusion à l'état solide

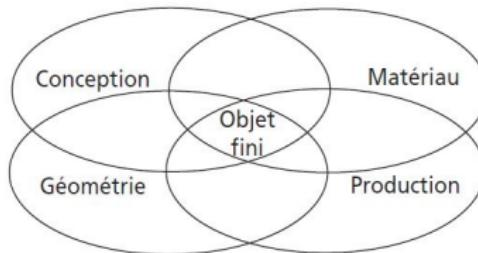
④ Thermochimie

⑤ Propriétés mécaniques

Introduction

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

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



Définition d'un matériau

Définition symbolique et résumée

Un matériau est une matière dont on fait un matériel.

Définition plus précise et plus complète

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

Étude des matériaux = étude interdisciplinaire

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

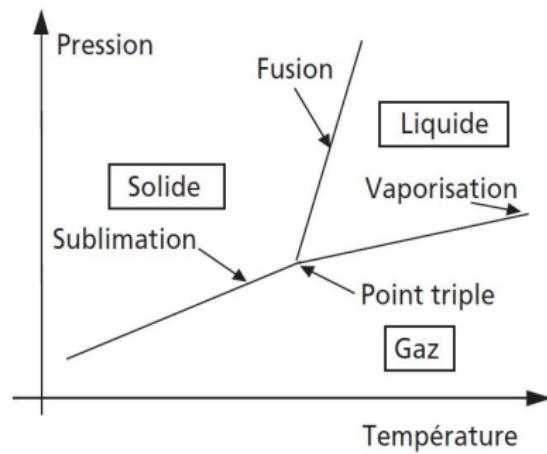
Propriété des matériaux

Origine des propriétés des matériaux

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

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

- Température
- Pression



Influence de la température

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

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

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

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

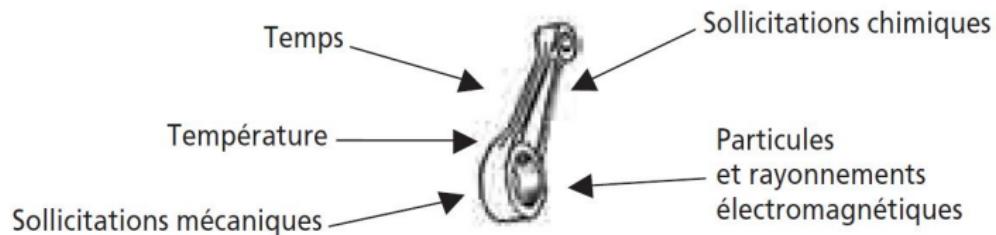
Si l'**abaissement de température s'effectue rapidement par rapport à la mobilité atomique**, les atomes n'ont pas la possibilité de s'ordonner avant que l'arrêt de la diffusion ne les immobilise. Le liquide se fige alors en **solide amorphe ou vitreux**, les atomes y sont en désordre à courte distance.

Influence de la pression

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

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

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



Plan du cours

1 Introduction

Généralités

Classification des matériaux et des propriétés

2 Composition et structure des matériaux

3 Diffusion à l'état solide

4 Thermochimie

5 Propriétés mécaniques

Les grandes classes de matériaux

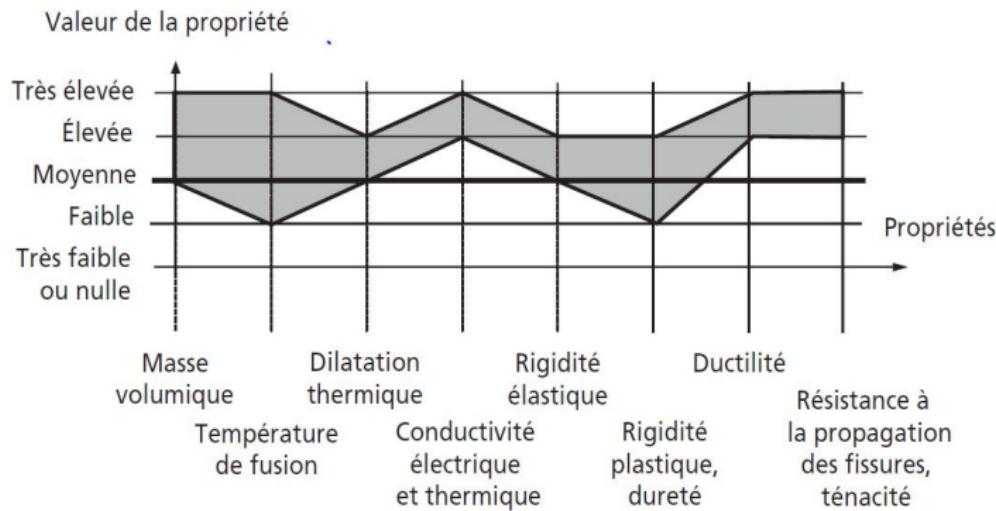
Propriétés physico-chimiques et propriétés d'usage des matériaux étroitement liées à la nature des liaisons chimiques entre les atomes qui les constituent.

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

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

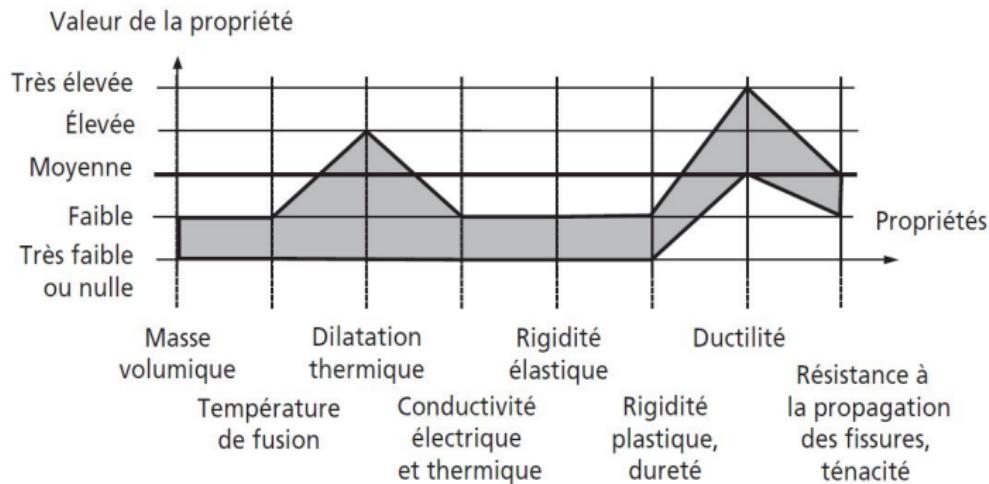
Les principales propriétés des grandes classes de matériaux

Matériaux métalliques



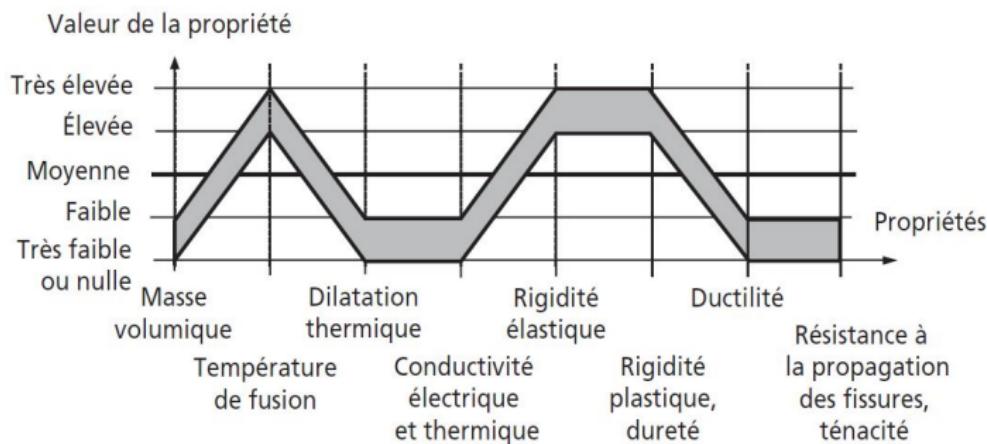
Les principales propriétés des grandes classes de matériaux

Matériaux polymères



Les principales propriétés des grandes classes de matériaux

Matériaux minéraux



Les principales propriétés des grandes classes de matériaux

Matériaux composites

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

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

Plan du cours

① Introduction

② Composition et structure des matériaux

Classification des éléments chimiques

Liaison chimique

Structure des matériaux solides

Défauts dans les solides cristallins

③ Diffusion à l'état solide

④ Thermochimie

⑤ Propriétés mécaniques

Plan du cours

① Introduction

② Composition et structure des matériaux

Classification des éléments chimiques

Liaison chimique

Structure des matériaux solides

Défauts dans les solides cristallins

③ Diffusion à l'état solide

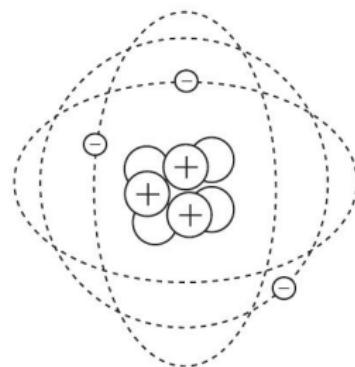
④ Thermochimie

⑤ Propriétés mécaniques

Brique de la matière : l'atome

Structure de l'atome

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



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

Noyau :
– 3 protons
– 4 neutrons

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

Exemple de l'atome de lithium.

Brique de la matière : l'atome

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

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

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

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

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

Classification périodique des éléments chimiques

Modèle de Bohr

- Selon le modèle de Bohr, l'électron tourne autour du noyau, sur une couche électronique bien définie.

Classification périodique des éléments chimiques

Modèle de Bohr

- Selon le modèle de Bohr, l'électron tourne autour du noyau, sur une couche électronique bien définie.
- Sous l'effet de l'énergie thermique (chaleur) ou électrique ou encore par une onde électromagnétique (photon), l'électron est excité par cette énergie qu'il absorbe et saute sur une couche électronique plus énergétique.

Classification périodique des éléments chimiques

Modèle de Bohr

- Selon le modèle de Bohr, l'électron tourne autour du noyau, sur une couche électronique bien définie.
- Sous l'effet de l'énergie thermique (chaleur) ou électrique ou encore par une onde électromagnétique (photon), l'électron est excité par cette énergie qu'il absorbe et saute sur une couche électronique plus énergétique.
- L'électron est sur une couche électronique plus énergétique. Cette situation est instable et le besoin de stabilité l'amène à perdre cette énergie pour se rapprocher du noyau.

Classification périodique des éléments chimiques

Modèle de Bohr

- Selon le modèle de Bohr, l'électron tourne autour du noyau, sur une couche électronique bien définie.
- Sous l'effet de l'énergie thermique (chaleur) ou électrique ou encore par une onde électromagnétique (photon), l'électron est excité par cette énergie qu'il absorbe et saute sur une couche électronique plus énergétique.
- L'électron est sur une couche électronique plus énergétique. Cette situation est instable et le besoin de stabilité l'amène à perdre cette énergie pour se rapprocher du noyau.
- L'électron revient sur sa couche électronique, à son état fondamental. Lors de son retour, il libère, sous forme d'énergie lumineuse (photons), l'énergie thermique ou électrique qu'il avait absorbée.

Classification périodique des éléments chimiques

Modèle de Bohr

- Selon le modèle de Bohr, l'électron tourne autour du noyau, sur une couche électronique bien définie.
- Sous l'effet de l'énergie thermique (chaleur) ou électrique ou encore par une onde électromagnétique (photon), l'électron est excité par cette énergie qu'il absorbe et saute sur une couche électronique plus énergétique.
- L'électron est sur une couche électronique plus énergétique. Cette situation est instable et le besoin de stabilité l'amène à perdre cette énergie pour se rapprocher du noyau.
- L'électron revient sur sa couche électronique, à son état fondamental. Lors de son retour, il libère, sous forme d'énergie lumineuse (photons), l'énergie thermique ou électrique qu'il avait absorbée.
- L'électron est à nouveau sur sa couche électronique définie.

Classification périodique des éléments chimiques

Représentation du modèle de Bohr

- Les électrons sont répartis sur des couches autour du noyau.
- Les électrons qui appartiennent à une même couche ont une énergie identique constante.
- Les électrons lorsqu'ils sont excités peuvent passer d'une couche stable à une couche d'énergie plus élevée mais ils reviennent toujours à leur état d'énergie le plus bas.

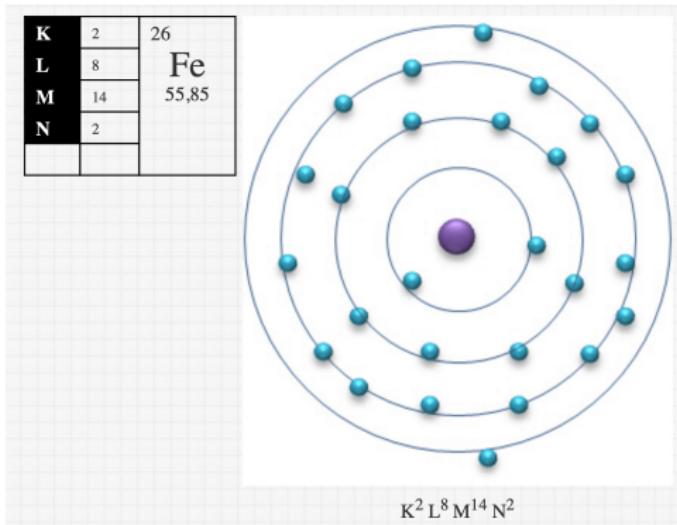
Il existe **7 couches électroniques** autour du noyau d'un atome. Chaque couche correspond à une énergie.

Ces couches sont désignées par un nombre n de 1 à 7, appelé **nombre quantique**. Ces couches sont également désignées par une lettre.

n	1	2	3	4	5	6	7
Lettre de la couche	K	L	M	N	O	P	Q
Nombre d' e^- max ($2n^2$)	2	8	18	32	50	72	98

Classification périodique des éléments chimiques

Sur chaque couche peut se trouver au maximum $2n^2$ électrons. À partir de la période 3 d'autres règles s'appliquent et il ne faut plus nécessairement qu'une couche soit remplie totalement pour pouvoir en mettre une autre. Dans ce cas, se référer au tableau périodique.



Exemple : la représentation du Fer dans le modèle de Bohr

Classification périodique des éléments chimiques

	Groupe I	Groupe II	Groupe III	Groupe IV	Groupe V	Groupe VI	Groupe VII	Groupe VIII
1 ^{re} Période (bande K)	Z = 1 A = 1  Hydrogène H							Z = 2 A = 4  Hélium He
2 ^e Période (bandes K et L)	Z = 3 A = 7  Lithium Li	Z = 4 A = 9  Béryllium Be	Z = 5 A = 11  Bore B	Z = 6 A = 12  Carbone C	Z = 7 A = 14  Azote N	Z = 8 A = 16  Oxygène O	Z = 9 A = 19  Fluor F	Z = 10 A = 20  Néon Ne
3 ^e Période (bandes K, L et M)	Z = 11 A = 23  Sodium Na	Z = 12 A = 24  Magnésium Mg	Z = 13 A = 27  Aluminium Al	Z = 14 A = 28  Silicium Si	Z = 15 A = 31  Phosphore P	Z = 16 A = 32  Soufre S	Z = 17 A = 35  Chlore Cl	Z = 18 A = 40  Argon Ar
4 ^e Période (bandes K, L, M et N)	Z = 19 A = 39  Potassium K	Z = 20 A = 40  Calcium Ca	...					
5 ^e Période...	⋮							

Classification périodique des éléments chimiques

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMÉNTS

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

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

Classification périodique des éléments (tableau de Mendéléiev).

Classification périodique des éléments chimiques

Propriétés des groupes

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

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

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

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

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

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

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

Plan du cours

① Introduction

② Composition et structure des matériaux

Classification des éléments chimiques

Liaison chimique

Structure des matériaux solides

Défauts dans les solides cristallins

③ Diffusion à l'état solide

④ Thermochimie

⑤ Propriétés mécaniques

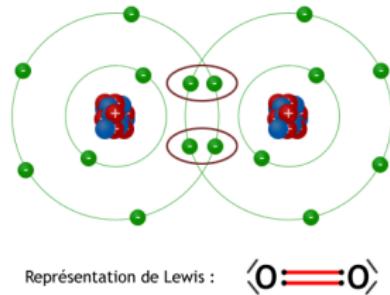
Liaisons fortes

Liaison covalente

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

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

Exemple. La molécule de dichlore O₂.

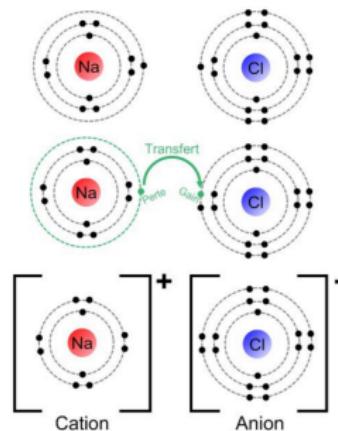


Liaison ionique

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

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

Exemple. Le chlorure de sodium NaCl.



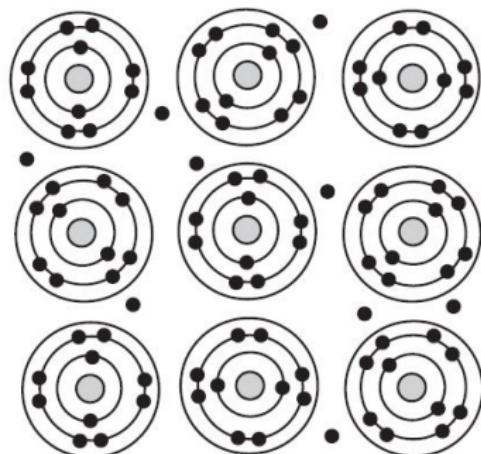
Liaisons fortes

Liaison métallique

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

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

Exemple. Cristal de sodium Na.



Liaisons faibles ou secondaires

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

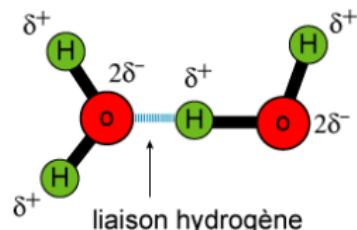
Elles apparaissent entre les pôles + et - de molécules à répartitions de charges inhomogènes ou polarisables.

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

Exemple :

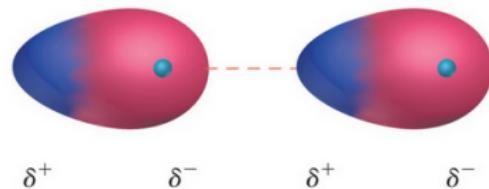
- **Liaisons-hydrogène** entre molécules d'eau H₂O dans la glace.
- **Liaisons de Van der Waals** entre macromolécules dans un polymère.

Liaison hydrogène



liaison hydrogène

Liaison de Van der Waals



δ^+ δ^- δ^+ δ^-

Plan du cours

① Introduction

② Composition et structure des matériaux

Classification des éléments chimiques

Liaison chimique

Structure des matériaux solides

Défauts dans les solides cristallins

③ Diffusion à l'état solide

④ Thermochimie

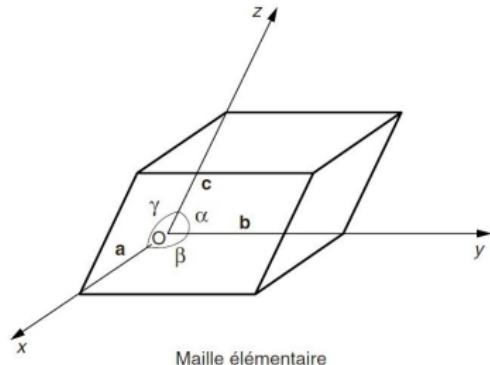
⑤ Propriétés mécaniques

Structure des matériaux solides

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

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

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

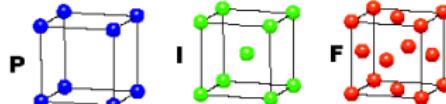


Structure des matériaux solides

Les 14 réseaux de Bravais

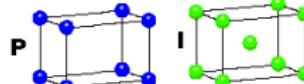
Cubique

$a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



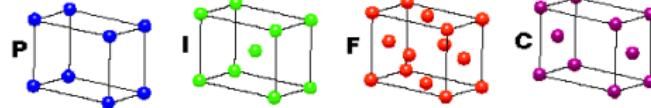
Quadratique

$a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ$



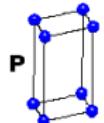
Orthorhombique

$a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ$



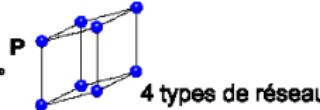
Hexagonal

$a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ$
 $\gamma = 120^\circ$



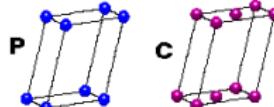
Trigonal

$a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



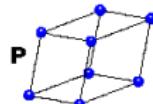
Monoclinique

$a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$
 $\beta \neq 120^\circ$



Triclinique

$a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



4 types de réseau

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

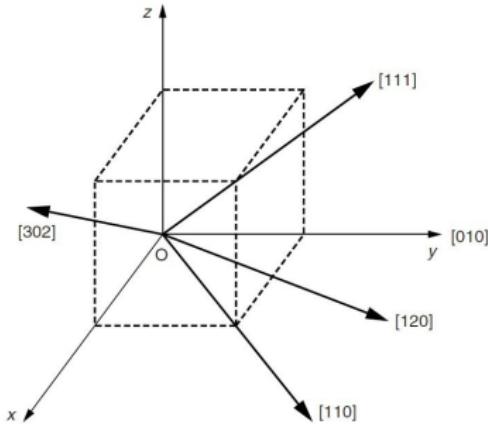
+ 7 systèmes cristallins

= 14 réseaux de BRAVAIS

Repérage des directions et des plans

Repérage des directions

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



Repérage des directions et des plans

Repérage d'un plan

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

Le plan coupe les trois axes :

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

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

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

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

On pose donc :

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

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

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

Repérage des directions et des plans

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

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

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

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

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

On pose donc :

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

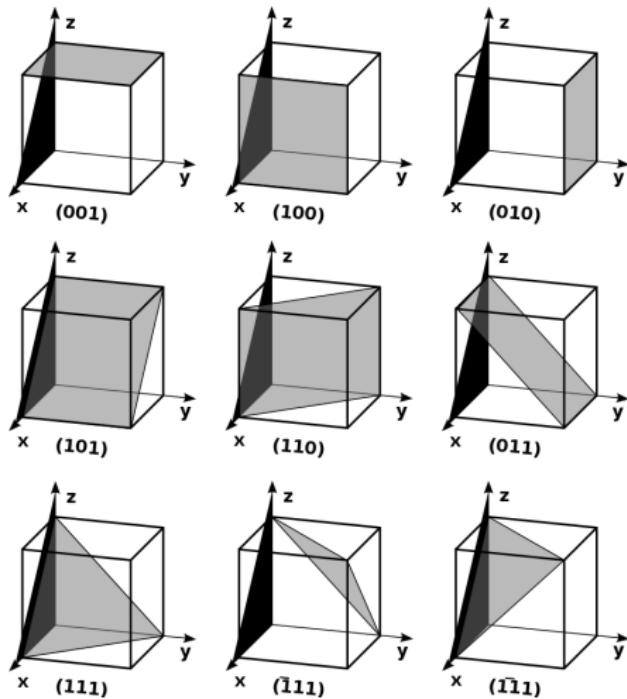
L'équation d'un plan réticulaire est donc de la forme :

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

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

Repérage des directions et des plans

Exemple de plan réticulaires avec leurs indices de Miller



Repérage des directions et des plans

Cas des Cristaux à symétrie cubique

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

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

$\langle uvw \rangle$ désigne les directions $[uvw]$, $[uww]$, $[vuw]$, $[vwu]$, $[wuv]$, $[wvu]$ ainsi que toutes leurs combinaisons obtenues en changeant des signes.

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

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

$\{hkl\}$ désigne les plans (hkl) , (hlk) , (khl) , (klh) , (lhk) , (lkh) ainsi que toutes leurs combinaisons obtenues en changeant des signes.

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

Repérage des directions et des plans

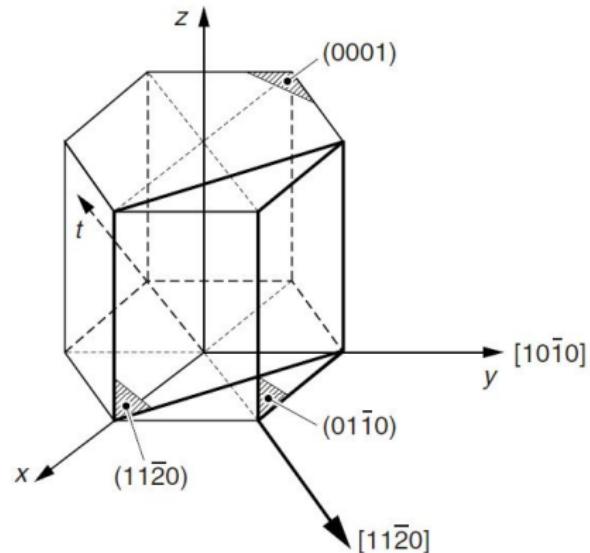
Cas des Cristaux à symétrie hexagonale

Structure hexagonale : pour mieux distinguer sa symétrie, les plans sont désignés par quatre indices appelés de Miller-Bravais.

On utilise ici **quatre axes** :

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

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



Structures cristallines des métaux

Liaisons métalliques : liaisons moyennement fortes et non directionnelles.

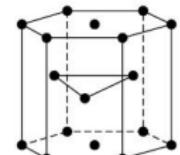
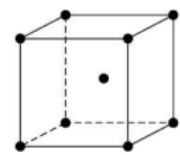
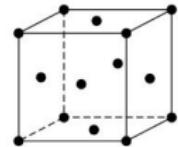
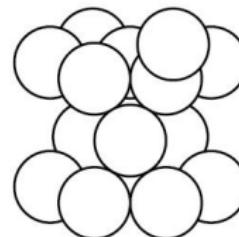
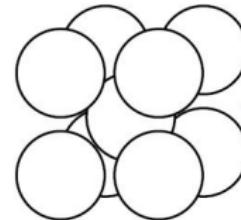
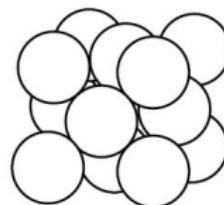
Atomes entourer d'un grand nombre de premiers voisins (de 8 à 12) :

⇒ ensembles compacts

⇒ densité élevée des métaux

Les métaux se limitent aux trois systèmes suivants :

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



Sites dans les réseaux cristallins

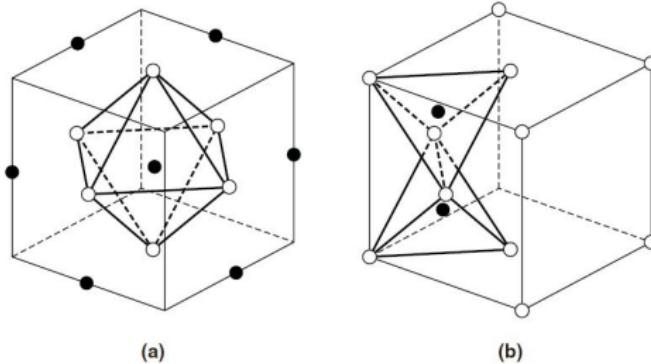
Dans un réseau cristallin métallique dont les atomes sont assimilés à des sphères dures, il existe des espaces libres laissés entre ces atomes ; ces espaces sont appelés **sites**.

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

Les atomes voisins de ces sites forment un polyèdre.

Exemples :

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



Quelques définitions

Coordinence

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

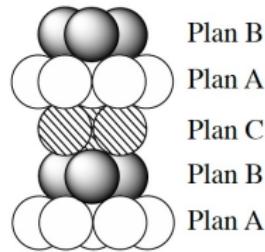
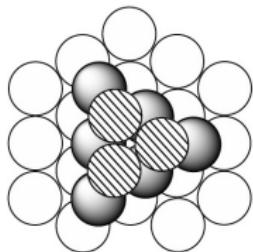
Remarque : *Dans un métal pur, tous les atomes possèdent la même coordinence, mais ce n'est pas le cas dans un alliage ou un cristal ionique, dans lesquels les atomes ou les ions peuvent avoir des coordinences différentes.*

Compacité

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

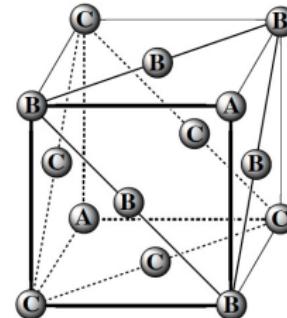
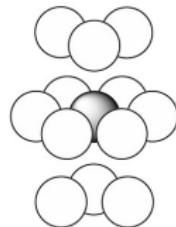
$$C = \frac{\text{volume occupé par les atomes}}{\text{volume de la maille}}$$

Assemblages compacts - Réseau CFC



Coordinance

$$M_{CFC} = 12$$



Compacité

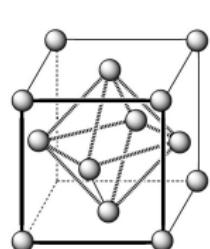
Trois atomes sont accolés sur la diagonale d'une face du cube

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

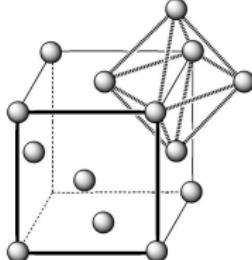
Assemblages compacts - Réseau CFC

Sites cristallographiques

Site octaédrique

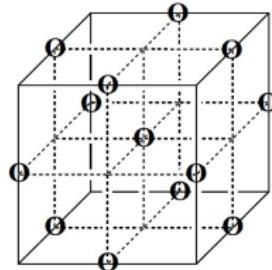
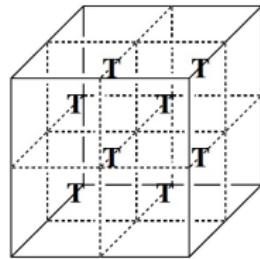
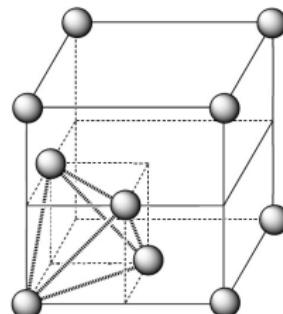


Site octaédrique central



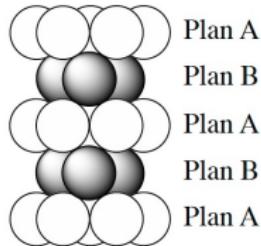
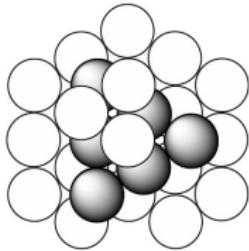
Site octaédrique latéral

Site tétraédrique



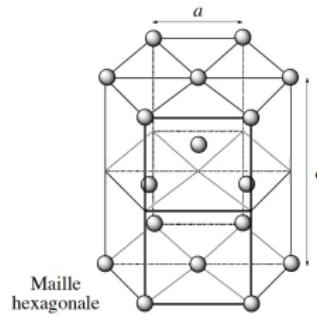
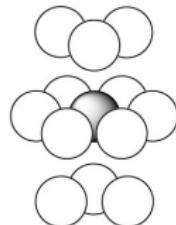
- $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ sites octaédriques
- 8 sites tétraédriques

Assemblages compacts - Réseau HC



Coordinence

$$M_{HC} = 12$$



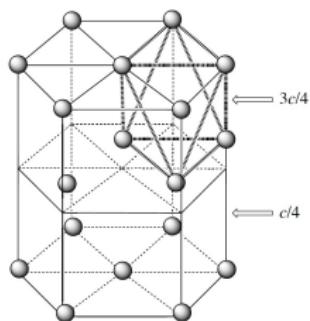
Compacité
Identique à celle de la maille CFC

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

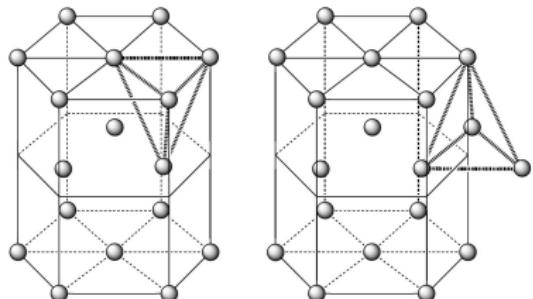
Assemblages compacts - Réseau HC

Sites cristallographiques

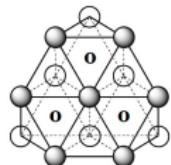
Site octaédrique



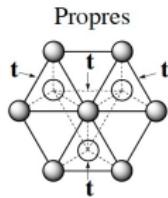
Site tétraédrique



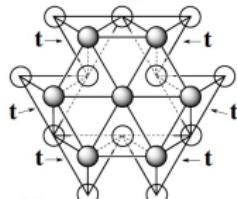
Sites octaédriques



Sites tétraédriques



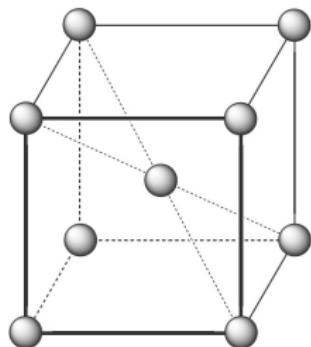
Partagés



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

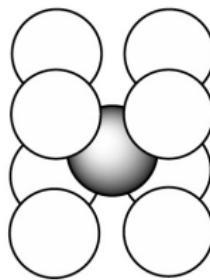
- 6 sites octaédriques
- $2 \times 1 + 6 \times 1 + 12 \times \frac{1}{3} = 12$ sites tétraédriques par maille hexagonale

Assemblage non compact - Réseau CC



Coordinence

$$M_{CC} = 8$$



Compacité

Trois atomes sont accolés sur la diagonale du cube

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

Transformations allotropiques

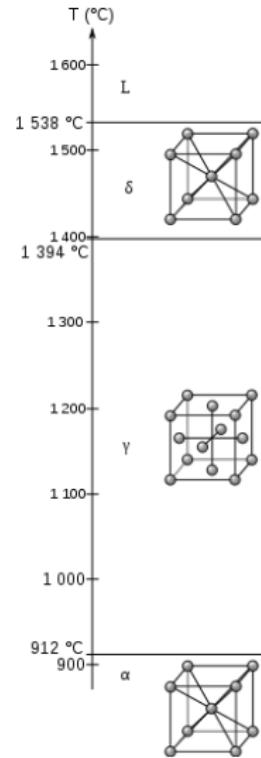
Selon la température ou la composition, les métaux peuvent cristalliser dans des systèmes différents. Par exemple :

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

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

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

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



Structures cristallines des principaux métaux

Paramètre de maille

Structure

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

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

Alliages (solutions solides)

Définition d'un alliage

Produit résultant du mélange d'un métal avec d'autres éléments métalliques ou non

Quelques alliages

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

Alliages (solutions solides)

On considère un mélange de deux constituants A et B à l'état solide.

Concentration atomique ou molaire

La concentration molaire ou atomique de chaque constituant est donnée par :

$$x_A = \frac{N_A}{N} = \frac{N_A/\mathcal{N}}{N/\mathcal{N}} = \frac{n_A}{n}$$

$$x_B = \frac{N_B}{N} = \frac{N_B/\mathcal{N}}{N/\mathcal{N}} = \frac{n_B}{n}$$

Avec N_A (resp. n_A) le nombre d'atomes (resp. la quantité de matière) de A dans le mélange ; N_B (resp. n_B) le nombre d'atomes (resp. la quantité de matière) de B dans le mélange et $N = N_A + N_B$ (resp. $n = n_A + n_B$) le nombre total d'atomes du mélange (resp. la quantité de matière totale). \mathcal{N} est le nombre d'Avogadro $\simeq 6,022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Concentration massique

La concentration massique de chaque constituant est donnée par :

$$u_A = \frac{m_A}{m}$$

$$u_B = \frac{m_B}{m}$$

Avec m_A la masse de A dans le mélange ; m_B la masse de B dans le mélange et $m = m_A + m_B$ la masse totale du mélange.

Alliages (solutions solides)

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

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

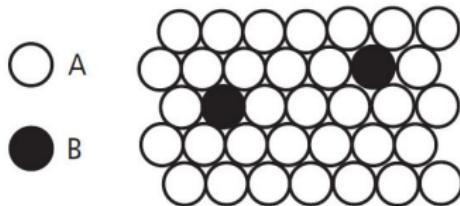


Schéma à deux dimensions d'une solution solide de substitution de B dans A

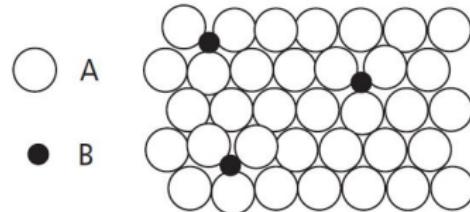
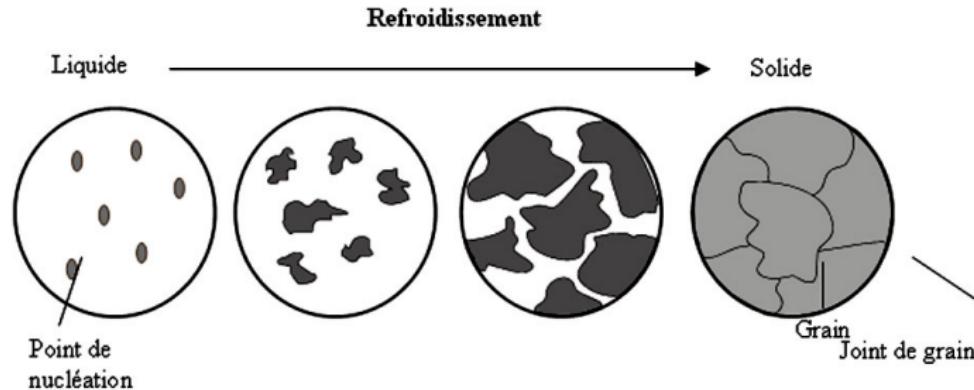


Schéma à deux dimensions d'une solution solide d'insertion de B dans A.

Notion de grain

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



Plan du cours

① Introduction

② Composition et structure des matériaux

Classification des éléments chimiques

Liaison chimique

Structure des matériaux solides

Défauts dans les solides cristallins

③ Diffusion à l'état solide

④ Thermochimie

⑤ Propriétés mécaniques

Défauts ponctuels

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

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

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

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

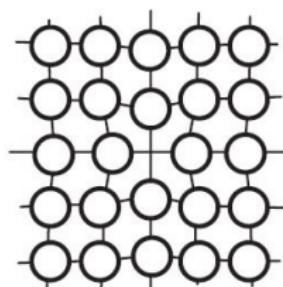
$$C_{eq} = \frac{n}{N} = A \exp\left(-\frac{E_f}{RT}\right)$$

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

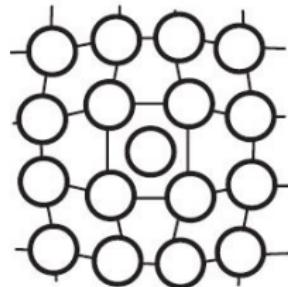
Les E_f intersticiels $\approx 4 E_f$ lacunes $\Rightarrow C_{eq}$ lacunes $> C_{eq}$ intersticiels.

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

Lacune



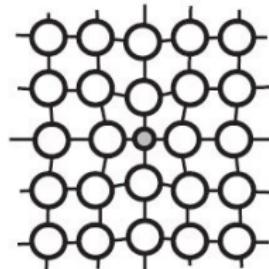
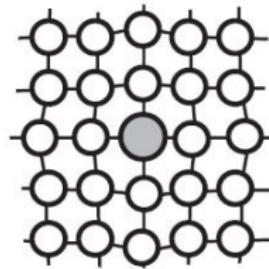
Auto-intersticiel



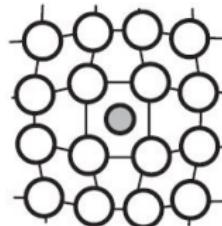
Défauts ponctuels

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

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



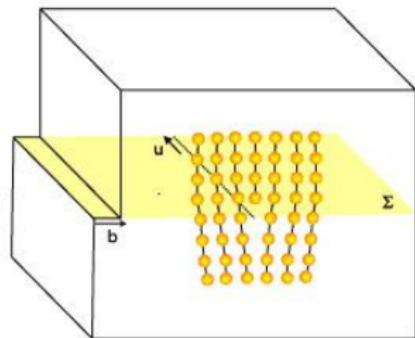
- atome d'impureté en insertion dans un cristal (ou **hétero-intersticiel**) :



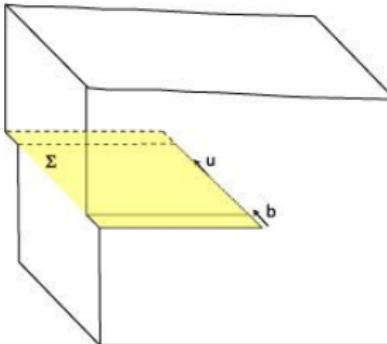
Défauts linéaires

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

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



(a) Dislocation coin



(b) Dislocation vis

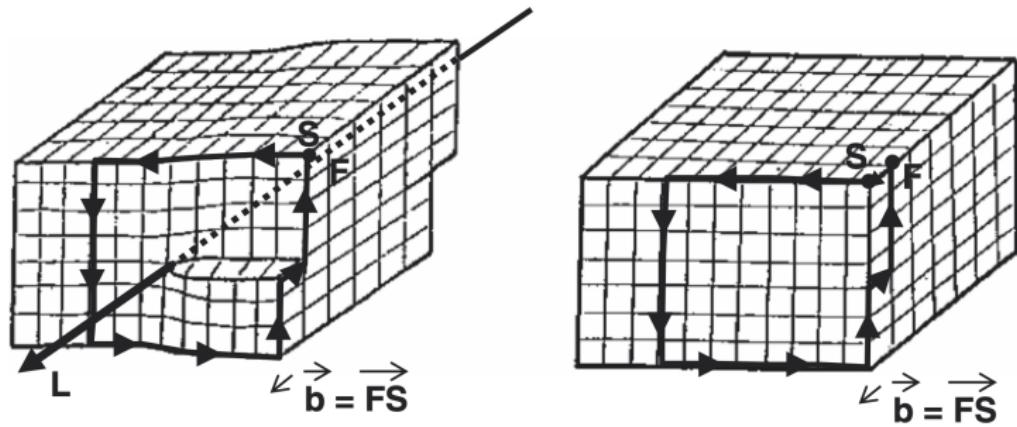
Défauts linéaires

Vecteur de Bürgers

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

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

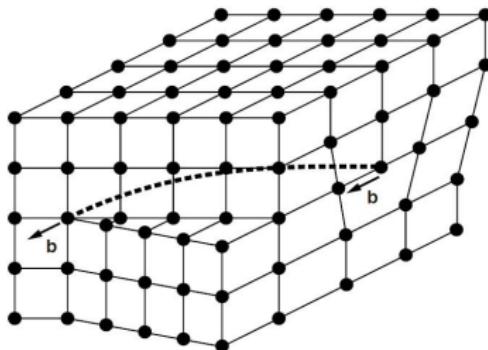
Ce vecteur de Bürgers ne peut prendre que des longueurs correspondant à des distances entre deux atomes ou nœuds du réseau.



Défauts linéaires

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

Comme le vecteur de Bürgers est le même tout le long de la dislocation, on trouvera des parties de dislocation purement coin (b perpendiculaire à la dislocation), des parties purement vis (b parallèle à la dislocation) ou mixtes.



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

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

Défauts linéaires

Réseau de Frank

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

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

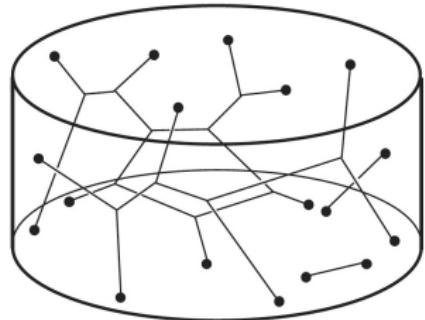


Schéma de réseau de Frank constitué par des dislocations à l'intérieur d'un cristal.

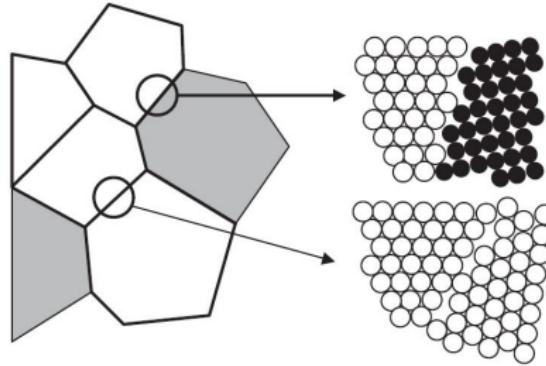
Défauts surfaciques

Joint de grains, joint de phases

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

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

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

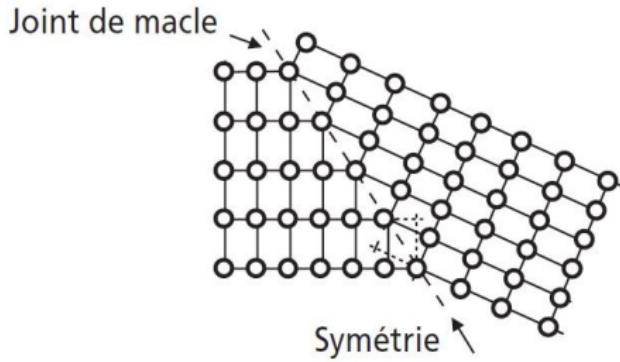


Défauts surfaciques

Joint de macle

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

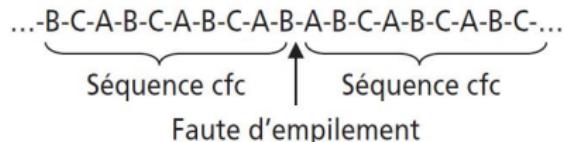
Les joints de macle sont aisément reconnaissables à leur tracé rectiligne.



Défauts surfaciques

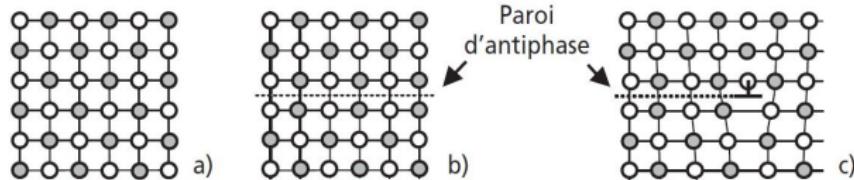
Faute d'empilement

Erreurs dans la séquence d'empilement des plans atomiques de certaines familles. Par exemple, dans un réseau cubique à faces centrées.



Paroi d'antiphase

Dans un cristal ordonné, c'est une surface (en général parallèle à un plan atomique) le long de laquelle existe un décalage qui détruit l'ordre à courte distance dans le cristal.



Les fautes d'empilement et parois d'antiphase qui ne traversent pas complètement un cristal sont bordées par une **dislocation partielle** car son vecteur de Burgers ne conserve pas l'ordre à courte distance.

Défauts volumiques

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

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

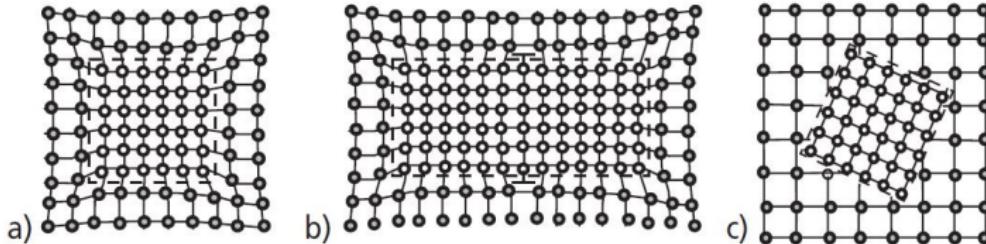
Inclusion et Précipité

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

Défauts volumiques

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

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



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

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

Plan du cours

① Introduction

② Composition et structure des matériaux

③ Diffusion à l'état solide

Mécanisme de la diffusion

Lois de Fick

Coefficient de diffusion

④ Thermochimie

⑤ Propriétés mécaniques

Plan du cours

① Introduction

② Composition et structure des matériaux

③ Diffusion à l'état solide

Mécanisme de la diffusion

Lois de Fick

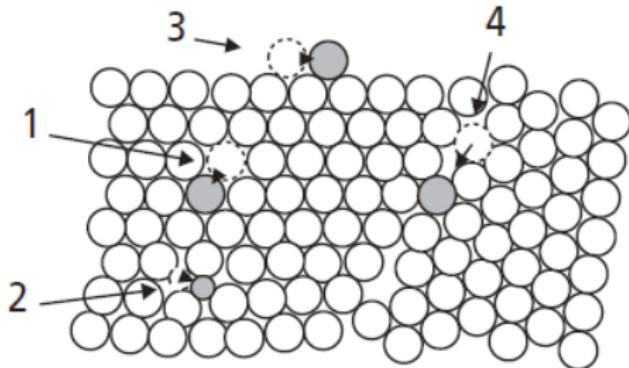
Coefficient de diffusion

④ Thermochimie

⑤ Propriétés mécaniques

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

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



Mécanismes de diffusion les plus fréquents dans un solide cristallin :

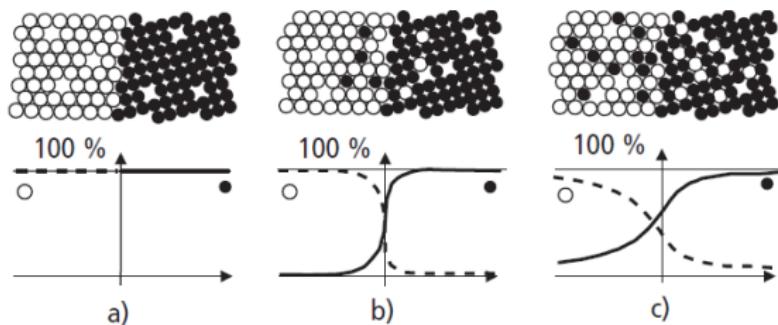
- ① Mécanisme lacunaire ;
- ② mécanisme interstitiel (envisageable uniquement pour des solutés de petite taille) ;
- ③ diffusion superficielle ;
- ④ diffusion dans un joint de grains.

Deux types de diffusion

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

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

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



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

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

Plan du cours

① Introduction

② Composition et structure des matériaux

③ Diffusion à l'état solide

Mécanisme de la diffusion

Lois de Fick

Coefficient de diffusion

④ Thermochimie

⑤ Propriétés mécaniques

Première loi de Fick

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

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

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

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

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

Première loi de Fick

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

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

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

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

Remarque

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

Seconde loi de Fick

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

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

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

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

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

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

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

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

Seconde loi de Fick

À une dimension, l'équation devient :

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

En utilisant la première loi de Fick on obtient :

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

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

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

qui devient à une dimension :

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

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

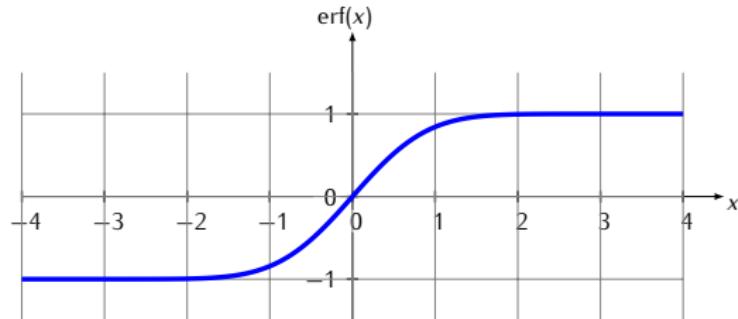
Seconde loi de Fick

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

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

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

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



Plan du cours

① Introduction

② Composition et structure des matériaux

③ Diffusion à l'état solide

Mécanisme de la diffusion

Lois de Fick

Coefficient de diffusion

④ Thermochimie

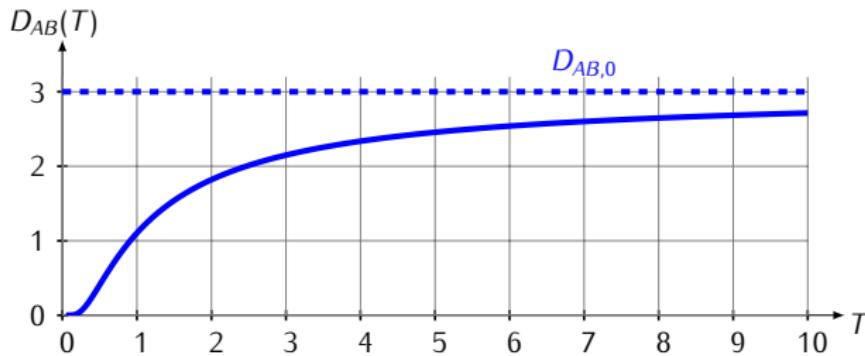
⑤ Propriétés mécaniques

Coefficient de diffusion

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

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

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



Plan du cours

- ① Introduction
- ② Composition et structure des matériaux
- ③ Diffusion à l'état solide
- ④ Thermochimie
 - Système & état standard
 - Transformation chimique et transition de phase
 - Principes de la thermodynamique
 - Grandeur de réaction et potentiel chimique
 - Variance & déplacement d'équilibre
 - Diagrammes d'Ellingham
 - Diagrammes binaires
- ⑤ Propriétés mécaniques

Plan du cours

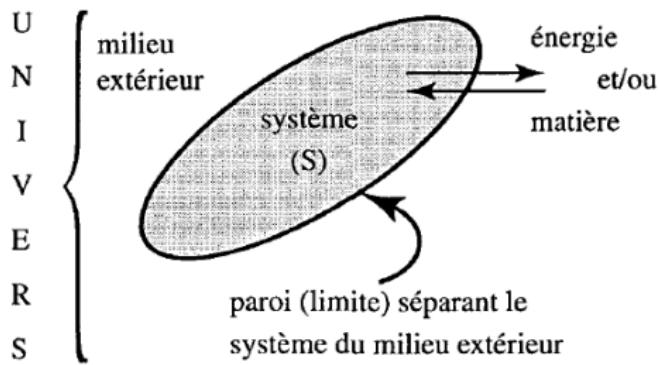
- ① Introduction
- ② Composition et structure des matériaux
- ③ Diffusion à l'état solide
- ④ Thermochimie
 - Système & état standard
 - Transformation chimique et transition de phase
 - Principes de la thermodynamique
 - Grandeur de réaction et potentiel chimique
 - Variance & déplacement d'équilibre
 - Diagrammes d'Ellingham
 - Diagrammes binaires
- ⑤ Propriétés mécaniques

Définition générale d'un système

Le système est :

- Une portion d'espace que l'on désire étudier
- Limité par une **surface réelle ou fictive** (arbitraire) à travers laquelle s'effectuent les **échanges d'énergie et/ou de matière** avec le milieu extérieur

système + milieu extérieur = univers



Les différents systèmes

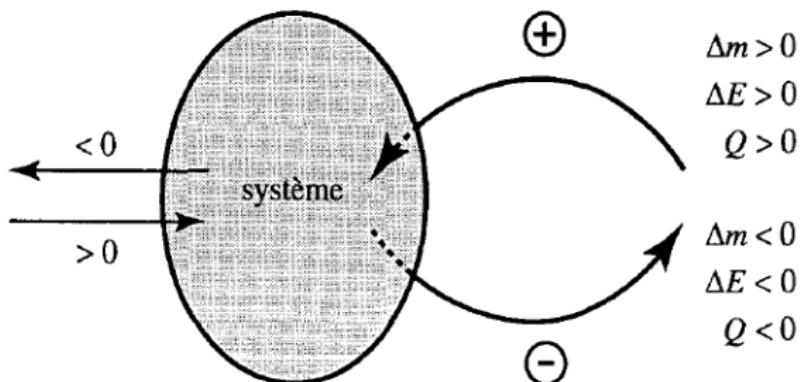
Le système prend différents noms suivant la nature des échanges effectués avec le milieu extérieur :

- Un **système ouvert** peut échanger, avec le milieu extérieur, de l'énergie et de la matière.
- Un **système fermé** peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur.
- Un **système adiabatique** (ou thermiquement isolé) ne peut pas échanger d'énergie avec le milieu extérieur. En pratique, une isolation parfaite est impossible. On qualifie donc d'adiabatique un système dont l'échange thermique est minimal.
- Un **système isolé** ne peut échanger ni énergie ni matière avec le milieu extérieur. Ici aussi une isolation parfaite est impossible en pratique.

Convention de signe

On attribue un **signe algébrique** à la quantité d'énergie ou de matière échangée entre le système et le milieu extérieur afin de **préciser le sens de l'échange** :

- l'énergie ou la matière **reçue** (gagnée) par le système est comptée **positivement**,
- l'énergie ou la matière **fournie** (perdue) par le système est comptée **négativement**.



Phase et paramètres de composition

Définitions :

- **Phase** : une phase uniforme est un domaine de l'espace où les variables intensives sont indépendantes du point considéré de l'espace.
- **système homogène** : comporte une seule phase uniforme
- **système hétérogène** : constitué de plusieurs phases uniformes

Chaque phase est caractérisée par des **paramètres de composition** :

- La **fraction molaire** $x_i = n_i / \sum_i n_i$ et $\sum_i x_i = 1$ avec n_i la quantité de matière du constituant i (mole).
- La **fraction massique** $u_i = m_i / \sum_i m_i$ et $\sum_i u_i = 1$ avec m_i la masse du constituant i (gramme).
- La **concentration molaire** $c_i = n_i / V$ avec V le volume de la phase.

Les différentes transformations

Les échanges d'énergie d'un système physicochimique se font avec le milieu extérieur à la température T_e et à la pression P_e . Le système physicochimique subit en général, lorsqu'il passe de l'état I à l'état F, une transformation qui peut être qualifiée par l'un des termes suivants :

- **monotherme**, si la température du milieu extérieur est uniforme et indépendante du temps
- **isotherme**, si la transformation se produit à température constante
- **monobare**, si la pression du milieu extérieur est uniforme et indépendante du temps ;
- **isobare**, si la transformation se produit à pression constante
- **isochore**, si la transformation se produit à volume constant
- **adiabatique**, si la transformation s'effectue sans échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur

Transformations réversible et irréversible

- **Transformation réversible ou quasi-statique** : transformation théorique constituée d'une suite d'états d'équilibres, identiques que la réaction s'effectue dans le sens direct ou dans le sens inverse.
- **Transformation irréversible** : Transformation non réversible
⇒ *Les transformations réelles sont irréversibles*

Variables d'état

Thermodynamique

Science qui s'occupe des échanges énergétiques lors d'une transformation qui est le passage d'un système d'un état initial (EI) à un état final (EF).

Variables d'état

Pour définir la transformation il faut que l'EI et l'EF soient connus.

C'est l'ensemble des valeurs prises par des grandeurs thermodynamiques relatives à l'état macroscopique appelées "**variables d'état**" (ou "**paramètres d'état**") qui permettent de définir l'état du système.

Beaucoup de variables sont liées entre elles :

On peut définir complètement un système par un nombre limité de variables d'état : T , P et n_i (variables de Gibbs) par exemple.

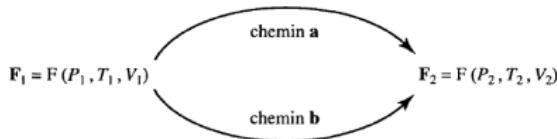
Variables d'état extensives et intensives

- **Variables extensives** : paramètres **additifs**, liés à la quantité de matière (masse, nombre de moles, volume...).
- **Variables intensives** : paramètres **non additifs**, indépendants de la quantité de matière et définis en chaque point du système (P , T , masse volumique, fractions molaires...)

Fonction d'état

Fonction d'état : c'est une **fonction des variables d'état** qui a une valeur définie pour chaque état du système. La fonction F est une fonction d'état si sa valeur correspondant à un état du système dépend uniquement des variables d'état, mais reste indépendante des transformations précédemment subies par le système.

- Si F prend la même valeur lorsque le système suit le chemin a ou b pour passer de l'état 1 à l'état 2, alors F est une fonction d'état.



- Soit une fonction d'état $F(x, y)$ des variables x et y . La variation infinitésimale dF de F au cours d'une transformation est une différentielle totale exacte :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy$$

- La variation de F , ΔF est **indépendante du chemin suivi**; elle est entièrement définie par les valeurs des variables d'état de l'EI et de l'EF :

$$\Delta F = \int_{EI}^{EF} dF(x, y) = F_{EF} - F_{EI}$$

État standard

*L'évolution d'un système physico-chimique est étudiée par comparaison d'un système fictif appelé **système standard** dans lequel chaque constituant I_i du système est dans **un état standard**.*

L'état standard est défini par :

- une pression standard $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.
- une température donnée T . **Pas de température standard**, mais il y a des états standards à chaque température T .

L'état standard d'un gaz, pur ou dans un mélange gazeux, correspond à ce constituant pur, sous $P^0 = 1 \text{ bar}$, à la même température T , et se comportant comme un gaz parfait (absence d'interactions).

L'état standard d'un constituant en phase condensée (liquide ou solide) correspond à ce constituant pur, sous $P^0 = 1 \text{ bar}$, à la même température T , et dans le même état physique (liquide ou solide).

L'état standard d'un soluté en solution aqueuse correspond à l'état hypothétique de ce soluté à la concentration $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, sous $P^0 = 1 \text{ bar}$, en considérant que les interactions entre particules de soluté sont nulles comme à dilution infinie.

Plan du cours

① Introduction

② Composition et structure des matériaux

③ Diffusion à l'état solide

④ Thermochimie

Système & état standard

Transformation chimique et transition de phase

Principes de la thermodynamique

Grandeur de réaction et potentiel chimique

Variance & déplacement d'équilibre

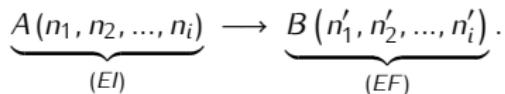
Diagrammes d'Ellingham

Diagrammes binaires

⑤ Propriétés mécaniques

Le système chimique

- **Système chimique** : ensemble de n constituants (substances) chimiques qui peut évoluer par une ou plusieurs réactions chimiques.
- **Réaction chimique** : transformation qui conduit le système chimique considéré d'un état initial (EI) à un état final (EF) et au cours de laquelle un ensemble de substances prises dans des conditions données est transformé en un ensemble de substances de composition chimique différente :



La réaction chimique traduit, à un niveau macroscopique, le chemin réactionnel au cours duquel la composition du système initial est modifiée par réarrangement atomique au sein de la matière avec rupture et création de liaisons chimiques.

La quantité de certains constituants diminue et celle d'autres augmente :

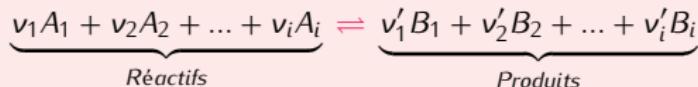
- **réactifs** : leur quantité diminue
- **produits** : leur quantité augmente

Équation(-bilan) de réaction

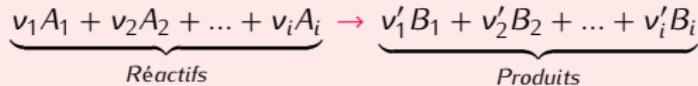
Écriture de l'équation de réaction

Différentes formes sont proposées pour l'écriture de l'équation d'une réaction chimique. On retiendra la forme suivante :

- Réaction non totale :



- Réaction totale :



Sens de la réaction

- Sens 1 ou sens direct : $v_1A_1 + v_2A_2 + \dots + v_iA_i \longrightarrow v'_1B_1 + v'_2B_2 + \dots + v'_iB_i$
- Sens 2 ou sens inverse : $v_1A_1 + v_2A_2 + \dots + v_iA_i \longleftarrow v'_1B_1 + v'_2B_2 + \dots + v'_iB_i$

Équation(-bilan) de réaction

Écriture algébrique d'une équation de réaction

Équation écrite sous la forme :

$$\sum_i v_i A_i$$

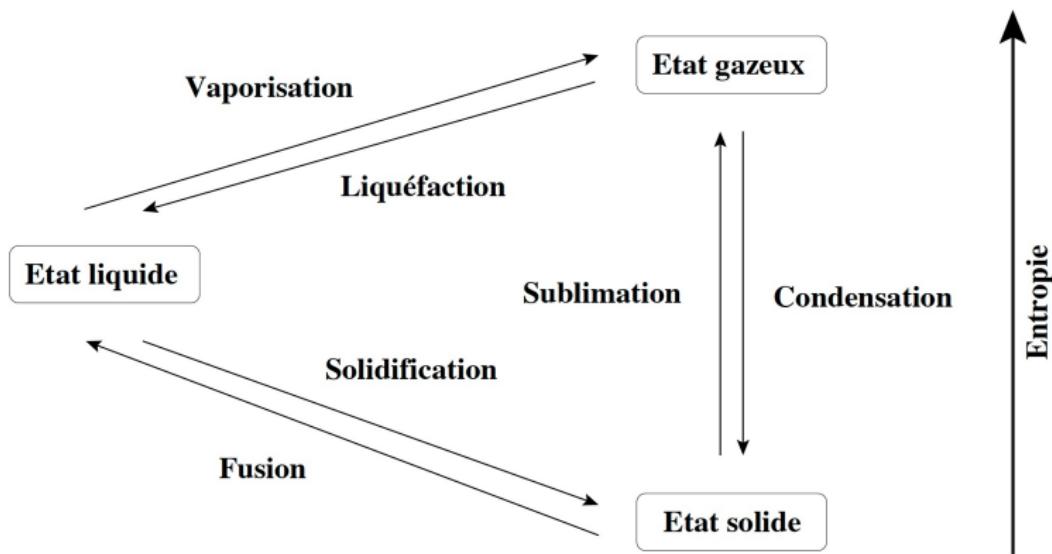
avec

- A_i : constituant du système participant à la réaction ; $1 < i < n$
- v_i : coefficient stœchiométrique algébrique affecté à A_i :
 - $v_i > 0$ pour les produits
 - $v_i < 0$ pour les réactifs

Prise de l'état physique dans l'équation bilan

Notation utilisée : g : pour l'état gazeux l : pour l'état liquide
s : pour l'état solide aq : pour une solution aqueuse

Transition de phase



Plan du cours

① Introduction

② Composition et structure des matériaux

③ Diffusion à l'état solide

④ Thermochimie

Système & état standard

Transformation chimique et transition de phase

Principes de la thermodynamique

Grandeur de réaction et potentiel chimique

Variance & déplacement d'équilibre

Diagrammes d'Ellingham

Diagrammes binaires

⑤ Propriétés mécaniques

Premier principe

Énoncé du premier principe

Pour tout système, il existe une **fonction d'état extensive U** , appelée **énergie interne**.

L'énergie interne peut varier à la suite d'échanges de matière et d'énergie avec le milieu extérieur.

La variation de U au cours d'une transformation d'un système **fermé** entre deux états $I \rightarrow F$ mesure les transferts d'énergie, sous forme de **travail W** et de **chaleur Q** , avec le milieu extérieur, selon l'expression :

$$\Delta U_{I \rightarrow F} = U_F - U_I = W_{I \rightarrow F} + Q_{I \rightarrow F}$$

L'énergie interne d'un système isolé se conserve. Pour une transformation élémentaire (c'est-à-dire états I et F très proches), la relation précédente devient :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

U est une **fonction d'état** dont la variation ne dépend pas du chemin suivi, par contre W et Q sont des grandeurs de transfert qui dépendent du chemin suivi.

Premier principe

Expression du travail W

- Si la pression extérieure P_e est uniforme, le travail a pour expression :

$$W_{I \rightarrow F} = \int_{E_I}^{E_F} \delta W = - \int_{V_I}^{V_F} P_e dV$$

- Si la transformation est **réversible** (i.e. $P = P_e$), alors :

$$W_{I \rightarrow F} = - \int_{V_I}^{V_F} P dV$$

- Si, de plus, la transformation est **isobare**, alors

$$W_{I \rightarrow F} = -P(V_F - V_I)$$

Premier principe

Expression de la quantité de chaleur Q

- Cas d'une transformation isochore $W = 0$:

$$\Delta U = Q \Leftrightarrow dU = \delta Q$$

La **quantité de chaleur échangée à volume constant** est donc égale à la **variation de l'énergie interne**.

- Cas d'une transformation isobare : si la transformation est isobare on peut écrire que :

$$\Delta(U + PV) = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P = Q + W + P\Delta V = Q$$

La quantité de chaleur échangée sous pression constante est donc égale à la variation d'une nouvelle fonction d'état appelée **enthalpie** (notée H), définie par :

$$H = U + PV$$

Second principe

Transformation spontanée : une transformation est spontanée si elle se déroule sans intervention extérieure.

L'expérience montre que des réactions isobare **endothermiques** ($\Delta H > 0$, consomme de la chaleur) et **exothermiques** ($\Delta H < 0$, libère de la chaleur) peuvent être spontanées :

Un critère énergétique seul n'est pas suffisant pour affirmer qu'une réaction est spontanée

⇒ Nécessité d'introduire un second critère : l'état de « désordre » du système, avant et après la transformation (notion d'Entropie)

Entropie S : fonction d'état qui quantifie le désordre d'un système.

Second principe

Énoncé du second principe

Au cours d'une transformation spontanée, l'**entropie** de l'univers (système + milieu extérieur) ne peut que croître. Tout système thermodynamique évolue donc spontanément jusqu'à atteindre un **équilibre caractérisé par un maximum de l'entropie globale du système et du milieu extérieur**. Sa variation est **nulle pour une transformation réversible** et **positive pour une transformation irréversible** :

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} = S_{\text{création}} \geq 0$$

La variation d'entropie d'un système, lors d'une transformation quelconque, peut être décrite comme la somme d'un **terme d'échange** et d'un terme de **création** (interne au système) :

$$\Delta S_{\text{syst}} = S_{\text{création}} + S_{\text{échange}}$$

- δS_i : variation d'entropie liée aux modifications internes au système (= création d'entropie).
 - ⇒ $S_{\text{création}} = 0$ pour une **transformation réversible**.
 - ⇒ $S_{\text{création}} > 0$ pour une **transformation irréversible**.
- $\delta S_{\text{échange}}$: variation d'entropie accompagnant les échanges thermiques avec le milieu extérieur $\delta S_{\text{échange}} = \delta Q/T$ où δQ est la quantité élémentaire de chaleur échangée par le système à la température T .

Second principe

⇒ Cas d'une transformation réversible :

$$dS_{\text{syst}} = \delta S_{\text{échange}} \Rightarrow \Delta S_{\text{syst}} = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \underset{\text{si monotherme}}{=} \frac{Q_{\text{rev}}}{T_e}$$

⇒ Le deuxième principe définit un **critère de spontanéité** pour une transformation quelconque :

- $S_{\text{création}} > 0$: transformation spontanée (irréversible)
- $S_{\text{création}} = 0$: transformation non spontanée (réversible)

Attention : concerne l'univers et non pas le système :

- Dans le cas des **systèmes adiabatique** : la quantité de chaleur transférée est nulle, par conséquent $S_{\text{échange}} = 0$ et donc $\Delta S_{\text{syst}} = S_{\text{création}} \geq 0$.
- Pour des **systèmes non adiabatique** : calcul d'entropie peut devenir très compliqué ⇒ définition d'autres fonctions d'états (**potentiels thermodynamiques**).

Troisième principe

Énoncé du troisième principe

L'entropie de tout corps parfaitement cristallisé est nulle à la température absolue 0 K, soit :

$$S(T = 0K) = 0$$

Ainsi, l'**entropie absolue** d'un système dans un état donné peut être déterminée.

Définition. L'échelle des températures Celsius est, par définition, la température absolue décalée en origine de 273.15 K : $T_K = T_C + 273.15$ avec T_K la température en kelvins et T_C la température en degrés Celsius.

Enthalpie libre G

⇒ Critère d'évolution spontanée à T et P constantes

Soit un système évoluant à pression P constante et à température T constante.

La chaleur échangée avec le milieu extérieur est ΔH_{sys} . La chaleur élémentaire reçue ou fournie par le milieu extérieur sera donc :

$$\delta Q_{sys} = dH_{sys}.$$

Le second principe donne toujours :

$$dS_{univ} = dS_{syst} + dS_{ext} \geq 0 \quad \text{et} \quad dS_{ext} = \frac{\delta Q_{ext}}{T} = -\frac{\delta Q_{sys}}{T} = -\frac{dH_{sys}}{T}.$$

$$dS_{syst} - \frac{dH_{sys}}{T} \geq 0 \quad \text{ou} \quad dH_{sys} - TdS_{syst} \leq 0.$$

La transformation étant isobare, on obtient finalement

$$d(H - TS)_{sys} \leq 0.$$

On définit alors par $G = H - TS$ une nouvelle fonction d'état, l'**enthalpie libre** (ou fonction de Gibbs). Elle fournit un critère d'évolution spontanée (à T et P constants) indépendant du milieu extérieur :

$dG \leq 0 \quad \text{ou} \quad \Delta G \leq 0 \quad (\text{pour une transformation finie})$

Remarque : L'enthalpie libre est beaucoup utilisée en chimie car les transformation chimique ont souvent lieu à température et pression constantes.

Potentiels thermodynamiques

Évolution spontanée des systèmes thermodynamiques

Paramètres constants	Potentiel thermodynamique Φ	Condition d'évolution spontanée $dS + dS_{\text{ext}} \geq 0$ $d\Phi \leq 0$	Condition d'équilibre $S + S_{\text{ext}}$ atteint un maximum
V volume S entropie	U Énergie interne	$dU \leq 0$	U atteint un minimum
P pression S entropie	H $= U + PV$ Enthalpie	$dH \leq 0$	H atteint un minimum
V volume T température	F $= U - TS$ Énergie libre	$dF \leq 0$	F atteint un minimum
P pression T température	G $= U + PV - TS$ $= H - TS$ Enthalpie libre	$dG \leq 0$	G atteint un minimum

Plan du cours

① Introduction

② Composition et structure des matériaux

③ Diffusion à l'état solide

④ Thermochimie

Système & état standard

Transformation chimique et transition de phase

Principes de la thermodynamique

Grandeur de réaction et potentiel chimique

Variance & déplacement d'équilibre

Diagrammes d'Ellingham

Diagrammes binaires

⑤ Propriétés mécaniques

Avancement de réaction

⇒ À partir de l'équation-bilan d'une réaction, on définit l'**avancement** ξ de la réaction par la relation :

$$\xi(t) = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{v_i}$$

v_i : **coefficent stœchiométrique algébrique** (positif pour les produits et négatif pour les réactifs).

⇒ Toute évolution élémentaire se traduit par une variation élémentaire $d\xi$:

$$dn_i = v_i \, d\xi_i$$

où $d\xi_i$ est l'avancement élémentaire de réaction.

Grandeurs de réaction

⇒ Soit la variable d'état X , la **grandeur de réaction** $\Delta_r X$ est la dérivé partielle de X par rapport à l'avancement de la réaction ξ , à T et P constantes :

$$\boxed{\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P}}$$

⇒ On note $\Delta_r X^0$ la **grandeur standard de réaction**.

Application aux fonctions d'état usuelles

- Énergie interne de réaction $\Delta_r U$:

$$\Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

- Enthalpie de réaction $\Delta_r H$:

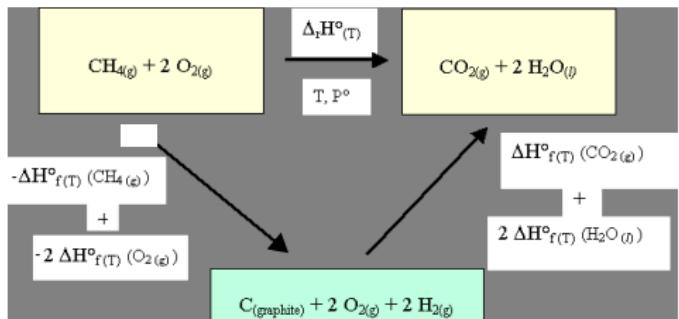
$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

- Entropie de réaction $\Delta_r S$:

$$\Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

- Grandeur standard de formation $\Delta_f H^0$:**
Grandeur standard $\Delta_r X^0$ de la réaction de formation de cette espèce chimique, à partir de ses éléments constitutifs, pris dans leur état standard de référence à la température T .
- Première loi de Hess :**

$$\Delta_r X^0(T) = \sum_i v_i \Delta_f X_i^0$$



Application aux fonctions d'état usuelles

- Enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

L'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0(T)$ peut s'exprimer en fonction de $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$:

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)$$

- L'affinité chimique A . Par définition l'affinité chimique A est l'opposée de $\Delta_r G$:

$$A = -\Delta_r G$$

Critère d'évolution spontanée

L'enthalpie libre de réaction (ou l'affinité chimique) permet de définir le **caractère spontanée ou non** d'une réaction chimique :

- $\Delta_r G < 0$ ($A > 0$) : réaction **spontanée dans le sens 1**
- $\Delta_r G > 0$ ($A < 0$) : réaction **non spontanée dans le sens 1**
- $\Delta_r G = 0$ ($A = 0$) : réaction à l'équilibre.

Définition du potentiel chimique

Le **potentiel chimique** d'une espèce chimique I_i correspond à la **variation d'énergie d'un système thermodynamique liée à la variation du nombre de moles** (quantité de matière) de l'espèce chimique I_i .

Le potentiel chimique du constituant I_i dans un système monophasé ou polyphasé d'enthalpie libre G est donc égal à l'enthalpie libre molaire partielle notée μ_i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq j}$$

Pour une transformation élémentaire **réversible** que

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Remarque : dans le cas d'un corps pur, le potentiel chimique noté μ^* .

Expression du potentiel chimique

De manière générale, le potentiel chimique peut s'exprimer sous la forme :

$$\mu_i(T, P, \text{composition}) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

- $\mu_i^0(T)$ potentiel chimique standard du constituant à la température T
- a_i est appelée **activité chimique**. L'expression générale de a_i est :

$$a_i = \gamma_i \frac{X_i}{X_{ref}}$$

- X_i la **variable d'état de composition chimique** pour le constituant i
- X_{ref} la valeur de référence prise par la variable X_i dans l'état de référence choisi pour le constituant i
- γ_i le **coefficient d'activité** du constituant i .

$\gamma_i \propto$ interactions existant entre les particules dans une phase homogène :

- Système idéalisé : $\gamma_i = 1$
- Système réels $0 < \gamma_i < 1$

Expression de X_i

La valeur de X_i dépend de l'état physique du constituant considéré.

⇒ Cas d'un constituant gazeux (considéré comme parfait $\gamma_i = 1$) :

- Gaz parfait pur : $a_i = \frac{P}{P^0}$ ($\gamma_i = 1$), et donc

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

avec P la pression du gaz parfait et $P^0 = 1$ bar.

- Gaz parfait dans un mélange : $a_i = \frac{p_i}{P^0}$ ($\gamma_i = 1$), et donc

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i}{P^0}$$

avec $p_i = x_i P$ la pression partielle du gaz parfait dans le mélange et x_i la fraction molaire du gaz dans le mélange.

⇒ Cas d'un constituant en phase condensée (considéré comme idéal $\gamma_i = 1$)

Dans un mélange liquide ou solide idéal on a $a_i = x_i$ avec x_i la fraction molaire du solide ou du liquide (**$x_i = 1$ si la phase est pure**). On a donc :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i$$

Plan du cours

① Introduction

② Composition et structure des matériaux

③ Diffusion à l'état solide

④ Thermochimie

Système & état standard

Transformation chimique et transition de phase

Principes de la thermodynamique

Grandeur de réaction et potentiel chimique

Variance & déplacement d'équilibre

Diagrammes d'Ellingham

Diagrammes binaires

⑤ Propriétés mécaniques

Équilibre thermodynamique

Définition

Un système thermodynamique est en équilibre thermodynamique quand il est à la fois en équilibre thermique, mécanique et chimique. L'état local d'un système en équilibre thermodynamique est déterminé par les valeurs de ses paramètres intensifs, comme la pression ou la température.

Plus spécifiquement, l'équilibre thermodynamique est caractérisé par le minimum d'un **potentiel thermodynamique**, comme l'énergie libre de Helmholtz pour les systèmes à température et volume constants, ou l'**enthalpie libre de Gibbs** pour les systèmes à pression et température constantes.

Dans le cas d'une transformation physicochimique, l'équilibre correspond au minimum de l'enthalpie libre par rapport à l'avancement de réaction et donc à l'**annulation de l'enthalpie libre de réaction**

$$\Delta_r G = 0$$

Variance

Variables intensives utilisées pour décrire un système physico-chimique (appelée **variables de Gibbs**) de deux types :

- variables physiques : P , T ;
- variables de composition : fractions molaires x_i , concentrations c_i en solution, pression partielles p_i en phase gazeuse.

⇒ **Facteur d'équilibre** : toute variable intensive dont la variation entraîne une évolution de l'équilibre.

⇒ **Variance v** : nombre de variables intensives **indépendantes** que l'expérimentateur doit choisir pour déterminer totalement l'état d'équilibre du système.

Théorème de Gibbs

Permet de calculer la variance d'un système selon la formule :

$$v = C + 2 - \phi \quad \text{avec} \quad C = N - R$$

C : nombre de constituants physico-chimiques indépendants du système

N : nombre de constituants présents

R : nombre d'équilibres chimiques **indépendants** les reliant

2 (parfois 1) : variables du milieu T et P

ϕ : nombre de phases

Variance

Théorème de Gibbs

Permet de calculer la variance d'un système selon la formule :

$$v = C + 2 - \phi \quad \text{avec} \quad C = N - R$$

C : nombre de constituants physico-chimiques indépendants du système

N : nombre de constituants présents

R : nombre d'équilibres chimiques **indépendants** les reliant

2 (parfois 1) : variables du milieu T et P

ϕ : nombre de phases

Systèmes chimiques classés par rapport à leur variance :

$v = 0$: système **invariant** $v = 1$: système **monovariant ou univariant**

$v = 2$: système **bivariant** $v = 3$: système **trivariant**

Une autre classification se réfère au nombre de constituants indépendants :

$C = 1$: système **unaire** ou du premier ordre

$C = 2$: système **binaire** ou du deuxième ordre

$C = 3$: système **ternaire** ou du troisième ordre

Déplacement d'équilibre

Loi de modération (Principe de Le Châtelier)

Toute modification extérieure d'un facteur d'équilibre entraîne une évolution vers un nouvel état d'équilibre, et l'évolution s'effectue dans le sens opposé aux causes qui lui ont donné naissance, c'est-à-dire que le sens d'évolution modère les effets.

Constante d'équilibre

L'enthalpie $G = G(P, T, n_i)$ libre est une fonction d'état donc dG est une différentielle totale exacte :

$$\begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} dn_i \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \mu_i v_i d\xi. \end{aligned}$$

Par conséquent :

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) = \sum_i v_i \mu_i$$

On a vu que :

$$\mu_i(T, P, n_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i,$$

d'où

$$\Delta_r G = \sum_i v_i \mu_i^0(T) + RT \ln \prod_i a_i^{v_i} = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

$Q = \prod_i a_i^{v_i}$: quotient de réaction

Constante d'équilibre

L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque $\Delta_r G = 0 = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_{eq} = 0$, soit :

$$Q_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$$

Cette valeur particulière de Q correspondant à l'état d'équilibre du système est appelée **constante d'équilibre** et notée $K^0(T)$

$$Q_{eq} = K^0(T) = \prod_i (a_i)_{eq}^{v_i}$$

Constante d'équilibre $K^0(T)$: **constante thermodynamique** qui ne varie qu'avec la température.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K^0}$$

donc :

- $Q < K^0(T) \Rightarrow \Delta_r G < 0$: évolution dans le sens direct
- $Q > K^0(T) \Rightarrow \Delta_r G > 0$: évolution dans le sens inverse
- $Q = K^0(T) \Rightarrow \Delta_r G = 0$: la réaction est à l'équilibre

Plan du cours

① Introduction

② Composition et structure des matériaux

③ Diffusion à l'état solide

④ Thermochimie

Système & état standard

Transformation chimique et transition de phase

Principes de la thermodynamique

Grandeur de réaction et potentiel chimique

Variance & déplacement d'équilibre

Diagrammes d'Ellingham

Diagrammes binaires

⑤ Propriétés mécaniques

Approximation d'Ellingham

Relation liant $\Delta_r G^0$ à $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$:
$$\boxed{\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)}$$

Variations de $\Delta_r H^0(T)$ et de $\Delta_r S^0(T)$: **relations de Kirchhoff** :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T^0) + \int_{T^0}^T \Delta_r C_P^0 \, dT,$$

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(T^0) + \int_{T^0}^T \frac{\Delta_r C_P^0}{T} \, dT,$$

- T , température,
- $\Delta_r G^0, \Delta_r H^0, \Delta_r S^0, \Delta_r C_P^0$, grandeurs standard de réaction,
- $C_P^0(T)$, capacité thermique isobare standard (chaleur que l'on doit fournir pour éléver la température de un kelvin, en partant de T à pression constante).

Approximation (ou modèle) d'Ellingham

$\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont des constantes (variation de $\Delta_r C_P^0 = 0$) :

$$\boxed{\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0}$$

La droite formée dans le plan $(\Delta_r G^0(T), T)$ est appelée **droite d'Ellingham**.

Réaction de formation des oxydes

Les diagrammes d'Ellingham concernent souvent les réactions d'oxydation d'un métal par le dioxygène O_2 gazeux.

Rappel : réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction (ou redox) = réaction chimique au cours de laquelle se produit un échange d'électrons.

- **Oxydant** : espèce chimique qui **capte les électrons**
- **Réducteur** : espèce qui **cède les électrons**

La réaction à lieu entre deux couple redox : Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 .

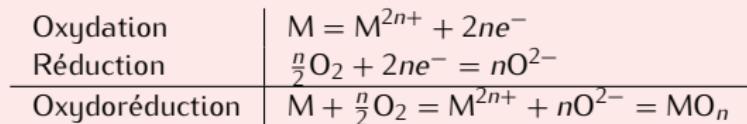
Le réducteur s'oxyde (réaction d'oxydation), l'oxydant se réduit (réaction de réduction). L'oxydoréduction se compose donc de deux demi-réactions, une oxydation et une réduction :

Oxydation	$Red_1 = Ox_1 + ne^-$
Réduction	$Ox_2 + ne^- = Red_2$
Oxydoréduction	$Red_1 + Ox_2 = Ox_1 + Red_2$

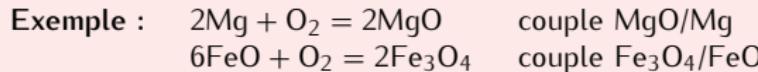
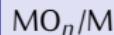
Réaction de formation des oxydes

Oxydation de métal par le dioxygène

Oxydation d'un métal M par le O₂, couples redox : O₂/O²⁻ et M²ⁿ⁺/M. On a donc :



Le couple considéré pour une telle réaction est

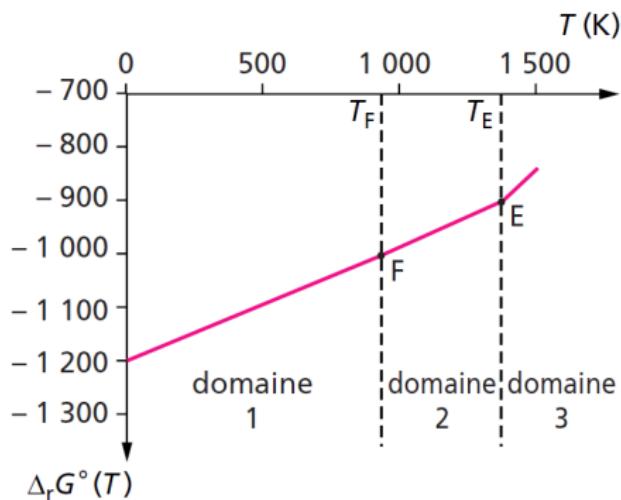


Par convention, on affecte le coefficient stœchiométrique 1 au dioxygène pour toutes les réactions (on utilise parfois par convention le coefficient 1/2).

Diagramme d'Ellingham : définition

Le **diagramme d'Ellingham** représente les variations linéaires de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$, en fonction de la température pour les réactions d'oxydation par le dioxygène gazeux, en se ramenant à une mole de O_2 et en utilisant l'approximation d'Ellingham.

Remarque : Le diagramme d'Ellingham peut aussi être tracé pour d'autres types de réactions d'oxydation (par exemple : le dichlore, monoxyde de carbone (cf. TD)).



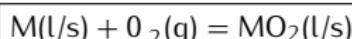
Exemple du diagramme d'Ellingham du couple MgO/Mg

Remarque

L'équation de la droite change à chaque changement d'état du métal M et de sa forme oxydée.

Utilisation du diagramme d'Ellingham - Ox et Red à l'état condensé

Soit l'équilibre (**monovariant**, $v = (3 - 1) + 2 - 3 = 1$) d'oxydation d'un métal par le dioxygène :



Utilisation du diagramme d'Ellingham : détermination graphique, selon la valeur de p_{O_2} , du sens d'évolution du système.

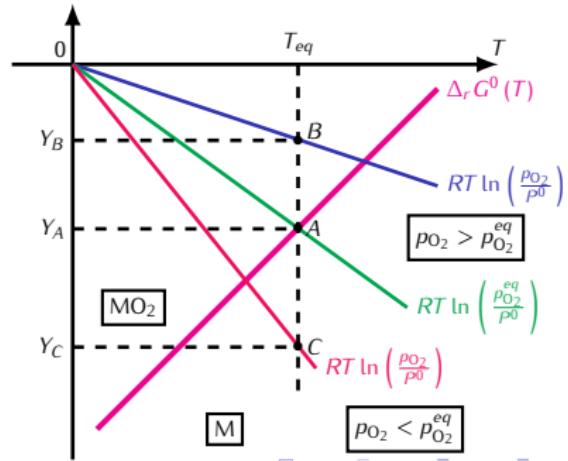
Enthalpie libre de réaction de la réaction :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q = \Delta_r G^0 - RT \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{P^0} \right)$$

Remarque : les liquides et solides sont supposés purs et non miscibles : $a = 1$.

$$\text{À l'équilibre on a : } \Delta_r G^0 = RT \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}^{eq}}{P^0} \right)$$

Ci-dessus la droite ci-dessus est tracée en même temps que la droite d'Ellingham. Le point d'intersection entre les deux droites (point A) détermine la valeur T_{eq} .



Utilisation du diagramme d'Ellingham - Ox et Red à l'état condensé

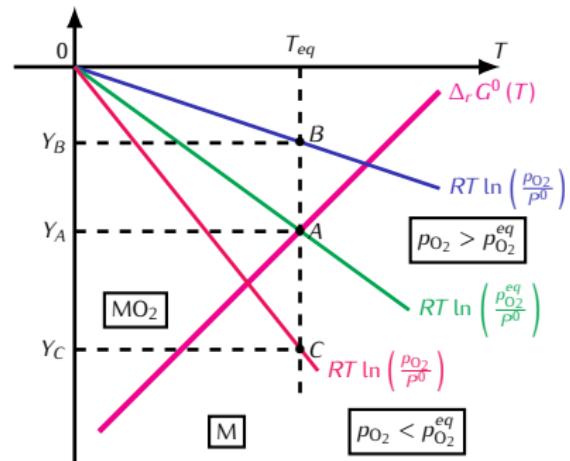
⇒ Cas 1 : $p_{O_2} > p_{O_2}^{eq}$ à la température d'équilibre

On trace la nouvelle droite d'équation

$$y = RT \ln \left(\frac{p_{O_2}}{P^0} \right)$$

Le point figuratif à cette température est le point B , d'ordonnée :

$$y_B = RT_{eq} \ln \left(\frac{p_{O_2}}{P^0} \right)$$



On a donc :

$$\Delta_r G(T_{eq}) = RT_{eq} \ln \left(\frac{p_{O_2}^{eq}}{P^0} \right) - RT_{eq} \ln \left(\frac{p_{O_2}}{P^0} \right) = y_A - y_B < 0$$

⇒ Évolution dans le sens de l'oxydation du métal M en MO_2

Utilisation du diagramme d'Ellingham - Ox et Red à l'état condensé

⇒ Cas 2 : $p_{O_2} < p_{O_2}^{eq}$ à la température d'équilibre

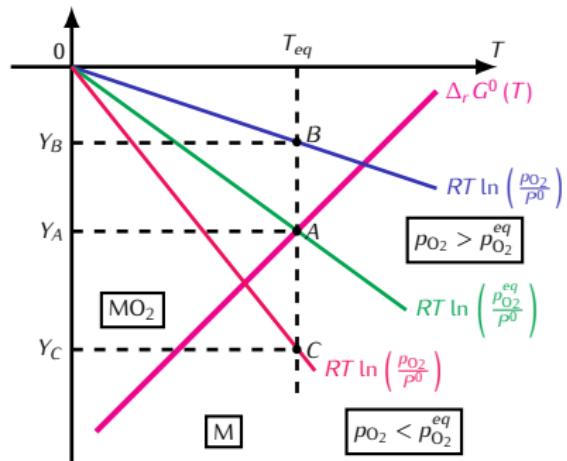
On trace la nouvelle droite d'équation

$$y = RT \ln \left(\frac{p_{O_2}}{P^0} \right)$$

Le point figuratif à cette température est le point C , d'ordonnée :

$$y_C = RT_{eq} \ln \left(\frac{p_{O_2}}{P^0} \right)$$

On a donc :



$$\Delta_r G(T_{eq}) = RT_{eq} \ln \left(\frac{p_{O_2}^{eq}}{P^0} \right) - RT_{eq} \ln \left(\frac{p_{O_2}}{P^0} \right) = y_A - y_C > 0$$

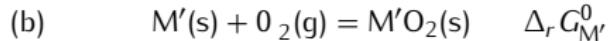
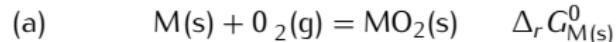
⇒ Évolution dans le sens de la réduction de MO_2 en M

Utilisation du diagramme d'Ellingham – Ox et Red à l'état condensé

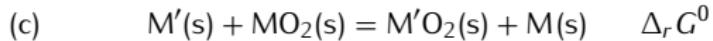
Comparaison de deux couples oxyde/métal

On considère deux couple oxyde/métal : MO_2/M et $\text{M}'\text{O}_2/\text{M}'$

À une température T_1 donnée, on a les deux équilibres suivants :



soit la réaction entre le métal M' et l'oxyde MO_2 :



La réaction (c) est obtenue par combinaison des deux équilibres : (c) = (b) - (a), donc

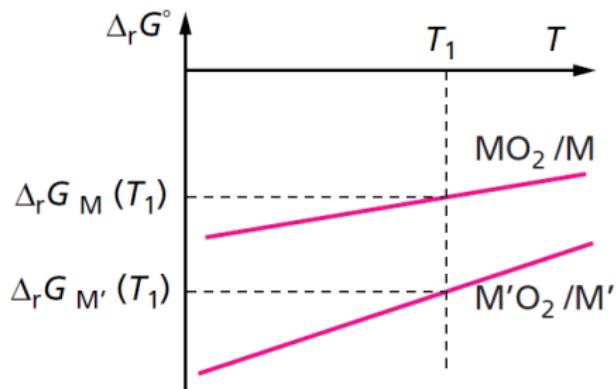
$$\Delta_r G^0 = \Delta_r G_{\text{M}'}^0 - \Delta_r G_{\text{M}}^0$$

L'activité chimique d'un solide est égal à 1, d'où $\Delta_r G = \Delta_r G^0$

⇒ Le sens de la réaction peut se déterminer à partir du signe de $\Delta_r G^0$

Utilisation du diagramme d'Ellingham – Ox et Red à l'état condensé

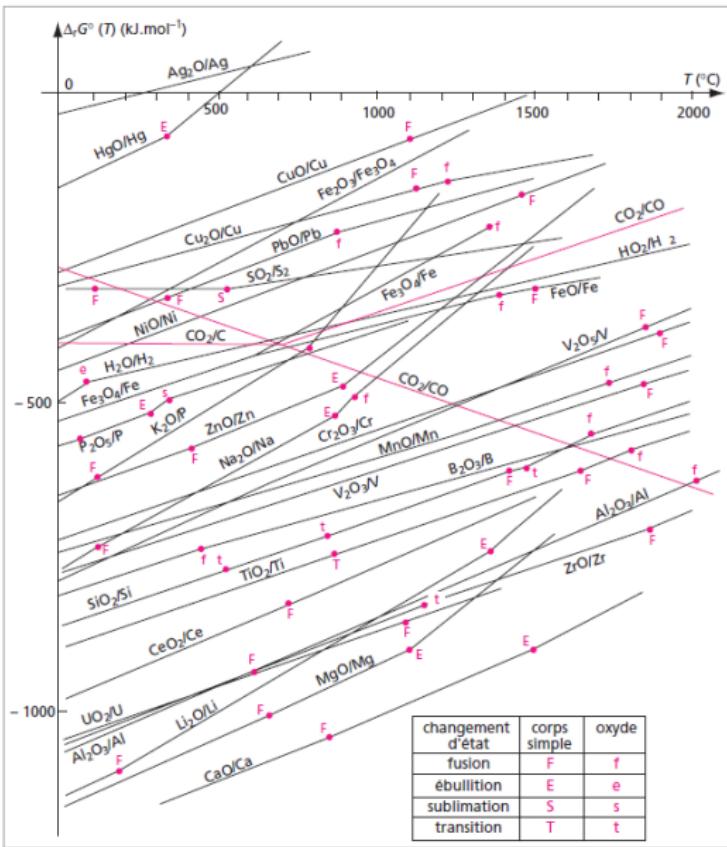
Comparaison de deux couples oxyde/métal



Observations :

- la droite $\Delta_r G_{M'}^0$ est au-dessous de $\Delta_r G_{M(s)}^0$
- $\Delta_r G_{M'}^0 < \Delta_r G_{M(s)}^0$ que soit T
- $\Delta_r G^0 < 0$: la réaction s'effectue dans le sens de la réduction de l'oxyde $MO_2(s)$ avec obtention du métal M .

- Le métal M' du couple d'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ le plus bas réduit l'oxyde MO_2 d'un couple de $\Delta_r G^0$ plus élevé.
- Le métal M' est plus réducteur que le métal M .



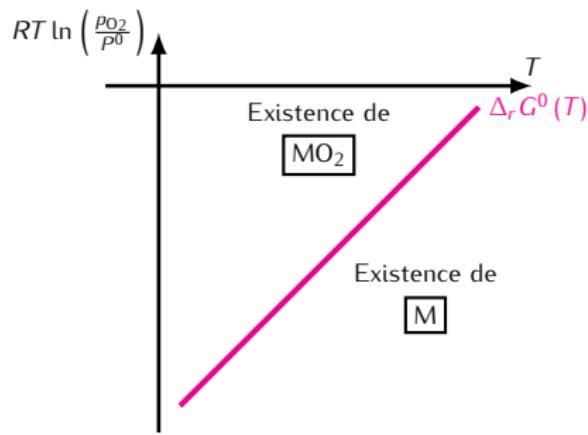
Utilisation du diagramme d'Ellingham – Ox ou Red à l'état gazeux

Pour résumé

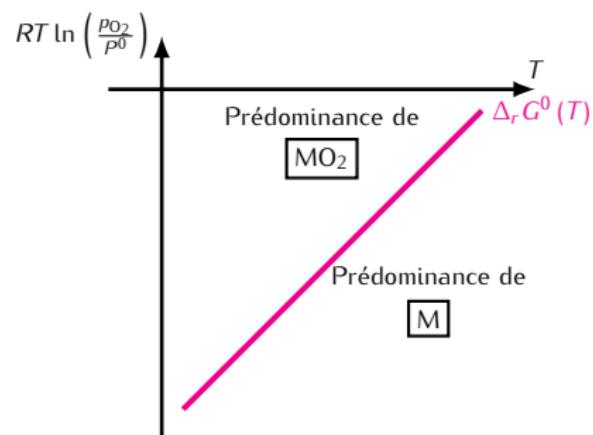
L'utilisation du diagramme d'Ellingham est toujours la même, mais il faut être conscient que :

- Ox et Red sont à l'état condensé : on parle de **domaine d'existence**
- Ox ou Red sont à l'état gazeux : on parle de **domaine de prédominance**

Ox et Red sont à l'état condensé



Ox ou Red sont à l'état gazeux



Plan du cours

- ① Introduction
- ② Composition et structure des matériaux
- ③ Diffusion à l'état solide
- ④ Thermochimie
 - Système & état standard
 - Transformation chimique et transition de phase
 - Principes de la thermodynamique
 - Grandeur de réaction et potentiel chimique
 - Variance & déplacement d'équilibre
 - Diagrammes d'Ellingham
 - Diagrammes binaires
- ⑤ Propriétés mécaniques

Définitions

- Un **alliage métallique** est le mélange d'un métal avec un autre métal ou non-métal.
Remarque : les céramiques peuvent également être mélangées pour former des alliages
- Les **constituant** sont les éléments chimiques qui participent à l'alliages
- Un **alliage binaire** contient deux constituant. Un **alliage ternaire** en contient trois ; un **quaternaire**, quatre etc.
- La concentration massique u_A d'un constituant A est donnée par :

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

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

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

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

Définitions (suite)

- Toutes les parties d'un alliage qui possèdent les mêmes propriétés physique ou chimique et la même composition font partie d'**une seule et même phase**.
- La **constitution** d'un alliage est décrite par :
 - ① la nature des phases présentes ;
 - ② la fraction massique de chaque phase ϕ :

$$f_\phi = \frac{\text{masse de la phase } \phi}{\text{masse totale de l'alliage}}$$

- Un alliage est dans sa **constitution à l'équilibre** lorsqu'à une température et une pression données et constantes, il ne présente plus aucune tendance à un changement de constitution au cours du temps.
⇒ **Cette constitution est la constitution stable.**
- Un **diagramme binaire** ou **diagramme de constitution à l'équilibre** ou **diagramme d'équilibre** ou **diagramme de phase**, est un diagramme tracé dans le plan (x_B, T) (ou (u_B, T)). Il montre la constitution d'un alliage binaire constitué des constituants A et B à l'équilibre à chaque T et x_B (ou u_B).

Variance d'un alliage métallique binaire

Dans la plupart des situations industrielles courantes, la pression n'est pas suffisamment élevée pour influencer notablement les équilibre liquide-solide des alliages métalliques. Les conditions considérées seront donc toujours des conditions isobares et la variable intensive externe "pression" sera supposée constante et, en conséquence, ignorée.

Dans ce cas, la règle des phases de Gibbs s'exprime maintenant par la relation :

$$v = C + 1 - \phi = 3 - \phi$$

Miscibilité des solides

Trois comportements entre deux composés solides :

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

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

Ne sont pas miscibles : mélange constitué de deux solides de structures cristallines différentes, ou de rayons atomiques très différents. Toutes les phases solides du diagramme (hormis les solides purs aux deux extrêmes) correspondent à **des alliages hétérogènes**.

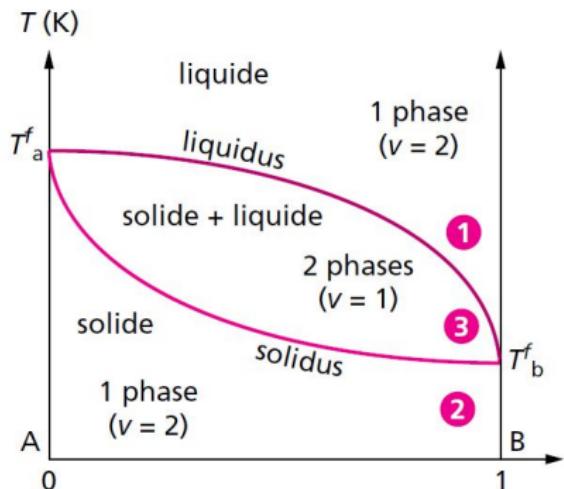
Miscibilité partielle : on trouve dans le diagramme une ou plusieurs **zones correspondant à un alliage homogène**. Pour un diagramme binaire entre deux constituants A et B, on observe un alliage homogène, monophasé, riche en composé A avec un peu de B, l'inverse se rencontre aussi. Cela correspond à l'insertion dans la structure cristalline du composé A de quelques atomes de composé B, d'où une certaine déformation de la structure « hôte ». On obtient un **alliage d'insertion**, la quantité d'atomes B susceptible de s'insérer dans la maille de A (et inversement) est souvent faible.

Diagrammes d'équilibre à miscibilité totale

Diagrammes monofuseau

Trois zones et deux courbes de séparation :

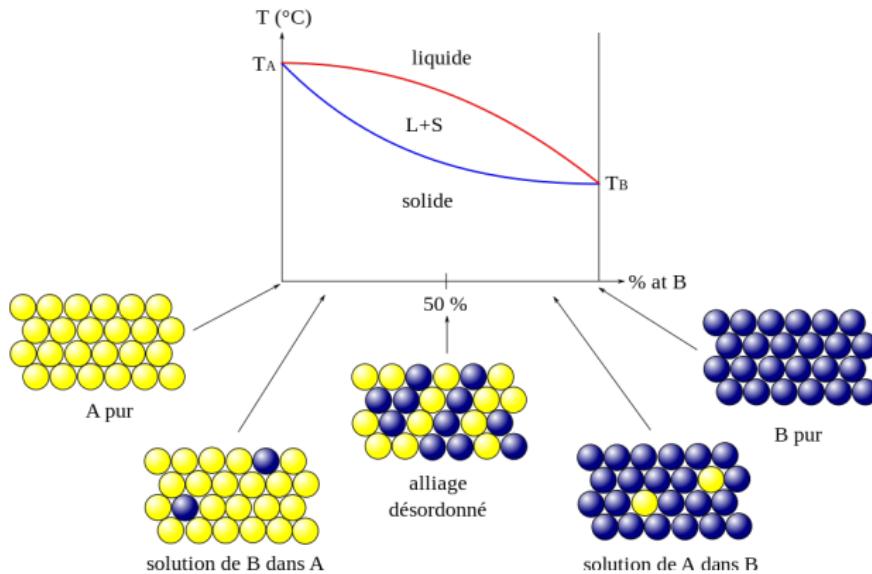
- **Zone 1** : mélange liquide constituée d'une seule phase
- **Zone 2** : mélange solide constituée d'une seule phase. C'est un alliage homogène de substitution.
- **Zone 3** : équilibre entre deux phases, un liquide et un solide. Décrit par deux points, l'un sur le **liquidus** donne la composition de la phase liquide, et l'autre sur le **solidus** donne la composition de la phase solide. Les deux phases ont des compositions différentes. La phase liquide est plus riche en composé B, sa température de fusion étant la plus basse.



Diagrammes d'équilibre à miscibilité totale

Diagrammes monofuseau

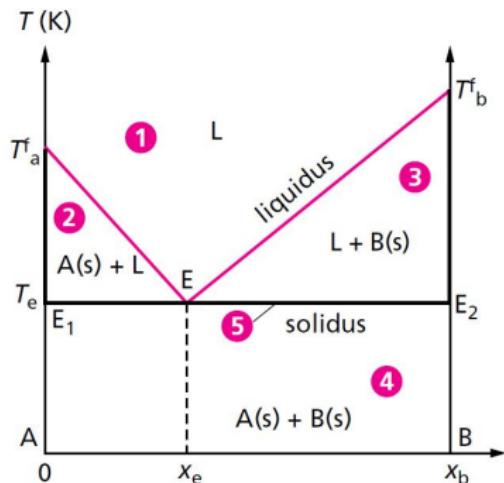
Évolution de la structure cristalline selon la composition dans le cas d'éléments totalement miscibles avec un diagramme de type monofuseau.



Diagrammes d'équilibre à miscibilité nulle

Le diagramme a cinq zones :

- **zone 1** : liquide
- **zone 2** : liquide + solide A
- **zone 3** : liquide + solide B
- **zone 4** : solide A + solide B : alliages hétérogènes en toute proportion ;
- **zone 5** : liquide + A solide + B solide.



La ligne horizontale : invariant (la variance $v = 0$).

Le point de rencontre des deux branches du liquidus avec le solidus, le point E (point **eutectique**), correspondant à un mélange (**mélange eutectique**) de composition x_e . L'équation est :

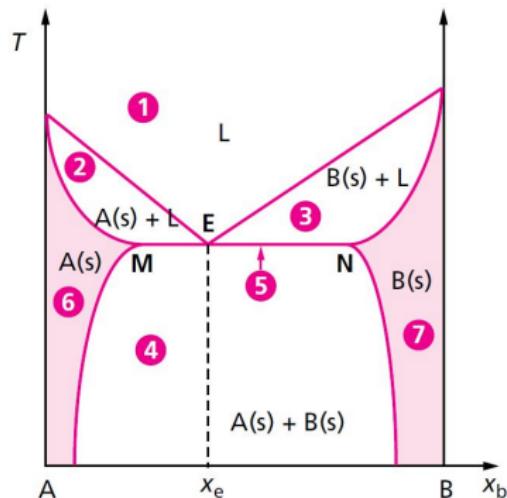
$$\text{liquide} = \text{A(s)} + \text{B(s)}$$

Intérêts des alliages du diagramme précédent : leurs températures de fusion, sont toujours inférieures à la température de fusion du corps pur : l'ajout de B dans A solide abaisse le point de fusion du mélange.

Diagrammes d'équilibre à miscibilité partielle

Le diagramme a sept zones :

- **zone 1** : liquide
- **zone 2** : liquide + solide A
- **zone 3** : liquide + solide B
- **zone 4** : solide A + solide B : alliages hétérogènes
- **zone 5** : liquide + solide A + solide B : c'est l'invariant ($v = 0$) T , x_A et x_B fixées.
- **zone 6** : solution solide A (souvent noté α), alliage homogène riche en composé A.
- **zone 7** : solution solide B (souvent noté β), alliage homogène riche en composé B.

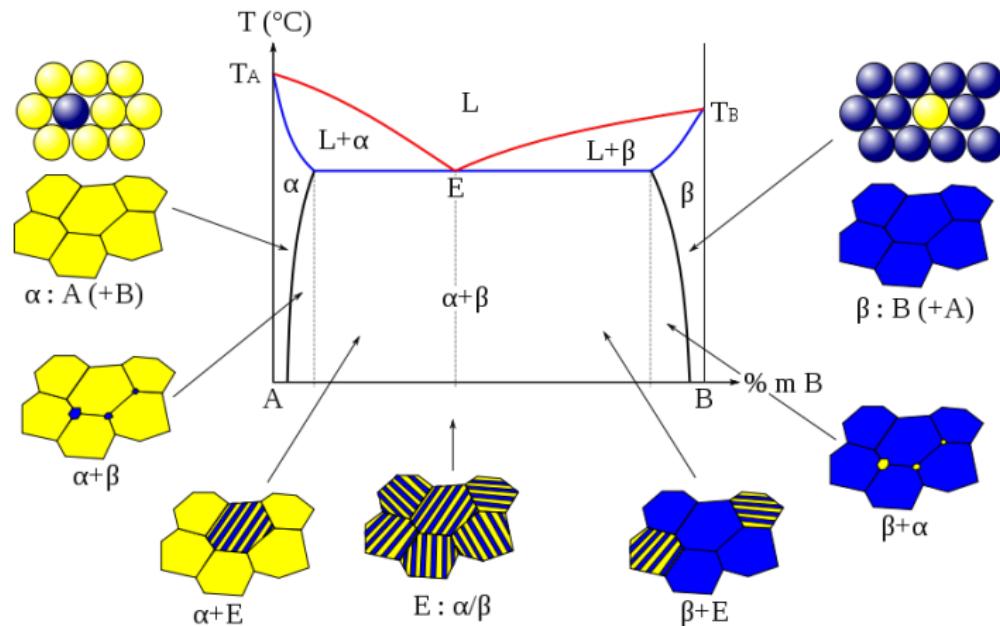


Les zones colorées (6 et 7) sur le diagramme correspondent à deux **alliages homogènes d'insertion**.

La zone 4 correspond à un **alliage hétérogène**, un mélange de A et de B, on lit les compositions aux deux extrémités de la zone, à gauche pour A et à droite pour B.

Diagrammes d'équilibre à miscibilité partielle

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

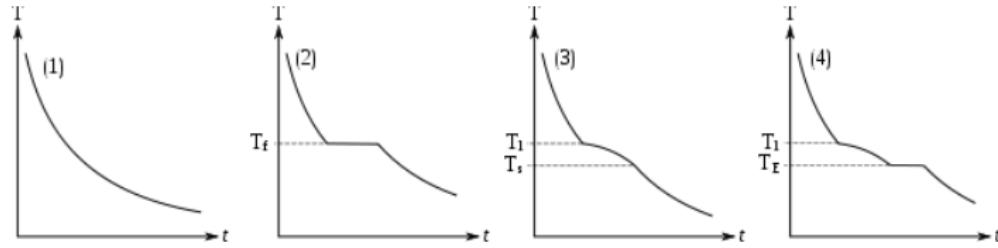


Construction d'un diagramme d'équilibre

Courbe d'analyse thermique

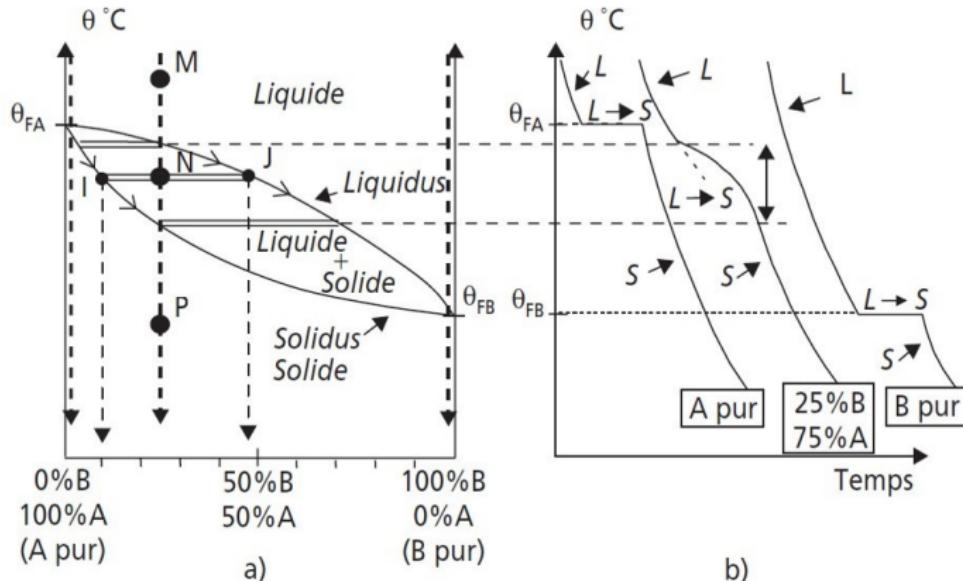
On part d'un mélange liquide, on mesure l'évolution de sa température T en fonction du temps t pendant un refroidissement :

- dans le cas d'un liquide, une courbe régulière ayant pour asymptote la température ambiante (1) ;
- si l'on a un corps pur (ou un eutectique), la courbe présente un plateau correspondant à la solidification : la chaleur dégagée par la solidification compense le refroidissement, la température reste constante durant la solidification (2) ;
- dans le cas d'un alliage, la température évolue durant la solidification (3) ou (4), la chaleur dégagée par la solidification ne compense pas complètement le refroidissement ; les ruptures de pentes de la courbe marquent le début de la solidification (point **liquidus**) et la fin de la solidification (point **solidus**).



Construction d'un diagramme d'équilibre

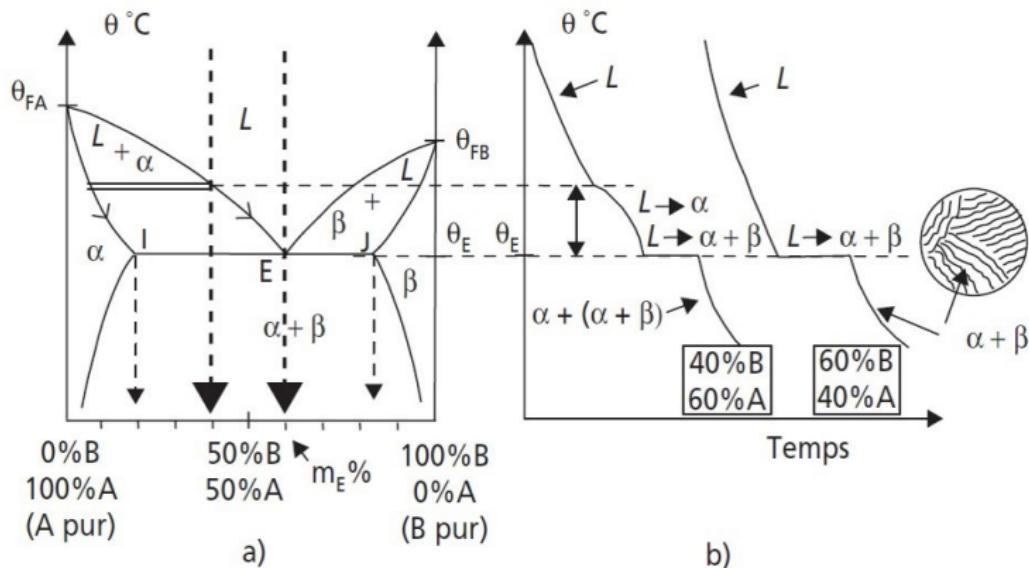
Construction d'un diagramme d'équilibre de type monofuseau



a) Diagramme d'équilibre de phase binaire A-B de type monofuseau. b) Courbes d'analyse thermique de différents mélanges.

Construction d'un diagramme d'équilibre

Construction d'un diagramme d'équilibre de type eutectique



a) Diagramme d'équilibre de phase binaire A-B présentant une réaction eutectique. b) Courbes d'analyse thermique d'un mélange quelconque (40% B, 60% A) et du mélange eutectique (60% B, 40% A).

Présence de composés intermédiaires (ou définis)

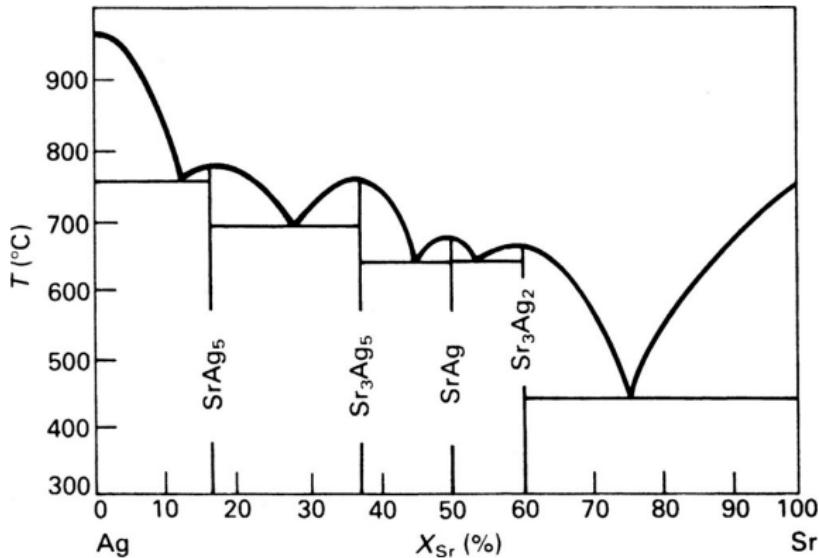


Diagramme d'équilibre Ag-Sr présentant 4 composés intermédiaires.

Plan du cours

- ① Introduction
- ② Composition et structure des matériaux
- ③ Diffusion à l'état solide
- ④ Thermochimie
- ⑤ Propriétés mécaniques

Déformation élastique des solides
Déformation plastique des solides
Courbes de traction

Plan du cours

- ① Introduction
- ② Composition et structure des matériaux
- ③ Diffusion à l'état solide
- ④ Thermochimie
- ⑤ Propriétés mécaniques

Déformation élastique des solides

Déformation plastique des solides

Courbes de traction

Origine physique

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

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

Origine physique

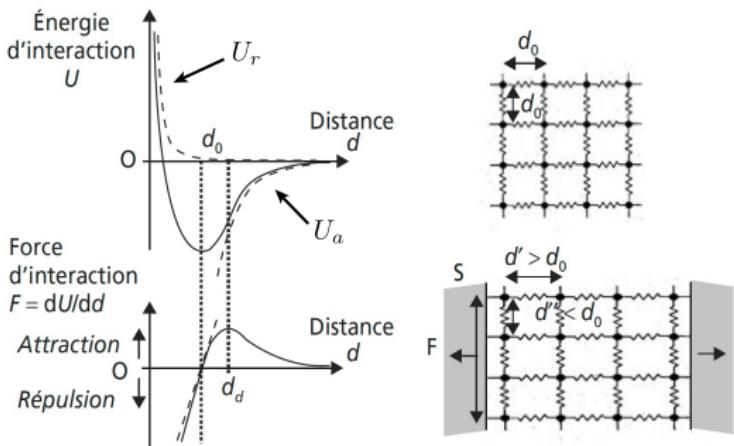
Le potentiel (ou énergie) U d'interaction entre deux atomes est constitué par la superposition de deux parties, l'une répulsive dominante à faible distance U_r et l'autre attractive dominante à plus grande distance U_a .

Potentiel d'interaction interatomique

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

avec

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



Élasticité linéaire isotrope

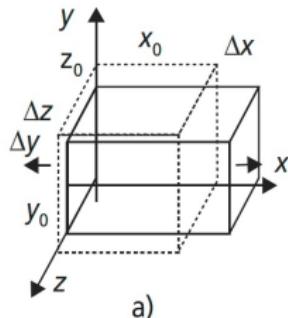
Dans un cristal l'interaction entre les atomes est modélisée par un ressort.

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

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

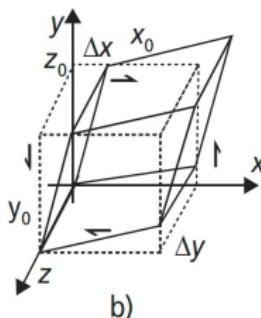
- Les contraintes s'expriment en MPa (ou N/mm²) et les déformations sont sans dimensions.
- E : **module d'élasticité à la traction** ou **module de Young** du matériau (en MPa).
- Simultanément à la déformation dans la direction d'application de la force, des déformations de signe opposé se produisent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

Élasticité linéaire isotrope



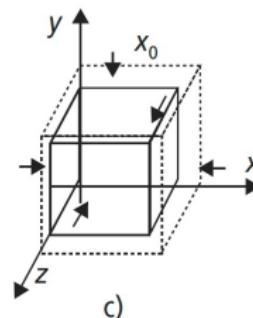
a)

Contrainte de traction uni-axiale



b)

Contrainte de cission



c)

Pression hydrostatique

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

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

ν : coefficient de Poisson
(sans dimension)

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

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

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

K : module de compressibilité (en MPa)

Plan du cours

- ① Introduction
- ② Composition et structure des matériaux
- ③ Diffusion à l'état solide
- ④ Thermochimie
- ⑤ Propriétés mécaniques

Déformation élastique des solides

Déformation plastique des solides

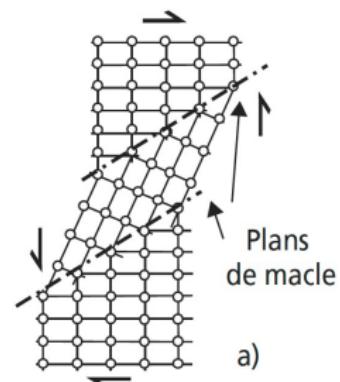
Courbes de traction

Mécanismes de déformation plastique

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

Maclage mécanique

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



Mécanismes de déformation plastique

Glissement

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

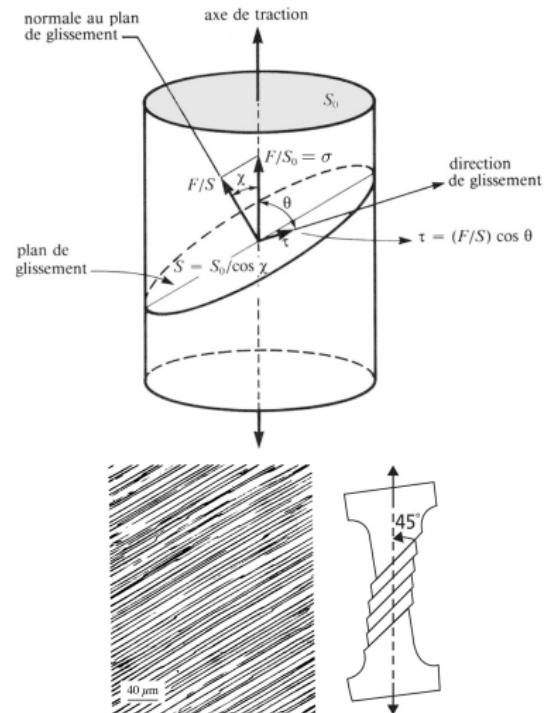
Facteur de Schmid

$$\tau = \sigma \cos \chi \cos \theta$$

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

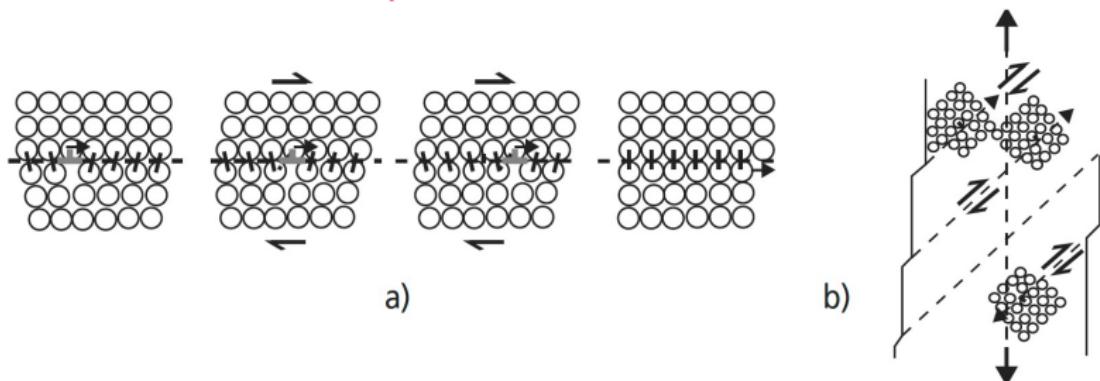
Les angles χ et θ ne sont pas indépendants, f est nul pour $\chi = 0^\circ$ et $\theta = 90^\circ$, et prend sa valeur maximale $f = 0.5$ pour $\chi = \theta = 45^\circ$.

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



Mécanismes de déformation plastique

Glissement à l'échelle atomique



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

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

Mécanismes de déformation plastique

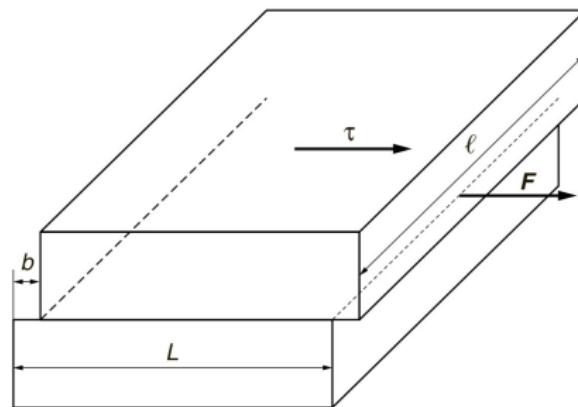
Glissement à l'échelle atomique

$$F = \tau b$$

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

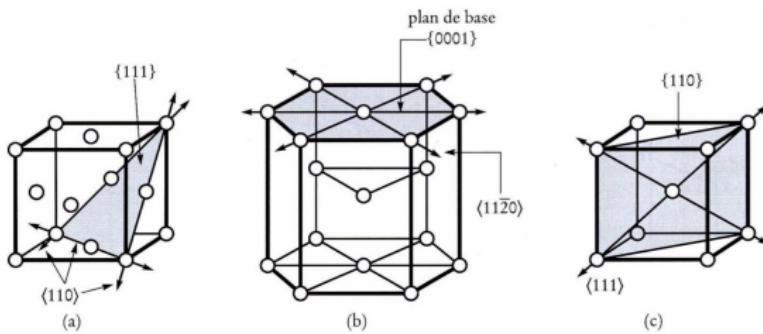
F : Force appliquée à la dislocation (par unité de longueur).

b : vecteur de Burgers



Mécanismes de déformation plastique

Plan de glissement dans les métaux



cubique faces
centrées (CFC)

hexagonal
compact (HC)

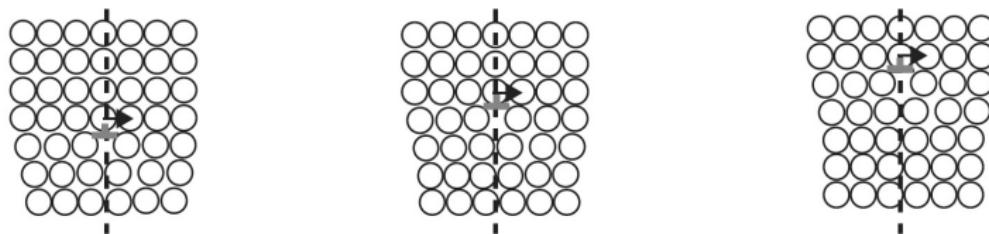
cubique centré
(CC)

Structure cristalline	Plans de glissement	Directions de glissement	Exemples de métaux
cfc	{111}	<110>	Al, Fe γ , Cu, Ni, Au, Ag
cc	{110}, {112}, {123}	<111>	Fe α , Nb, Mo
hc	{0001}, {10 $\bar{1}$ 0}	<1120>	Mg, Ti, Zn, Zr α , Be

Système de glissement = plan + direction

Mécanismes de déformation plastique

Montée des dislocations



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

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

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

Limite d'élasticité des monocristaux et polycristaux

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

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

Friction de réseau

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

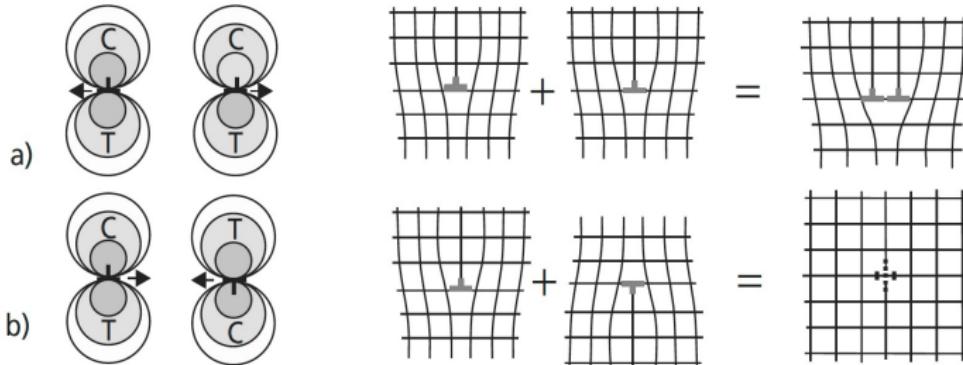
Limite d'élasticité des monocristaux et polycristaux

Interactions élastiques entre dislocations

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

Pour minimiser l'énergie interne totale du système :

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



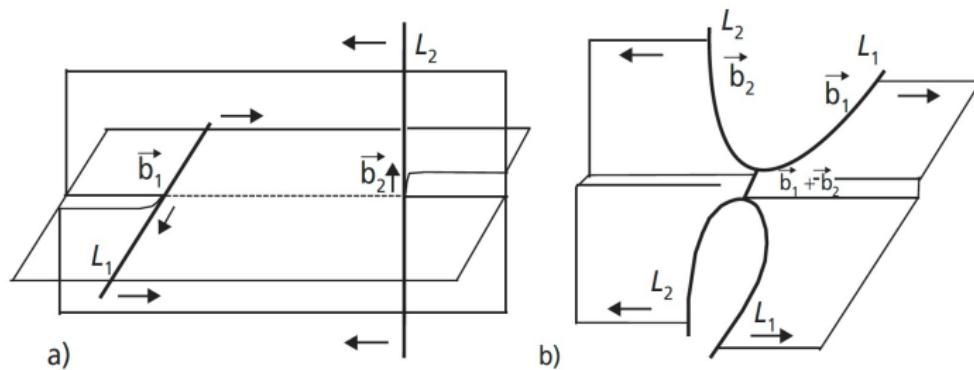
Limite d'élasticité des monocristaux et polycristaux

Interactions topologiques entre dislocations

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

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

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



Limite d'élasticité des monocristaux et polycristaux

Courbure et multiplication des dislocations

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

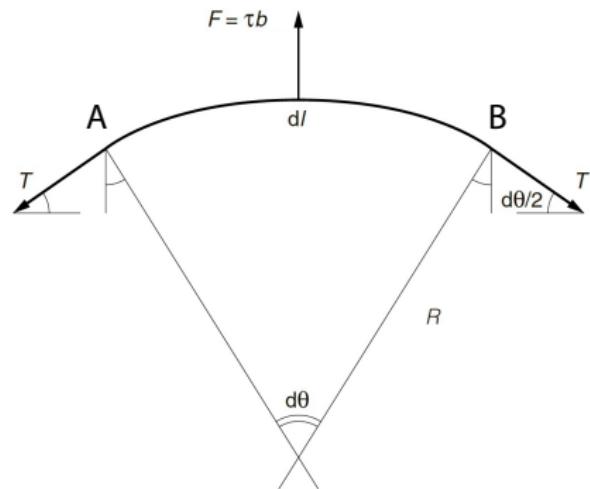
On applique une contrainte de cisaillement parallèle au plan de glissement

Équation d'équilibre du segment dl de la dislocation :

$$Fd\ell = 2T \sin \frac{d\theta}{2} \approx 2T \frac{d\theta}{2}$$

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

$$\tau = \frac{T}{bR}$$



Limite d'élasticité des monocristaux et polycristaux

Courbure et multiplication des dislocations

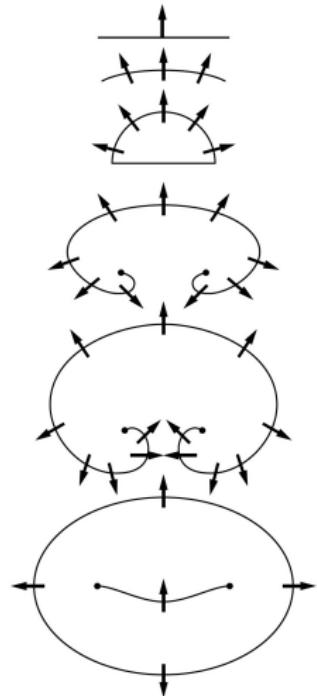
Rayon de courbure minimal :

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

La contrainte critique τ_c est :

$$\tau_c = \frac{T}{bR_{\min}} = \frac{2T}{bAB}$$

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



Limite d'élasticité des monocristaux et polycristaux

Interactions entre dislocations et joints de grains ou joints de phases

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

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

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

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

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

Limite d'élasticité des monocristaux et polycristaux

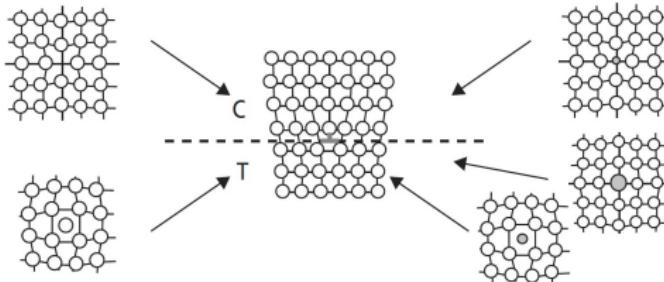
Interactions entre dislocations et défauts ponctuels

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

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

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

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



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

Limite d'élasticité des monocristaux et polycristaux

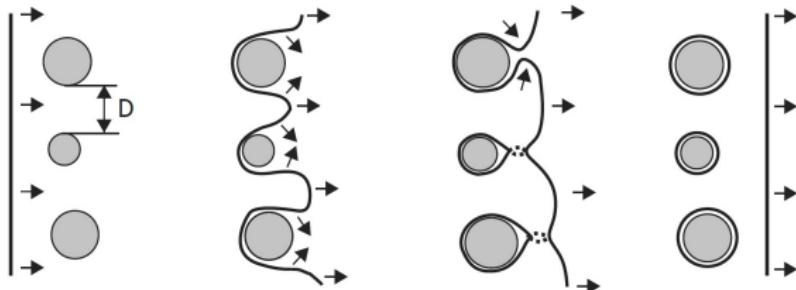
Interactions entre dislocations et précipités

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

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

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

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



Plan du cours

- ① Introduction
- ② Composition et structure des matériaux
- ③ Diffusion à l'état solide
- ④ Thermochimie
- ⑤ Propriétés mécaniques

Déformation élastique des solides

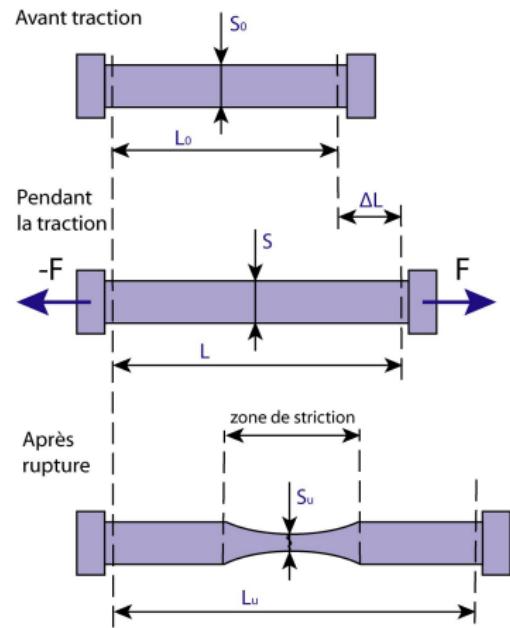
Déformation plastique des solides

Courbes de traction

Essai de traction uni-axiale

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

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



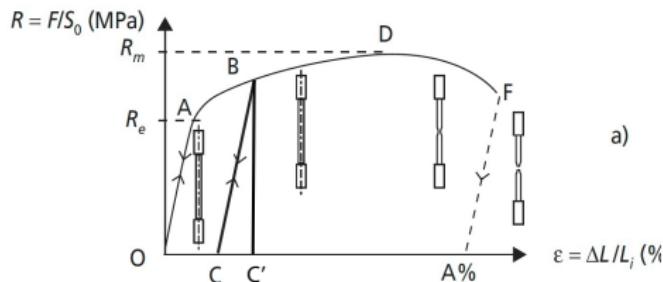
$L_0, \Delta L, L, L_u$: Longueurs en mm
 S_0, S, S_u : Sections en mm^2

Courbes de traction

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

Courbe de traction conventionnelle

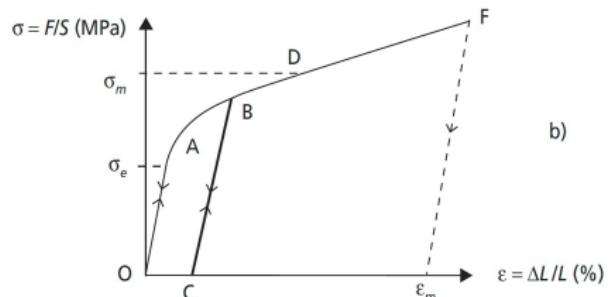
- Abscisse : $R = F/S_0$
- Ordonnée : $e = \Delta L/L_i$



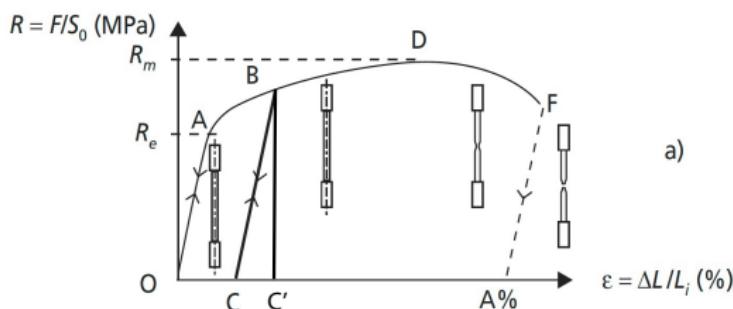
a)

Courbe de traction rationnelle

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



b)



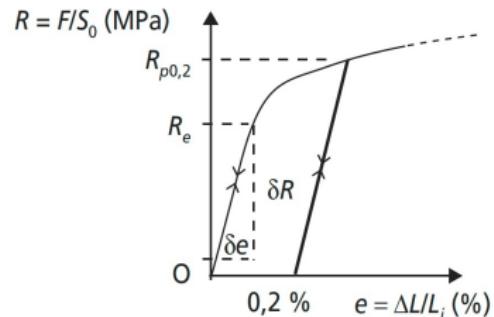
a)

OA : allongement élastique linéaire, réversible.

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

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

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



AD : allongement élastique + allongement plastique réparti.

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

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

F : rupture.

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

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