

Avril 2020

# MATÉRIAUX POUR L'INGÉNIEUR

Cours ECUE23.2

## FASCICULE DES PETITES CLASSES



Rendez-vous visite sur [oasis.mines-paristech.fr](http://oasis.mines-paristech.fr)

**MINES-PARISTECH**  
**Direction des Études**  
60, boulevard Saint-Michel  
75272 Paris cedex 06  
33 (0) 1 40 51 90 00

## EQUIPE « PETITE CLASSE »

**PC1** : CRISTALLOGRAPHIE, GRAINS ET PHASES .....

**PC2** : TRANSFORMATION DE PHASES DANS LES ALLIAGES ALUMINIUM-LITHIUM POUR STRUCTURES LEGERES (G. GUILLEMOT) .

**PC3** : ANALYSE DE LA PRECIPITATION DANS UN ALLIAGE BASE NICKEL POUR L'AERONAUTIQUE (O. SENNINGER) .....

**PC4** : ARCHITECTURE ET MICROSTRUCTURE DES POLYMERES, STRUCTURE CRISTALLINE (N. BILLON, J.-M. HAUDIN) .....

**PC5** : MECANISMES DE DEFORMATION DES POLYMERES - SOUFFLAGE BI-ETIRAGE DE BOUTEILLES (N. BILLON,) .....

**PC6** : DURCISSEMENT STRUCTURAL D'UN ALLIAGE BINAIRE ALUMINIUM-MAGNESIUM (K. INAL) .....

**PC7** : DALLE PIETONNE PIEZOELECTRIQUE POUR LA RECUPERATION D'ENERGIE (K. INAL, A. BURR) .....



Anne-Françoise Gourgues



Vladimir Esin



Charbel Moussa



Imène Lahouij



Gildas Guillemot



Jean-Luc Bouvard



Oriane Senninger



Alain Burr



Karim Inal

## Petite Classe 1

### Cristallographie, grains et phases

L'objectif de cette petite classe est de mettre en pratique les principales notions de la cristallographie et de la science des matériaux pour savoir reconnaître les différentes structures cristallines des phases qui constituent les matériaux métalliques et pour pouvoir décrire et quantifier leurs microstructures. Dans la suite du cours, ces notions seront utilisées pour expliquer la relation entre les différentes voies d'élaboration ainsi que le vieillissement des matériaux métalliques et leurs propriétés en service dans leurs différentes applications.

#### Exercice 1 : Cristallographie

Les mailles cristallines de certaines phases rencontrées dans les alliages à base de Ni, largement utilisés pour des applications aéronautiques, sont présentées sur la Figure 1. Il s'agit des phases  $\gamma$  (Figure 1a),  $\gamma'$  (Figure 1b),  $\gamma''$  (Figure 1c) et  $\delta$  (Figure 1d).

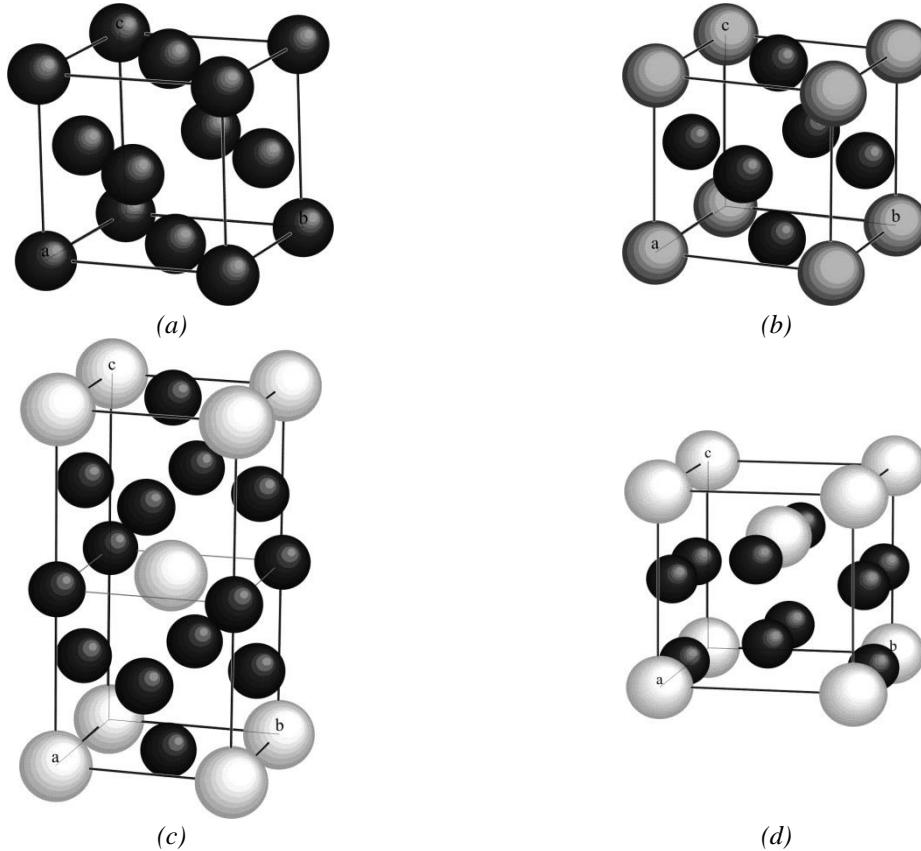


Figure 1 : Mailles de quatre structures différentes. Ni en noir, Al en gris, Nb en blanc

a) Tous les vecteurs de base sont perpendiculaires les uns aux autres. Sur les Figures 1a et 1b les longueurs de tous les vecteurs de base sont égales ( $a=b=c$ ), sur la Figure 1c  $a=b\neq c$  et sur la Figure 1d  $a\neq b\neq c$ . Donner, en justifiant la réponse, le système de chacun de ces édifices cristallins.

b) Donner la formule chimique de chacun des édifices cristallins présentés sur la Figure 1. Pour l'édifice cristallin présenté sur la Figure 1d, on s'aidera de la projection de la maille orthogonalement à la direction  $\vec{b}$  présentée sur la Figure 2.

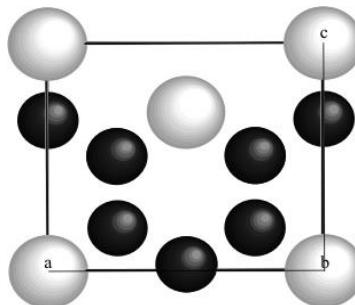


Figure 2 : Projection, orthogonalement à  $\vec{b}$ , de l'édifice cristallin présenté sur la Figure 1d

c) Calculer la masse volumique des phases dont les mailles sont présentées sur les Figures 1a, 1c et 1d.  
On donne pour la maille de la figure 1a :  $a = b = c = 3,52 \text{ \AA}$  ;  
Pour la maille de la Figure 1c :  $a = 3,62 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,41 \text{ \AA}$  ;  
Pour la maille de la Figure 1d :  $a = 5,11 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,24 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,54 \text{ \AA}$  ;  
Les masses molaires de Ni et Nb sont respectivement  $M_{\text{Ni}} = 58,71 \text{ g/mol}$  et  $M_{\text{Nb}} = 92,91 \text{ g/mol}$ .

d) En choisissant l'origine du réseau sur l'un des atomes de Ni qui se trouve au sommet de la maille présentée sur la Figure 1a, dessiner un plan cristallin des familles ayant les indices de Miller {111}, {002} et {220} et les directions cristallines ayant les indices de Miller [111], [001] et [110].

### Exercice 2 : Microstructure d'un alliage métallique : grains

Un très grand nombre de mailles cristallines juxtaposées par translation le long des vecteurs de base constitue un cristal. Un polycristal est un solide constitué de plusieurs cristaux, chacun défini par son orientation cristallographique dans l'espace.

La Figure 3 présente une micrographie de la microstructure d'un alliage métallique (acier austénitique inoxydable). Il s'agit d'une image réalisée par microscopie optique. L'image correspond à la surface de coupe d'un échantillon après que celle-ci a été polie (pour faire disparaître le relief et l'endommagement créés par la tronçonneuse au cours de la découpe), puis attaquée chimiquement (ici, plongée dans un acide). L'attaque chimique est différente en intensité en fonction de l'organisation cristallographique locale dans l'échantillon. Nous observons sur la Figure 3 que les différentes zones de la surface de l'échantillon, étendues, ou très locales ont donc été attaquées différemment et sont donc plus ou moins révélées par rapport à la surface polie initiale de l'échantillon. Sans entrer dans les détails, le contraste de cette image provient à la fois du relief sur la surface de l'échantillon et de l'orientation cristallographique (c'est-à-dire, pour simplifier, la manière dont sont organisés les atomes dans les plans parallèles à la surface de l'échantillon) de chaque zone au contraste uniforme de l'image.

- a) Quelles sont les entités identifiables sur cette micrographie ?
- b) Est-il possible de distinguer plusieurs phases différentes (une phase = un arrangement atomique donné avec une composition chimique donnée).
- c) Si l'on considère que les entités volumiques qui constituent l'échantillon sont assimilables à des globules plus ou moins sphériques possédant tous des tailles comparables, quelle valeur de diamètre serait représentative de la microstructure de cet alliage ? En particulier, la moyenne des diamètres apparents des entités, mesurés sur la micrographie, est-elle représentative de la taille réelle de ces entités ?

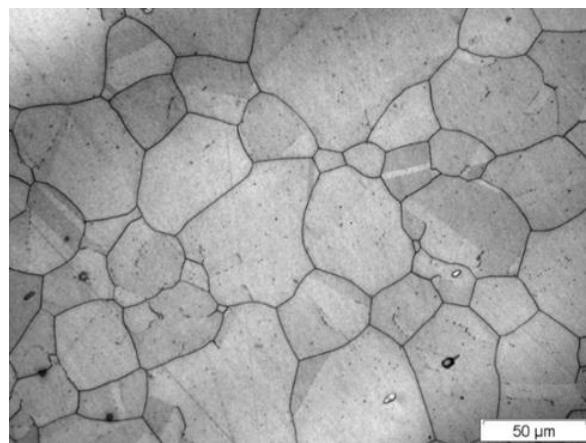


Figure 3 : Micrographie en microscopie optique de la microstructure d'un alliage métallique (acier austénitique inoxydable) après polissage et attaque chimique.

### Exercice 3 : Microstructure d'un alliage métallique : grains et phases ; notion de matrice et précipité

La Figure 4 présente une micrographie de la microstructure d'un alliage d'aluminium largement utilisé dans la production de fuselages d'avions grâce à ses propriétés mécaniques élevées et à sa masse volumique faible.

Pour les analyses par microscopie électronique à balayage, la surface de l'échantillon a été préalablement polie. La microstructure présentée sur la Figure 4 a été observée sans attaque chimique (contrairement au cas de la microstructure présentée sur la Figure 3 de l'exercice précédent) grâce à l'utilisation du détecteur d'électrons rétrodiffusés (électrons rétrodiffusés suite à l'impact d'un faisceau d'électrons primaire sur la surface de l'échantillon). En effet, l'intensité des électrons rétrodiffusés détectés dépend du numéro atomique des éléments chimiques présents dans l'alliage : plus les atomes sont lourds (donc leur numéro atomique élevé), plus claire sera la zone observée. Cette technique permet donc de détecter l'hétérogénéité de composition chimique.

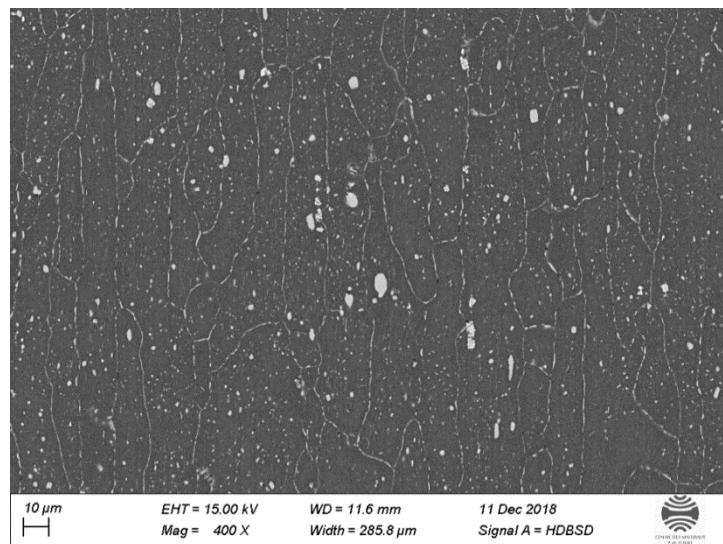


Figure 4 : Micrographie en microscopie électronique à balayage (MEB) de la microstructure d'un alliage d'aluminium.

a) Quelles sont les entités identifiables sur cette micrographie ?

b) Évaluer approximativement la taille de chaque entité volumique identifiable sur cette micrographie.

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**K.D. Phan** : *Cours de Minéralogie*, École des Mines de Paris (1990)

**K.D. Phan, P. Podvin** : *Cristallographie Géométrique, Travaux dirigés et travaux pratiques*, École des Mines de Paris, Direction des Études, cours TC2332 (1995-1999)

**D. Fargue, J.P. Hénon, K.D. Phan** : *Cours de Cristallographie, Diffraction des rayonnements par les cristaux*, École des Mines de Paris, Direction des Études, cours TC2332 (1996)

## Petite Classe 2

G. Guillemot

### Transformation de phases dans les alliages Aluminium-Lithium pour structures légères

Cette petite classe a pour but d'analyser les évolutions microstructurales d'un alliage métallique, selon les conditions de compositions et de températures rencontrées. A cet effet, on s'intéressera au système binaire aluminium-lithium, correspondant à l'alliage d'étude dans ce sujet. On construira ainsi, dans un premier temps, la partie riche en aluminium du diagramme d'équilibre de ce système, avant d'en faire une exploitation plus approfondie. On montrera, notamment, les informations apportées à la caractérisation de l'état microstructural du système.

**Introduction :** Les alliages à base d'aluminium sont largement utilisés en milieu industriel, et encore plus particulièrement, pour des applications aéronautiques car ils possèdent une bonne tenue mécanique et une densité réduite. Ces propriétés mécaniques sont obtenues par durcissement structural, en contrôlant la précipitation des phases intermétalliques (taille, distribution et nature des précipités) formées à des températures spécifiques. Pour cela, des traitements thermiques sont réalisés et optimisés pour chaque alliage selon les applications visées. L'un des alliages d'aluminium les plus connus, l'alliage 2024 (famille Al-Cu-Mg) est ainsi employé en aéronautique pour développer certaines parties du fuselage des avions. De manière bien plus récente, les alliages d'aluminium-lithium (Al-Li) sont aussi apparus comme des matériaux d'intérêt, en combinant tenue mécanique élevée, résistance à la fissuration brutale (*ténacité*) et gain de densité et de rigidité supplémentaire. La Fig. 1 présente ainsi des applications dans le domaine aérospatial. Dans le domaine aéronautique, ces matériaux ont également été développés, par les métallurgistes, pour répondre à la montée des composites dans les structures des avions.



Fig. 1 : a) Dôme de cuve sphérique fabriqué à partir d'une plaque plate en alliage 2195 (Al-Cu-Li) pour le vaisseau Orion destiné à emporter des astronautes vers la station spatiale internationale (NASA). b) Premier étage et dôme de la fusée Falcon 9 développés en alliage Al-Li 2198, assemblés par soudage en friction malaxage (source C. Thompson, SpaceX, et M. Niedzinski, Constellium)

On se propose, dans cette séance d'exercice, d'étudier les transformations subies par certains alliages du système binaire Aluminium-Lithium, de différentes compositions, lors des étapes de refroidissement. On se restreint ainsi à ce système de composition chimique très simple, au regard de la complexité des alliages multicomposés Al-Li exploités industriellement. Il faut également noter que les teneurs en lithium, étudiées ici, couvrent une gamme plus large que celles habituellement

rencontrées industriellement. En particulier, la composition des générations précédentes d'alliage Al-Li, trop riche en lithium ( $1.8 \sim 2.3\% \text{ pds}$ ), est actuellement de l'ordre de  $0.7 \sim 1.3\% \text{ pds}$  (nuance 2050) ou  $0.8 \sim 1.1\% \text{ pds}$  (nuance 2198).

**Partie 1 :**

La figure 2 présente une carte ‘composition molaire en Li (%mol)’ – ‘température (K)’ à compléter.

- Rappelez comment sont définies, dans un diagramme de phase, les courbes d'équilibre associées au ‘liquidus’ et au ‘solidus’ ? A quels équilibres correspondent-elles ?

- Construisez le diagramme de phase de cet alliage, en exploitant les courbes enthalpie libre ( $G, \text{J.mol}^{-1}$ ) – température ( $T, \text{K}$ ) données en complément. A cet effet, vous devrez reporter les compositions particulières correspondant aux équilibres entre phases obtenues par l'exploitation de la règle des tangentes communes. La figure suivante et les rappels donnés en annexe doivent permettre de préciser les méthodologies à utiliser. Les points associés à  $T = 840 \text{ K}$  sont donnés en première indication (disques - Fig. 2) avec l'analyse développée dans l'annexe (tangente commune). Vous devrez aussi compléter le diagramme en indiquant les phases présentes dans chaque domaine.

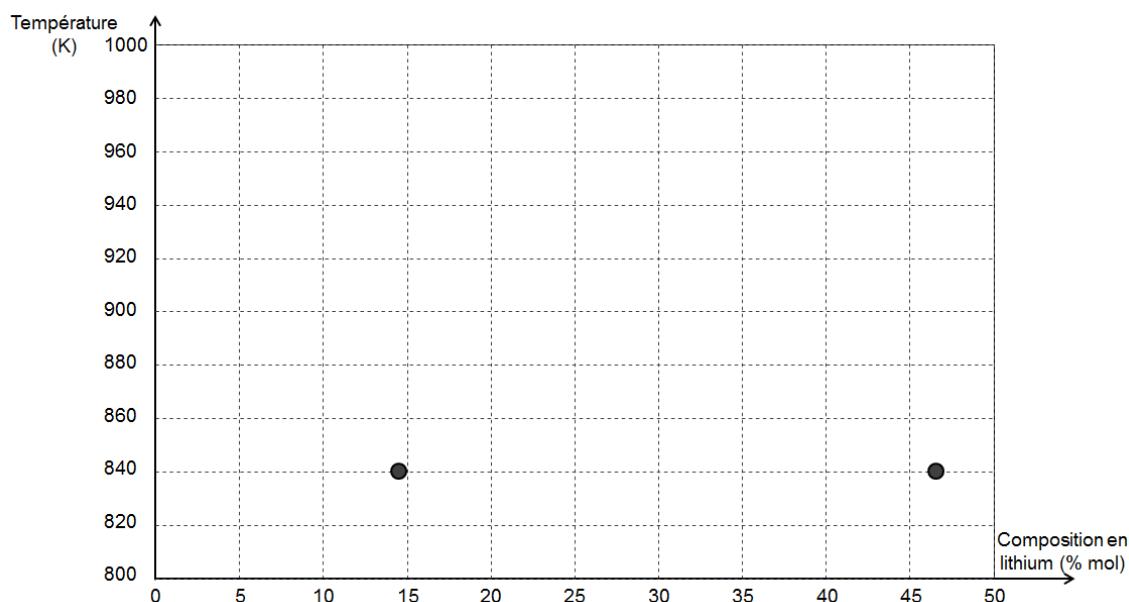


Fig. 2 : Graphe composition molaire - température destiné à la représentation du diagramme de phase du système binaire aluminium – lithium. Les deux phases cristallines d'équilibre sont notées  $\alpha$  (solution solide désordonnée de structure cubique à faces centrées) et  $\beta$  (solution solide d'aluminium dans le composé stoechiométrique AlLi).

- Après avoir dessiné ce diagramme, exploiter les courbes tracées, à travers les questions suivantes :
- Où se trouve la courbe associée au 'solvus' de l'alliage ?
- Quelles transformations métallurgiques, dans le cas d'un refroidissement depuis l'état liquide, sont observables sur ce diagramme de phase ?
- Quelle est le coefficient de partage molaire de l'alliage, entre les phases liquide et solide ( $\alpha$ ), à 868.81 K ?
- Quelle est la solubilité maximale du lithium dans la phase  $\alpha$  et, en considérant la phase  $\beta$ , l'écart maximal à la composition stœchiométrique de l'aluminium dans le composé Al-Li ? A quelle température sont-elles observées ?
- Comment la solubilité du lithium dans le composé  $\alpha$  évolue-t-elle lors du refroidissement ? Quelle serait ainsi la limite de solubilité à 600 K, en considérant une évolution linéaire de sa valeur sur l'intervalle 600-868.81K ?

**Partie 2 :**

Les compositions portées, précédemment, sur l'axe horizontal sont désignées comme hypoeutectique ou hypereutectique, respectivement, pour des valeurs inférieure ou supérieure à la composition eutectique (i.e. composition de liquide associée à une transformation purement eutectique). Les figures suivantes présentent, ainsi, schématiquement, des microstructures obtenues, à une température de 300 K, par un refroidissement très lent, sur des alliages Al-Li pour différentes compositions. On peut ainsi considérer que le diagramme de phase obtenu précédemment, à plus haute température, se prolonge naturellement jusqu'à température ambiante, sans transformation supplémentaire. Les couleurs représentées correspondent aux différentes phases observables. La couleur sombre peut ainsi être attribuée à la phase  $\beta$  et la couleur claire à la phase  $\alpha$ . On cherchera à revenir sur l'histoire des transformations endurées par les différents échantillons métallographiques présentés.

- Expliquer quelles microstructures sont observées sur ces différents échantillons, en précisant les mélanges de phases observées.
- Définissez ainsi les domaines de composition associés à la formation de ces différentes microstructures : composition hypoeutectique, eutectique et hypereutectique.

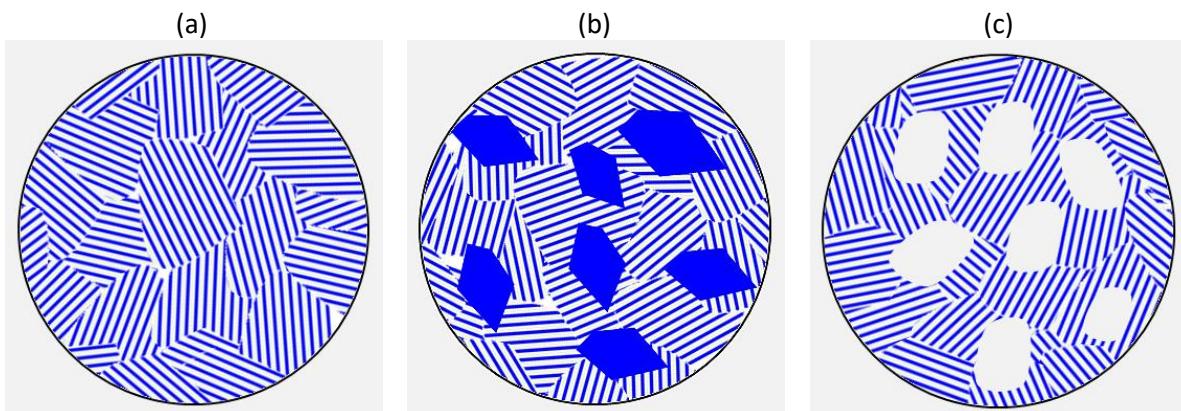


Fig. 3 : Observations schématisées de 3 échantillons d'aluminium-lithium, après refroidissement montrant les différentes phases en présence.

- On se donne les compositions molaires suivantes pour les alliages Al-Li :

Al – 20 %mol Li

Al – 25.6 %mol Li

Al – 40 %mol Li

Ces alliages sont refroidis avec une vitesse, constante, d'extraction de la chaleur. On pourra supposer, par la suite, que l'on dispose d'une masse,  $m$ , de 1 kg d'alliage Al-Li avec une température initiale de 1000 K, et une extraction fixée à 1000 W. L'enthalpie massique,  $H$ , du matériau est donnée par la relation :

$$H = C_p T + g^l L \quad (1)$$

où  $g^l$  représente la fraction de liquide présente,  $C_p$  la capacité calorifique massique du matériau, supposée identique pour toutes les phases (solides et liquide) et constante.  $L$  est associé à la chaleur latente de fusion (transformation liquide → solide). On s'intéresse ainsi à la représentation des évolutions thermiques, dans le temps de ces trois échantillons.

- Représentez ainsi, en premier lieu, schématiquement la courbe  $T(t)$  associée à la transformation eutectique en faisant apparaître les points particuliers avant de discuter des évolutions thermiques associées aux autres compositions (hypo- et hyper-eutectiques). On s'aidera du diagramme de phase dessiné précédemment. On donne, pour une estimation des points critiques, les valeurs de propriétés suivantes, prises, de manière approchée, indépendantes de la température et de la composition.

Propriété	Notation	Valeur (unité)
Chaleur latente de fusion	$L$	503 000 J.kg <sup>-1</sup>
Capacité calorifique massique	$C_p$	1600 J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>

Tab. 1 : Propriétés physiques de l'alliage aluminium-lithium déterminées à la composition et à la température eutectique.

L'évolution de la fraction de liquide avec la température est donnée, habituellement, par un chemin de solidification spécifique, dépendant de la composition chimique de l'alliage, des conditions de refroidissement et de la cinétique de diffusion des espèces chimiques. Dans le cadre de l'exercice, on considérera que la solidification débute à la température d'équilibre (*liquidus*) pour chacune des compositions étudiées, et sans surfusion. On pourra également considérer une évolution linéaire de la fraction de liquide,  $g^l$ , en fonction de  $T$ , avant d'atteindre le point de transformation eutectique. On prendra ainsi, pour  $T > T_{Eut}$  :

$$\partial g^l / \partial T = 19,7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad \text{pour l'alliage hypoeutectique}$$

$$\partial g^l / \partial T = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad \text{pour l'alliage hypereutectique}$$

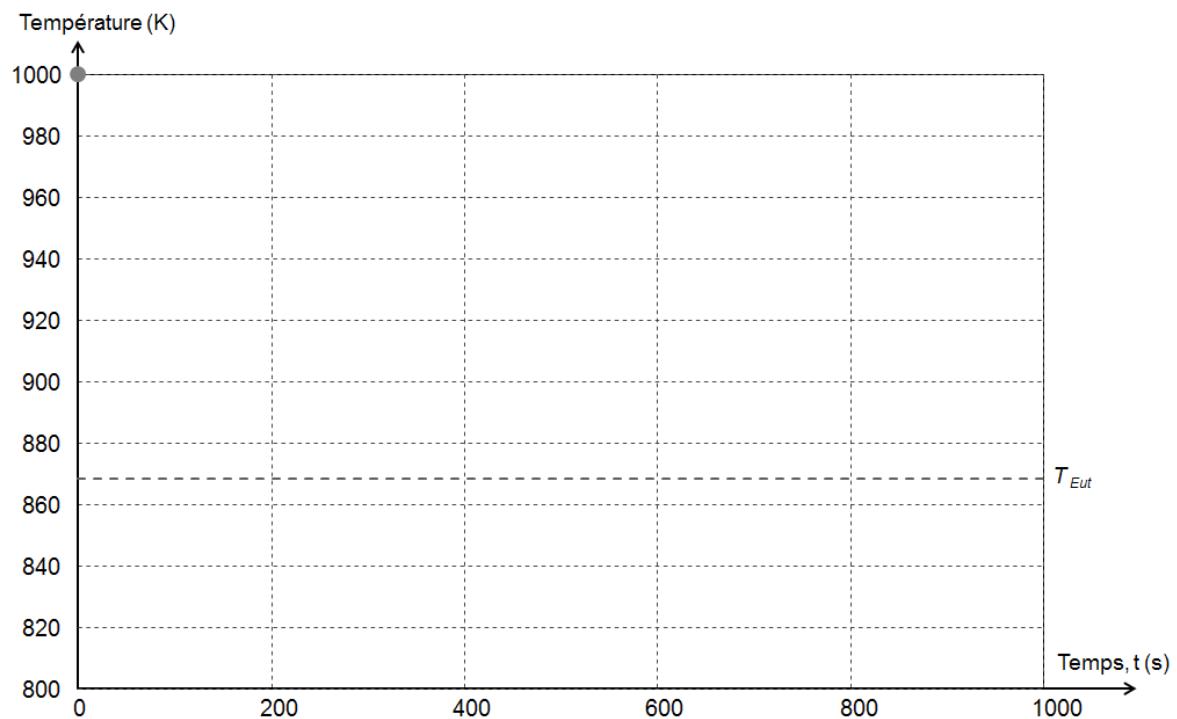


Fig. 4 : Evolution thermique des échantillons en conditions de refroidissement contrôlées.

**Partie 3 :**

Les métallurgistes exploitent habituellement les valeurs de compositions en unité massique, dans le cadre des élaborations d'alliages métalliques qui ne sont pas des composés définis. On se donne, ainsi, les différentes compositions massiques suivantes de trois alliages:

Al – 6 %pds Li

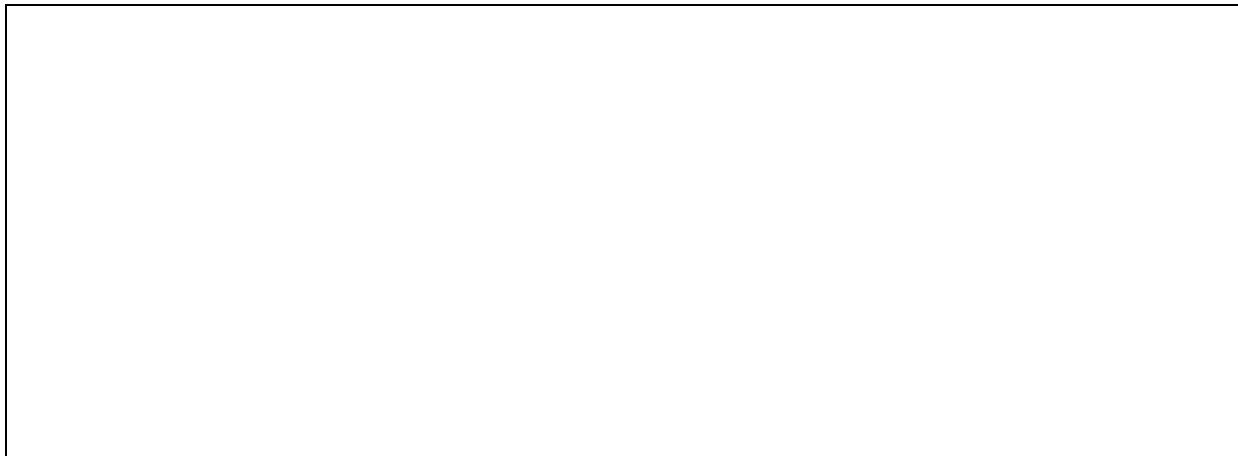
Al – 16 %pds Li

Al – 20 %pds Li

- Pour ces différentes compositions, et à la température de 840 K, déterminer la phase, ou les phases, en présence, à l'équilibre thermodynamique, et donner leurs fractions molaires et massiques et compositions associées dans ces mêmes unités. On s'aidera de la donnée des masses molaires de l'aluminium,  $M_{Al} = 27 \text{ g.mol}^{-1}$ , et du lithium  $M_{Li} = 6.9 \text{ g.mol}^{-1}$ .

La réduction de température amène généralement, comme discuté précédemment, à une baisse de la solubilité des espèces chimiques, comme, dans le cas présent, celle du lithium dans la phase  $\alpha$ .

- Dans cette situation, quelle est la conséquence de cette évolution sur les fractions des phases et leur composition pour les alliages Al – 6 %pds Li et Al – 16 %pds Li, en supposant une diffusion infiniment rapide des espèces ?



#### Partie 4 :

L'étape de germination est une étape critique dans le processus de solidification. Ainsi, la création d'une nouvelle phase lors d'un refroidissement ne se réalise pas immédiatement au passage de la température de fusion (pour un corps pur) ou du liquidus (pour un alliage), mais à une température plus réduite, d'une valeur de surfusion  $\Delta T$ , nécessaire pour vaincre le gain d'énergie lié à la création de l'interface liquide / solide. La figure 5 illustre deux situations de germination, homogène et hétérogène, avec les grandeurs nécessaires à leur étude. Le germe associé au processus hétérogène est assimilé (Fig. 5 b) à une calotte sphérique, de rayon de courbure  $r$ , et d'angle de mouillage  $\theta$  sur un substrat plan. Ces grandeurs caractérisent ainsi la géométrie du germe formé.

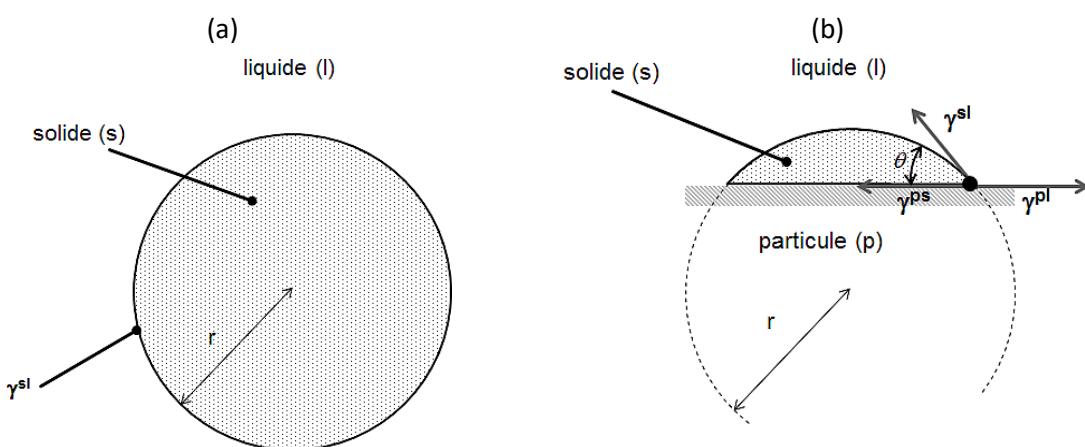


Figure 5 : Schéma des processus de germination (a) homogène dans le volume liquide et (b) hétérogène sur un substrat solide (particule) pour un germe solide (zone grisée). Les tensions interfaciales influençant ce processus sont rappelées sur la figure b). Dans les deux situations, la valeur de  $r$  représente le rayon critique de germination, valeur minimum à atteindre pour débuter le processus de croissance.

Le bilan des tensions interfaciales conduit à la relation bilan d'effort donnant l'angle  $\theta$  :

$$\gamma^{ps} + \gamma^{sl} \cos(\theta) = \gamma^{pl} \quad (2)$$

Le volume du germe formé sur la particule (Fig. 5 b) est réduit par rapport à celui de même rayon formé spontanément (Fig. 5 a). Le facteur des volumes correspond à la fonction de mouillabilité associée à  $\theta$  :

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos(\theta))(1 - \cos(\theta))^2 \quad (3)$$

Les processus de germination dans les alliages d'aluminium sont, industriellement, forcés pour permettre le développement d'une structure de grains suffisamment fins, d'une taille de l'ordre de  $100 \sim 500 \mu\text{m}$ . Il s'agit d'un processus d'inoculation du métal liquide, permettant d'affiner la taille de grains et d'aboutir à une microstructure homogène et isotrope à l'image des observations de la figure 6 b), comparativement aux microstructures en figure 6 a). Différentes natures d'inoculants sont utilisées industriellement ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{C},\text{N}) \dots$ ), dont la taille est de l'ordre de quelques micromètres.

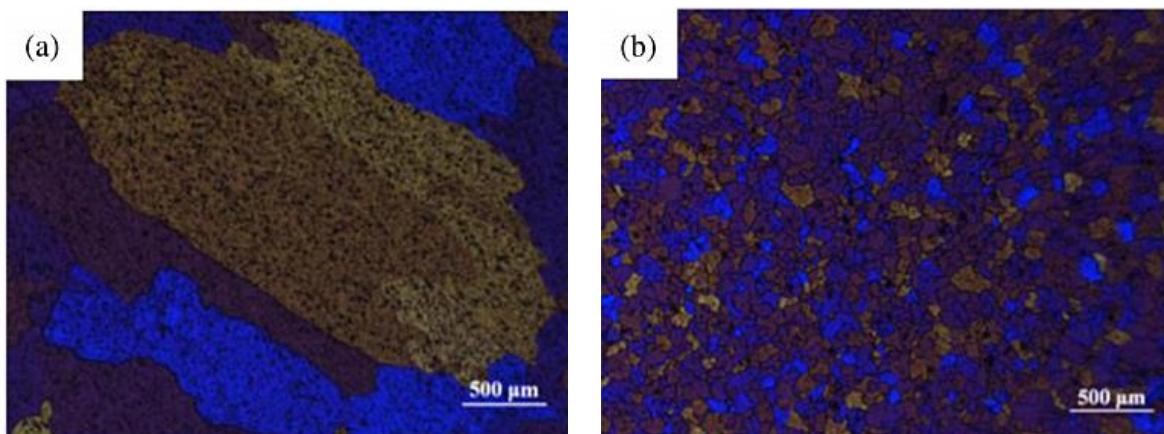


Fig. 6 : Microstructure optique d'un aluminium pur solidifié (a) avec et (b) sans inoculation de particules  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  montrant l'effet de ce procédé (Ref. W. Li *et al.*, Aluminium grain refinement by  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  nanoparticles additions: principles, advantages and drawbacks, Metall. Res. Technol. 116, 212 (2019)). Les contrastes de couleur différencient les grains.

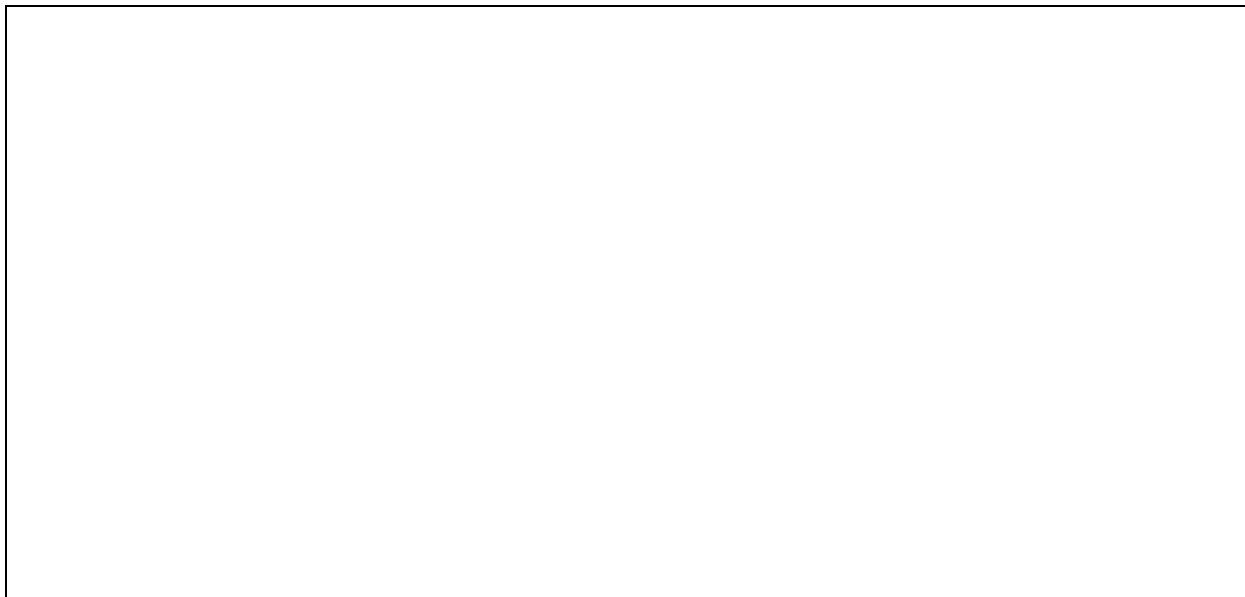
- Déterminer le rayon critique des germes pour l'aluminium pur, à la température de fusion, dans le cadre d'un processus de germination homogène pour des surfusions de 0.1 K, 1 K et 10 K. Quel est la barrière en énergie à vaincre pour le processus de germination ? Quel est le nombre d'atomes présents dans un cluster d'atomes à ce stade de germination ?

- Comment évoluent ces valeurs dans le cadre du processus de germination par inoculation ? Renouveler le calcul des barrières en énergie et du nombre d'atomes associés. On pourra prendre un angle de mouillage de  $30^\circ$  pour analyser cet effet.

Les propriétés supplémentaires nécessaires à ce calcul sont données ci-après.

Propriété	Notation	Valeur (unité)
Energie interfaciale solide-liquide	$\gamma^{sl}$	$0.167 \text{ J.m}^{-2}$
Densité	$\rho$	$2376 \text{ kg.m}^{-3}$

Tab. 2 : Propriétés physiques de l'aluminium pur à la température de fusion.



## Petite Classe 2

### Génération d'alliages métalliques – le diagramme de phase

#### Annexe - Rappels de thermodynamique

Soit un système fermé contenant une mole d'espèces A et B maintenu à température et pression constantes. Le système peut prendre la forme de deux phases :  $\alpha$  et  $\beta$ . On note  $X_A^\alpha$ ,  $X_B^\alpha$  les fractions molaires d'espèces A et B dans la phase  $\alpha$  et  $X_A^\beta$ ,  $X_B^\beta$  les fractions molaires d'espèces A et B dans la phase  $\beta$ . L'enthalpie libre de Gibbs du système évolue par l'échange d'atomes A et B entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Ainsi, la variation d'enthalpie  $\delta G$  induite par une variation  $\delta n_A$  d'espèce A et une variation  $\delta n_B$  d'espèces B dans la phase  $\alpha$  s'écrit :

$$\delta G = \left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A} \right|_{X_A^\alpha} \delta n_A - \left. \frac{\partial G^\beta}{\partial n_A} \right|_{X_A^\beta} \delta n_A + \left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B} \right|_{X_B^\alpha} \delta n_B - \left. \frac{\partial G^\beta}{\partial n_B} \right|_{X_B^\beta} \delta n_B$$

Soit

$$\delta G = [\mu_A^\alpha - \mu_A^\beta] \delta n_A + [\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta] \delta n_B$$

Le système atteint donc son équilibre soit en devenant monophasé soit en conservant son caractère biphasé et en vérifiant les égalités :

$$\begin{cases} \mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \\ \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta \end{cases} \quad (1)$$

On peut montrer que pour toute composition,  $X_B$ , en soluté B, on a :

$$\mu_A^\phi = G_m^\phi - X_B \frac{\partial G_m^\phi}{\partial X_B}$$

et  $\mu_B^\phi = G_m^\phi + (1 - X_B) \frac{\partial G_m^\phi}{\partial X_B}$ .

Ainsi on remarque que l'expression de  $\mu_A^\phi$  correspond à l'expression de l'ordonnée du point appartenant à la tangente à la courbe  $G_m^\phi$  en  $X_B$  en l'abscisse 0 et que l'expression de  $\mu_B^\phi$  correspond à l'expression de l'ordonnée du point appartenant à la tangente à la courbe  $G_m^\phi$  en  $X_B$  en l'abscisse 1. Ainsi, la double égalité (1) correspond à considérer que les tangentes à  $G_m^\alpha$  et  $G_m^\beta$  en  $X_B^\alpha$  et  $X_B^\beta$  sont les mêmes.

La figure A présente un schéma des enthalpies libres molaires des deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  à température et à pression imposée en fonction de la composition  $X_B$ . Pour des compositions entre  $X_B^\alpha$  et  $X_B^\beta$ , le système trouve son équilibre en étant biphasé avec une phase  $\alpha$  de composition  $X_B^\alpha$  et une phase  $\beta$  de composition  $X_B^\beta$ .

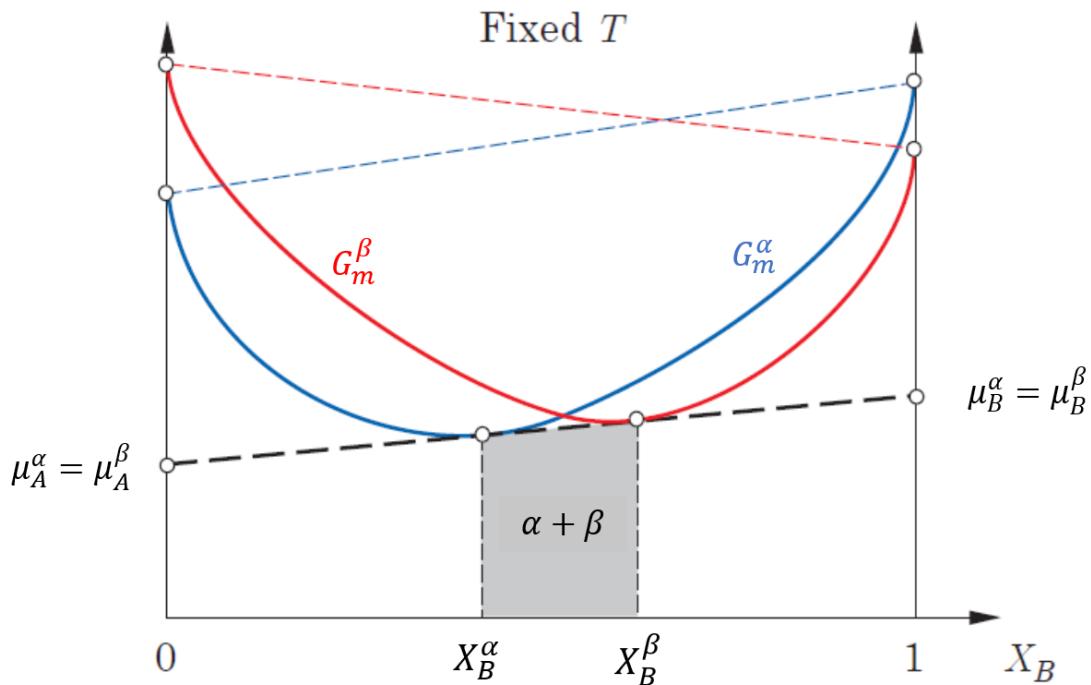
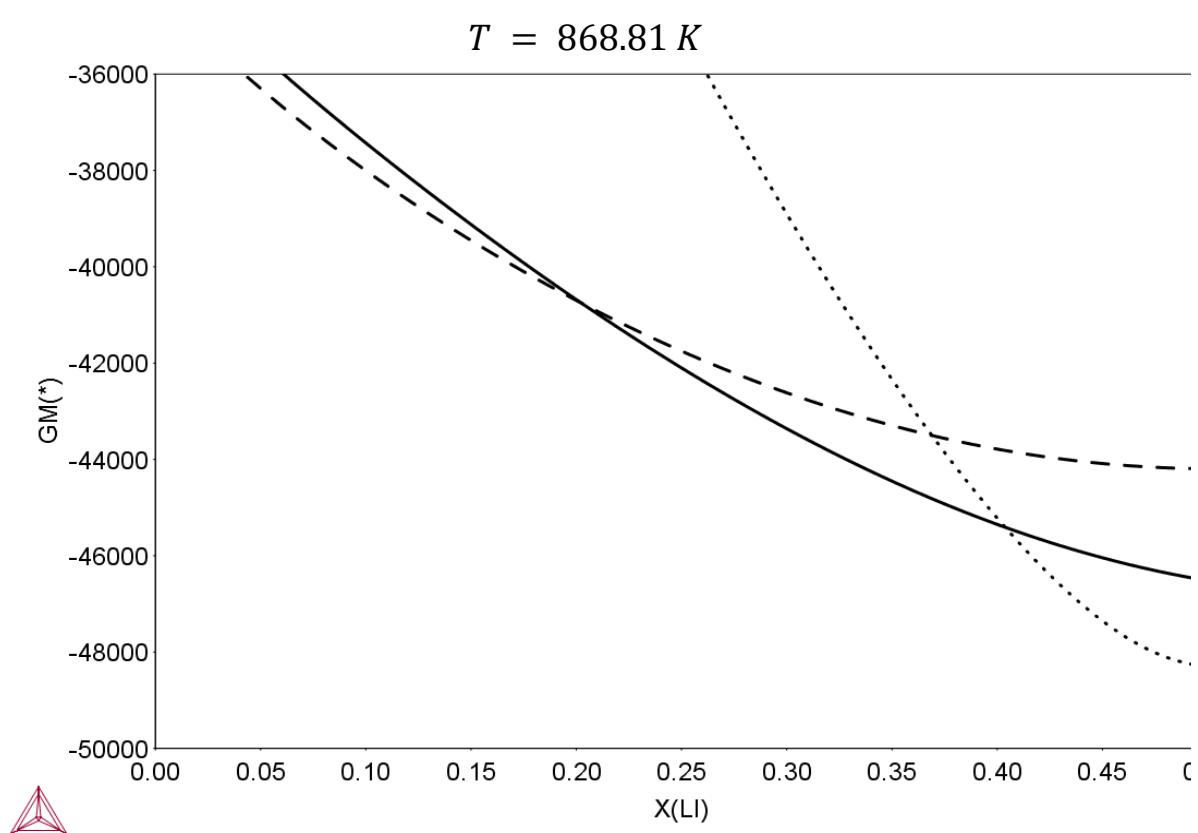
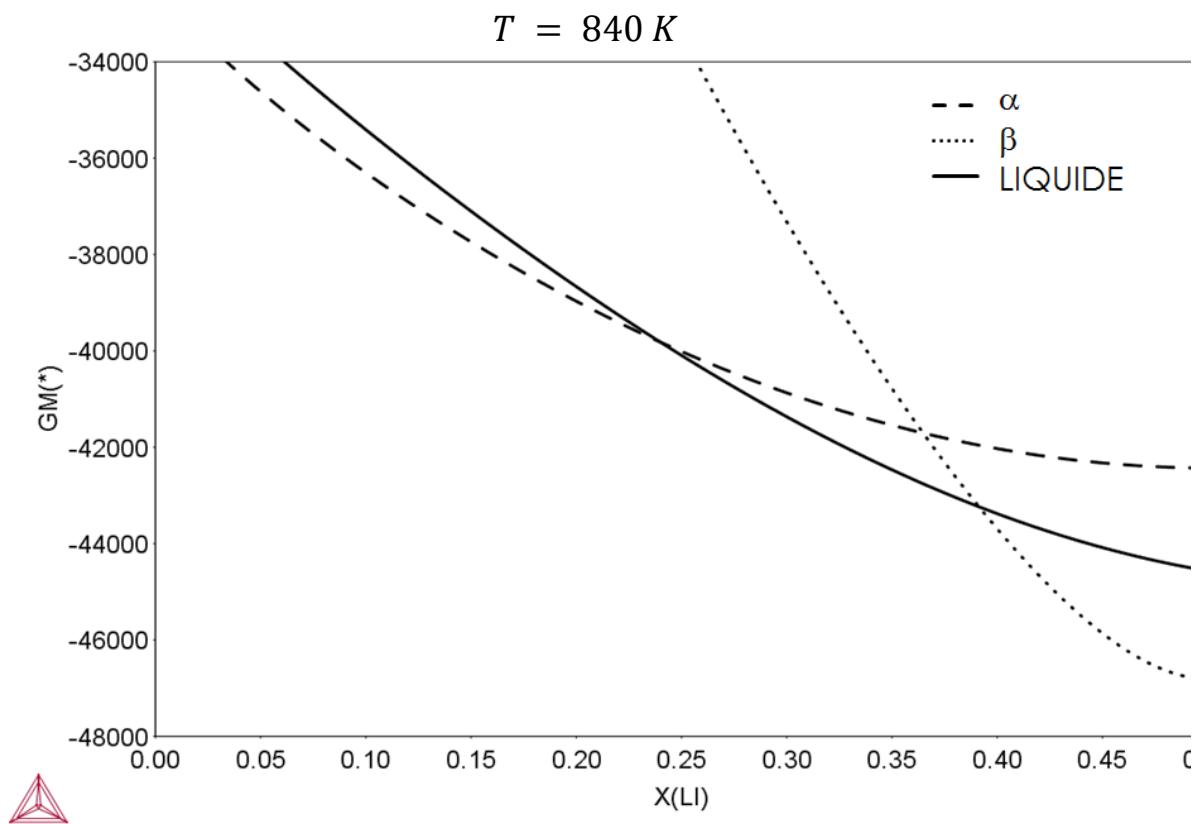


Figure A: enthalpies libres molaires,  $G$ , des phases  $\alpha$  et  $\beta$  à température et pression imposées en fonction de la composition molaire  $X_B$

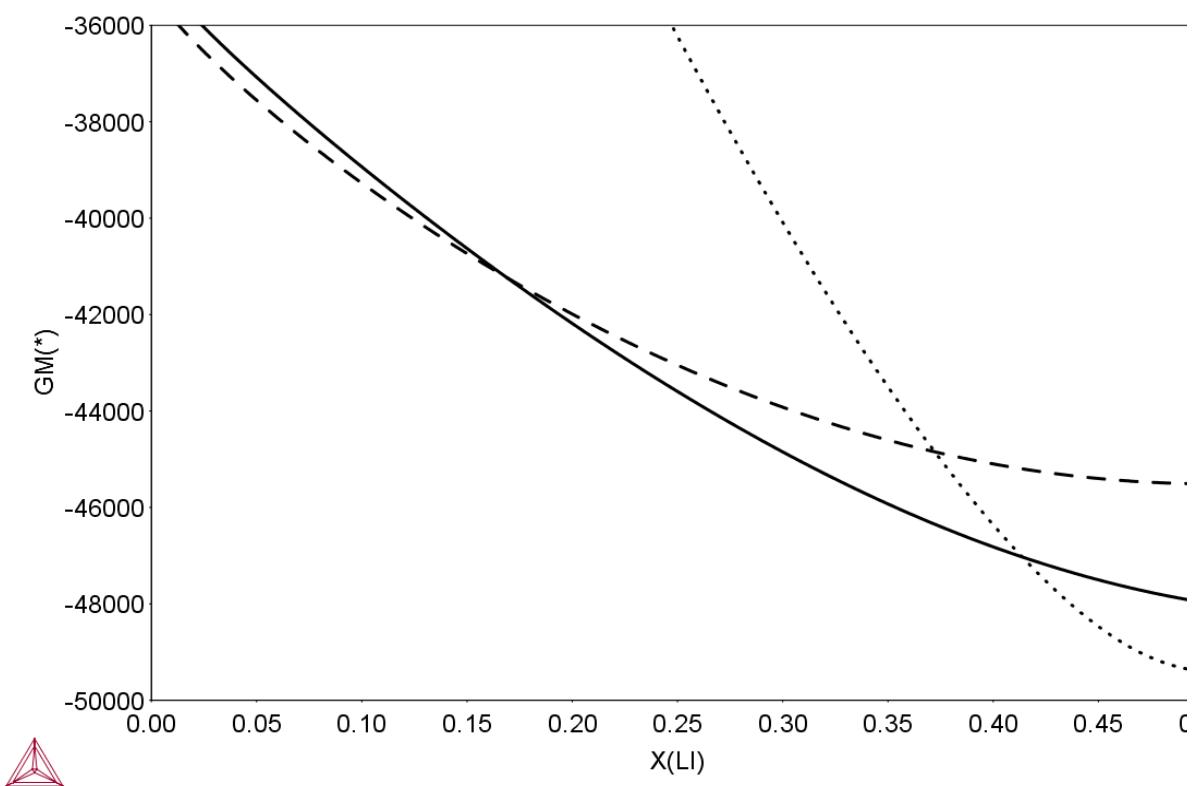
Les deux minima correspondent ainsi aux configurations les plus stables pour des phases « isolées », suggérant un domaine d'existence de chaque phase de part et d'autre de la fraction molaire correspond au point d'intersection. Cependant, ce n'est pas le cas car le système trouve son équilibre en étant biphasé avec une phase  $\alpha$  de composition  $X_B^\alpha$  et une phase  $\beta$  de composition  $X_B^\beta$  (et une enthalpie libre globale plus faible, en se « décalant » vers la phase à plus faible enthalpie, soit  $\alpha$  dans la figure). Cette enthalpie libre minimum du système biphasé s'obtient en considérant l'égalité des potentiels chimiques, conduisant aussi à annuler la dérivée de la variation de l'enthalpie libre, et ceci pour chacune des deux phases. Pour déterminer les compositions  $X_B^\alpha$  et  $X_B^\beta$ , il suffit alors de tracer la tangente commune aux deux variations.

#### Annexe - Courbes d'évolution de l'enthalpie libre

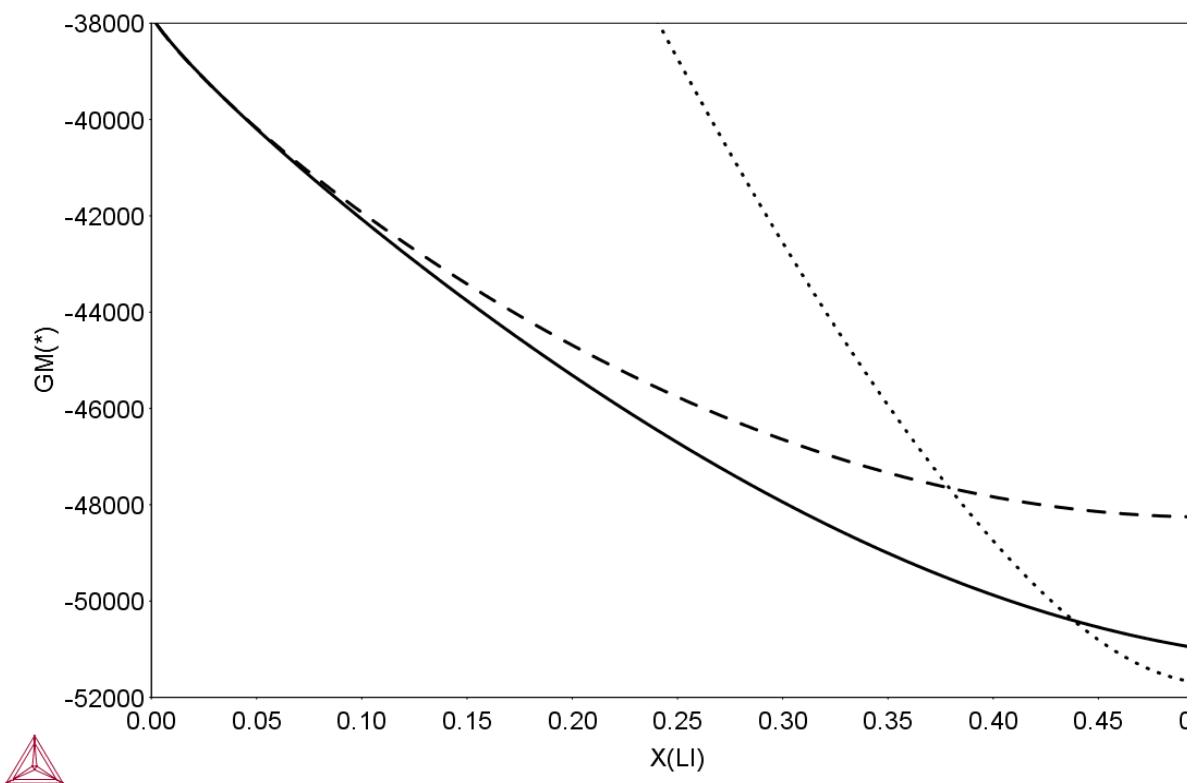
Les figures suivantes présentent, de manière similaire à la fig. A, les évolutions de l'enthalpie libre molaire ( notée ici  $GM(*)$  ), en fonction de la fraction molaire en lithium ( notée ici  $X(Li)$  ) pour différentes phases : 2 phases solides,  $\alpha$  et  $\beta$  , et une phase liquide ( LIQUIDE ). Le domaine de variation de la fraction molaire a été restreint, dans le cas présent, à des valeurs variant de 0 à 0.5, soit des compositions molaires variant respectivement de 0 mol. % à 50 mol. % pour le milieu considéré. De même, les six courbes, tracées à une même pression de 1 atm, ont été réalisées à différentes températures rapportées en haut des graphiques. L'ensemble de ces courbes ont été obtenues avec le logiciel Thermocalc® destiné à déterminer les équilibres thermodynamiques entre phases, dans les systèmes multicomposés, et au suivi des transformations associées ( <https://www.thermocalc.com> ). La base de donnée TCAL4 a exploitée. L'ensemble des trois phases pouvant exister dans ces gammes de températures et de composition ont donc été étudiée dans les graphes suivants.

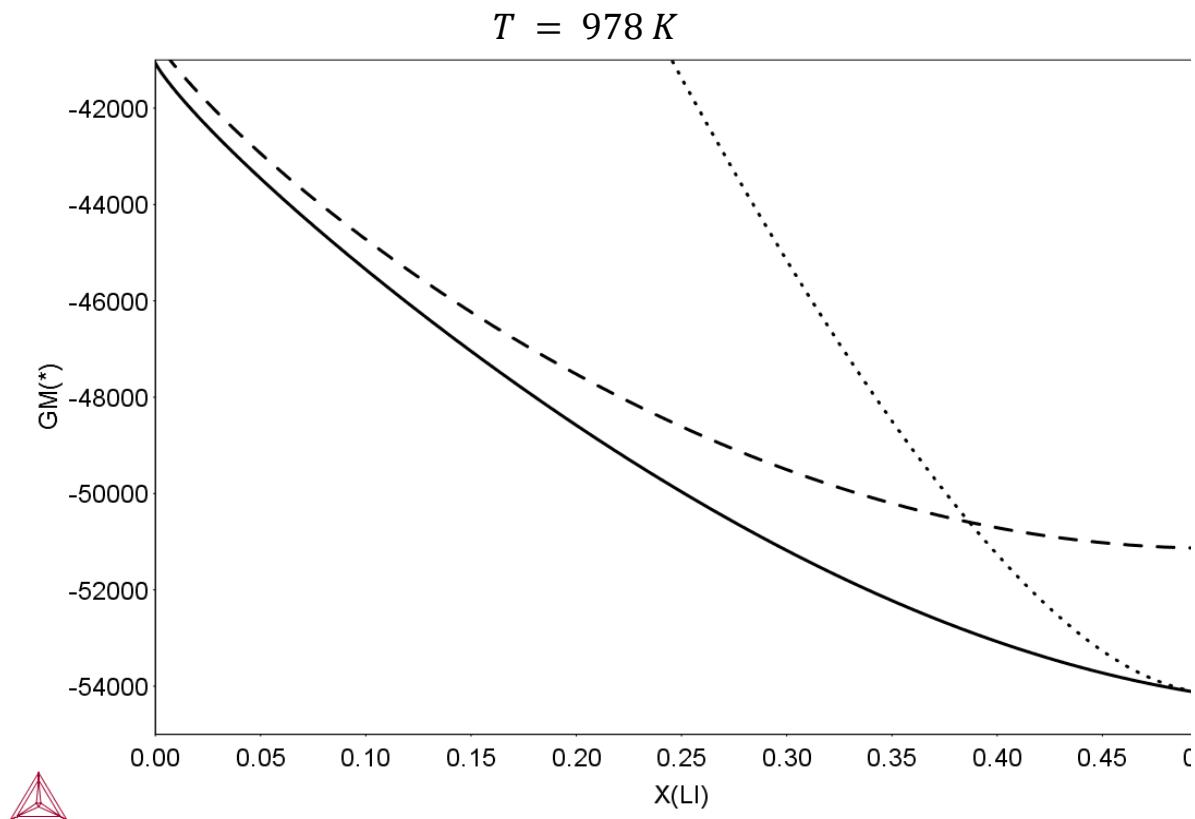
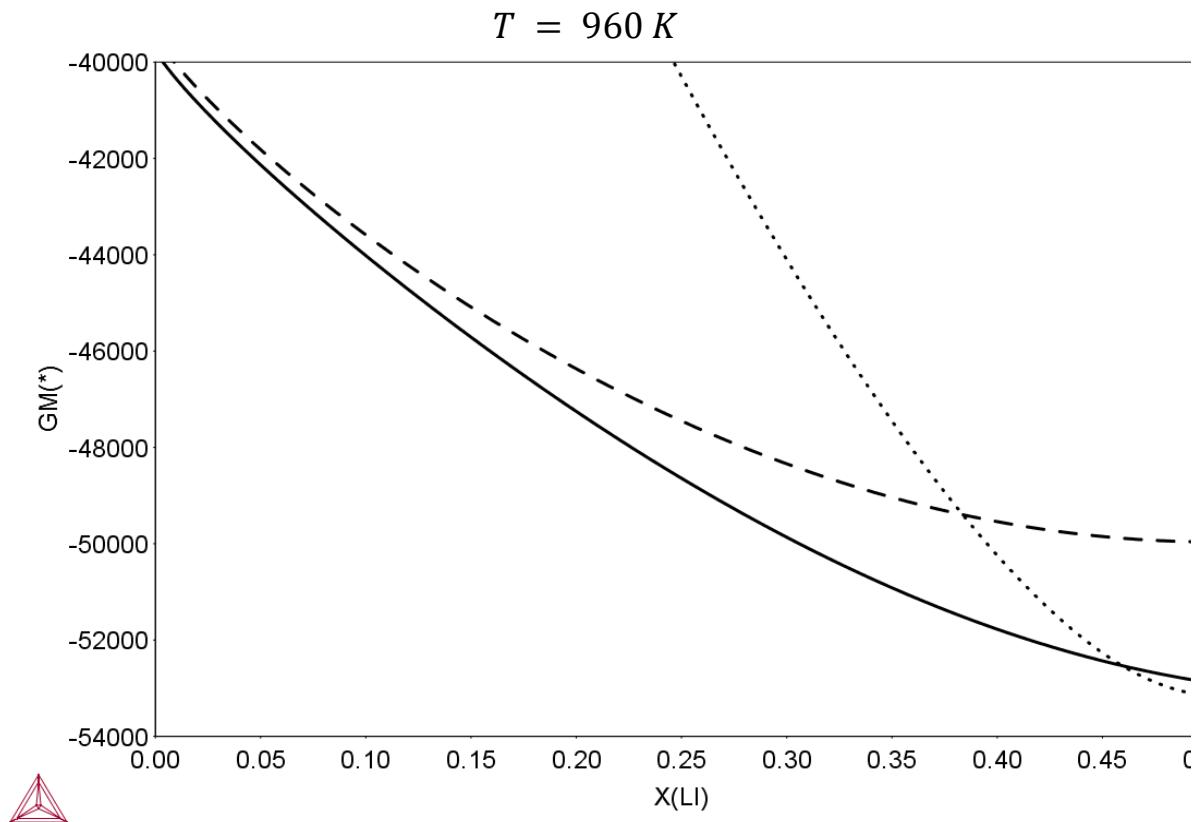


$T = 890 K$



$T = 933.45 K$





## Petite Classe 3

O. Senninger

### Analyse de la précipitation dans des alliages base nickel pour l'aéronautique

Cette PC a pour objectif d'étudier plus en profondeur le processus de précipitation dans les alliages vu en amphi. Comme support de cette analyse, on se place dans le contexte de la précipitation dans les alliages base nickel, utilisés dans l'industrie aéronautique. En effet, la recherche de meilleurs rendements des moteurs utilisés dans l'aviation (notamment pour limiter la consommation de kérosène) a conduit à l'élévation de leur température de fonctionnement donc à la recherche de matériaux conservant de bonnes propriétés mécaniques dans cet environnement. Les alliages base nickel font partie de ces matériaux. De nombreux alliages base nickel ont comme soluté principal l'aluminium. Les bonnes propriétés mécaniques de résistance à la déformation à chaud de ces alliages sont dues à la dispersion de précipités d'une phase ordonnée  $\gamma'$  de type  $\text{Ni}_3\text{Al}$  cohérente avec une phase matricielle  $\gamma$ .



Figure 1: aube de turbine en superalliage base nickel ; ici de l'inconel 718 [<https://makezine.com/2012/01/16/single-crystal-superalloys/>]

Pour analyser le processus de précipitation dans cet alliage industriel, Booth-Morrison et al. [1] ont analysé l'évolution structurale de l'alliage simplifié ternaire Ni-6.5Al-9.5Cr at%, vieilli depuis un état homogène à la température constante 600°C durant 4096 heures. En effet, à cette température et à cette composition, l'alliage se décompose en une phase  $\gamma$  de composition Ni-5.3Al-9.7Cr at% et une phase  $\gamma'$  de composition Ni-15.2Al-8.12Cr at%. Ils ont ainsi réalisé des observations par sonde atomique tomographique (SAT) (procédé instrumental expliqué en annexe) de cet alliage après des traitements interrompus à différents temps (voir Figure 2) et en ont déduit les courbes expérimentales présentées sur la Figure 3. Dans cette figure,  $\phi$  est la fraction volumique de précipités,  $N_V$  est la densité volumique de précipités et  $\langle R \rangle$  est le rayon moyen de précipités, calculé à partir du nombre d'atomes par précipité et en assimilant chaque précipité à une sphère.

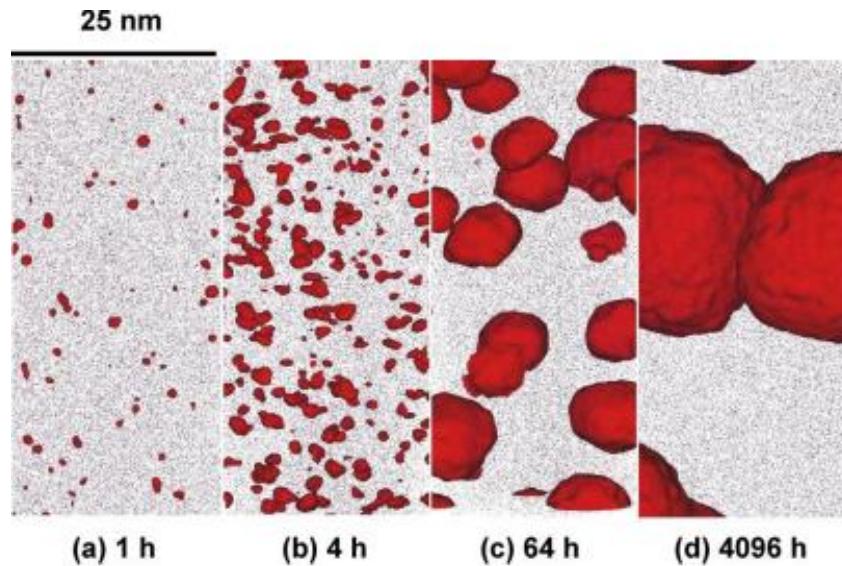


Figure 2: Microstructures générées à différents temps dans l'alliage Ni-6.5Al-9.5Cr at% et observées par sonde atomique tomographique [1]. L'échelle est la même pour toutes les images. Les précipités sont délimités par une surface rouge d'isoconcentration en Al déterminée par une méthode de point d'inflexion du champ de concentration.

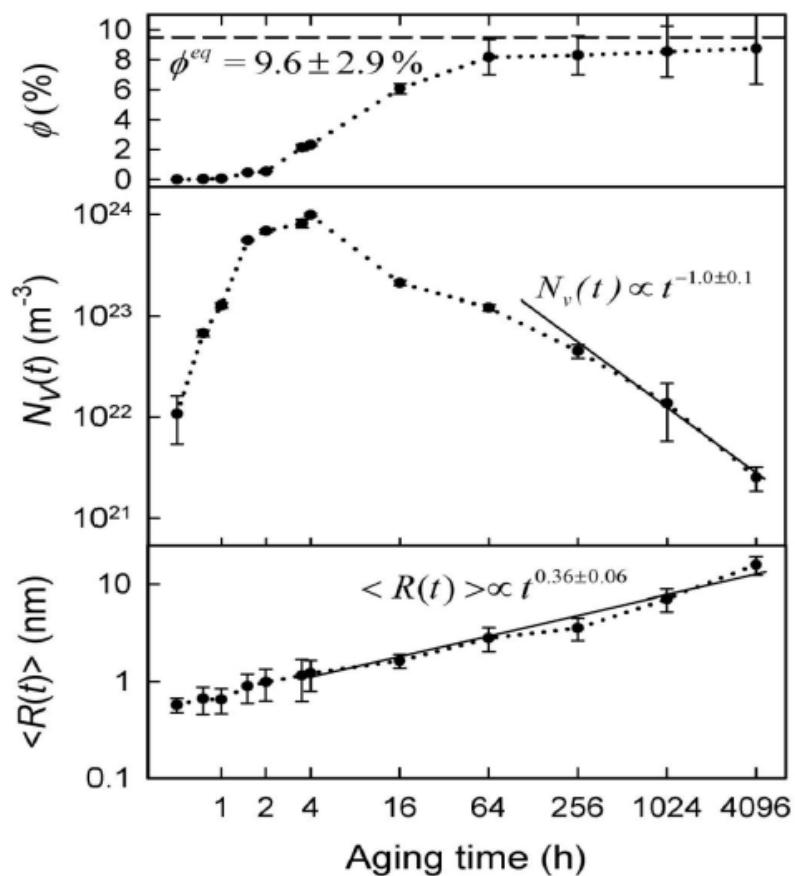


Figure 3: Fraction volumique de phase  $\gamma'$ ,  $\phi$ , densité volumique de précipités  $N_V$  et rayon moyen des précipités  $\langle R \rangle$  mesurés à partir des observations de SAT pour différents temps de maintien à 600°C [1].

### Exercice 1 : questions préliminaires sur les microstructures et les courbes

- Qu'observez-vous entre 1h et 4h sur la figure 2 ? Comment évolue la densité de précipités dans cette étape (voir figure 3) ; en particulier entre 1h et 2h ? En considérant également la

courbe d'évolution de la grandeur  $\phi$  entre 1h et 2h, déterminez quelle pourrait être la

microstructure observée à 2h de vieillissement. On essaiera de déterminer le nombre de précipités observés pour ce temps de vieillissement.

- b) D'après vos réponses précédentes, quel est le nom scientifique du phénomène observé entre 1h et 2h ? Par quel processus se forment les précipités dans la matrice ? En observant

l'évolution de la grandeur  $\phi$  entre 1h et 2h, déduisez l'évolution de la concentration dans la phase matricielle dans cette étape.

- c) Qu'observez-vous entre 64h et 4096h sur la figure 2 ? Comment évolue la densité de précipités dans cette étape ? Comment évolue le rayon moyen ? Quelle est l'évolution de la grandeur  $\phi$  dans cette étape ? Quel est le nom scientifique de ce phénomène ? Qu'en

déduisez-vous sur l'évolution de la concentration en solutés dans la phase matricielle dans cette étape ?

- d) Quelle est la principale différence géométrique entre la microstructure observée à 64h et celle observée à 4096h ? En utilisant cette observation et ses conséquences sur l'évolution

de l'énergie du système, justifiez l'état final de la transformation.

- e) Entre l'étape considérée à la question a) et celle considérée à la question c), comment évolue la fraction volumique de précipités ? Déduisez-en l'évolution de la concentration dans la matrice dans cette étape, en supposant que la concentration en précipités est continûment égale à celle donnée précédemment. Par quel mécanisme physique les concentrations des

phases évoluent-elles vers les valeurs d'équilibre ?

- f) Comment s'appelle le phénomène observé entre 2h et 4h sur la Figure 2 ?

### Exercice 2 : analyse de la croissance d'un précipité isolé

On analyse ici la partie « croissance » de la précipitation. Dans ce deuxième exercice on s'intéresse à la croissance d'un précipité sphérique isolé  $P$  dans une matrice infinie  $M$  sursaturée en atomes de soluté. A des fins de simplification, l'alliage considéré est un alliage binaire Ni-Al de composition nominale  $X_0 = 15 \text{ at\% Al}$  placé à température constante. Comme pour l'alliage ternaire précédent, dans une large gamme de températures, la solution solide sursaturée se décompose en une phase  $\gamma$  et une phase  $\gamma'$ . A 600°C, la phase  $\gamma$  a une composition d'équilibre de Ni-11.15%at Al et la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al a une composition d'équilibre Ni-24.25%at Al. On supposera que le précipité a une composition homogène et constante dans le temps et que les densités des deux phases sont les mêmes.

Nomenclature :

On notera  $R(t)$  le rayon du précipité au temps  $t$ . On considère que le précipité apparaît au temps zéro avec une taille de germe très petite soit  $R(0) \approx 0$ . On note  $X^M$  (respectivement  $X^P$ ) la concentration en aluminium dans la matrice (respectivement dans le précipité). De même on note

$X^{M/P}$  la concentration en aluminium dans la matrice à l'interface matrice/précipité et  $X^{P/M}$  la concentration en aluminium dans le précipité à l'interface. On négligera les effets de courbure sur la composition. On note  $v$  la vitesse de déplacement de l'interface matrice/précipité et  $D$  le coefficient de diffusion de l'aluminium dans la matrice.

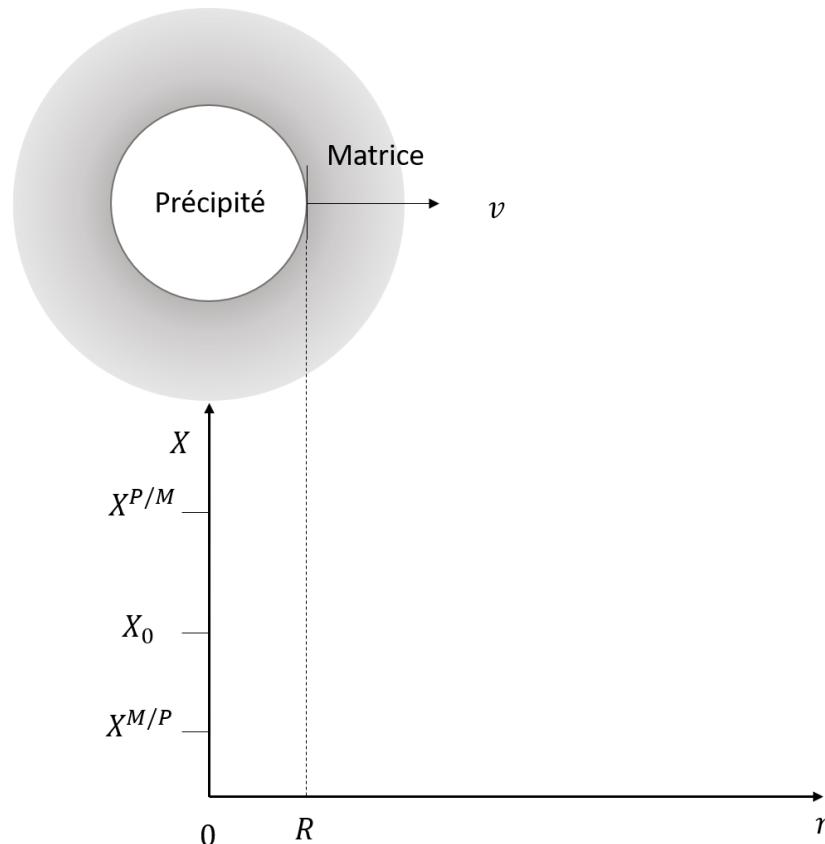


Figure 4 : Schéma d'un précipité sphérique de rayon  $R$  en croissance à vitesse  $v = dR/dt$ .  $X(r)$  est la teneur locale en aluminium.

L'évolution de la concentration de soluté au cours du temps est régie par les équations de conservation (1) et (2), exprimées en coordonnées sphériques :

$$\frac{\partial X^M}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial X^M}{\partial r} \right) \text{ (dans la matrice)} \quad (1)$$

$$v[X^{M/P} - X^{P/M}] = -D \frac{\partial X^M}{\partial r} \text{ (à l'interface matrice/précipité)} \quad (2)$$

L'équation (1) est l'équation de conservation dans la matrice pour le soluté et l'équation (2) est le bilan de conservation d'espèces à l'interface.

- a) Quelle est la loi physique qui régit la composition chimique des phases à l'interface ? En déduire la forme (approximative) du champ de concentration en aluminium dans la matrice (à dessiner sur la figure 4)

- b) En utilisant l'équation (1), déterminez l'expression de la concentration en fonction de  $r$ . On utilisera l'approximation de Laplace qui consiste à négliger la dérivée temporelle de  $X^M$  dans l'équation (1). En utilisant l'équation (2), déterminez l'expression de  $R$  et de  $\nu$  en fonction

du temps.

- c) Dans cette question, on applique l'analyse de la croissance à l'alliage Ni-Al décrit ci-dessus. Le coefficient de diffusion chimique suit une loi d'Arrhenius avec  $D_0 = 5.38 \times 10^{-5} m^2 \cdot s^{-1}$  et  $Q = 1.8 \times 10^5 J \cdot mol^{-1}$ . Le tableau 1 donne les concentrations d'équilibre des phases à différentes températures. En utilisant les questions précédentes complétez le tableau 1 et tracez la courbe de la température en fonction de la grandeur  $R(t)/\sqrt{t}$ . Commentez le graphe. Quel est l'effet de la température sur le coefficient de diffusion ? Quel est l'effet de la température sur la sursaturation ? Quelles sont les conséquences de ces effets sur la vitesse de croissance du précipité ?

T (°C)	$D (m^2 \cdot s^{-1})$	$X^{P/M}$	$X^{M/P}$	$\Omega$	$R(t)/\sqrt{t}$
25		25	1.4		
100		25	2.89		
200		24.98	6.71		
300		24.93	8.05		
400		24.81	9.12		
500		24.59	10.14		
600		24.25	11.15		
700		23.83	12.18		

800		23.41	13.25		
850		23.23	13.81		
900		23.08	14.38		
950		22.97	14.98		
1000		21.96	15		



Tableau 1

- d) En supposant que la germination est instantanée et en considérant uniquement le phénomène de croissance, quel serait le rayon moyen d'un précipité au bout de 4096h à température ambiante (25°C) ?

### Bibliographie

[1] Booth-Morrison, C., Zhou, Y., Noebe, R. D., & Seidman, D. N. (2010). On the nanometer scale phase separation of a low-supersaturation Ni–Al–Cr alloy. *Philosophical Magazine*, 90(1-4), 219-235.

## Annexe PC 3 : description de la mesure par sonde atomique tomographique

La sonde atomique tomographique (SAT) est un instrument de mesure de configuration atomique en trois dimensions dans des échantillons, en particulier d'alliages métalliques.

Cet instrument a été inventé par Müller, Panitz et McClean en 1969.

La mesure par SAT consiste à déterminer la position des atomes ainsi que leur nature chimique dans un échantillon de petite taille (typiquement de  $(10 \times 10 \times 100)$  nm $^3$  à  $(100 \times 100 \times 1000)$  nm $^3$ ). Pour ce faire, les échantillons sont taillés en forme de pointe dont le rayon de courbure est de l'ordre de 20-50 nm (voir figure 1). L'échantillon est ensuite mis sous haute tension face à un détecteur plan dans une chambre sous vide. Cette forme de pointe permet de générer un champ électrique intense entre la pointe et le détecteur par effet paratonnerre lorsque l'on application d'un champ électrique pulsé au niveau de la pointe. Ce champ électrique pulsé arrache et projette ainsi les atomes de la pointe un par un sur le détecteur qui enregistre la position de l'impact et le temps de vol. Un spectromètre de masse détermine la nature chimique des atomes arrachés à partir de ce temps de vol. Un algorithme utilisant la projection stéréographique inverse permet ensuite de reconstituer la microstructure 3D de l'échantillon à partir des mesures sur le détecteur plan.

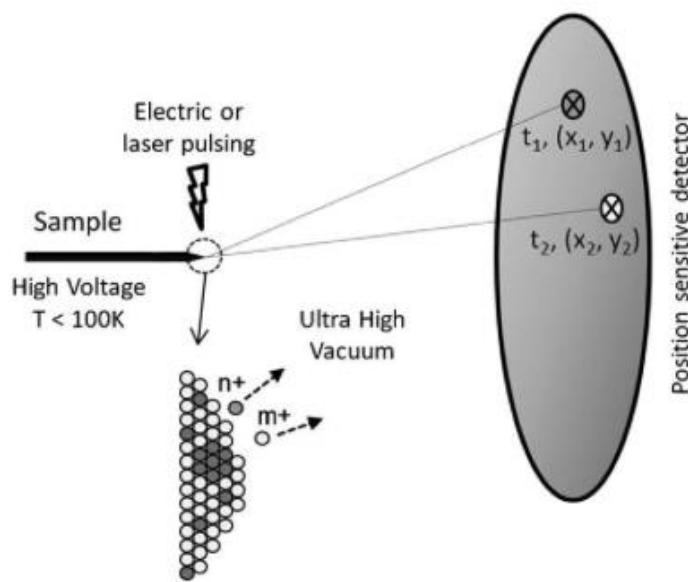


Figure 1: Schéma re présentant le principe de la mesure par SAT [Lefebvre, W., Vurpillot, F., & Sauvage, X. (Eds.). (2016). Atom Probe Tomography: Put Theory into Practice. Academic Press.]

La fabrication des échantillons sous forme de pointe se fait par l'utilisation de sonde ionique focalisée (FIB).

Il est à noter que la mesure par SAT est une mesure destructive. Ainsi, pour observer l'évolution d'une microstructure au cours d'une transformation de phase, plusieurs échantillons doivent être préparés dans les mêmes conditions et suivre la même évolution thermique. L'évolution de la microstructure peut alors être analysée en prélevant des échantillons à différents temps au cours de la transformation.

## Petite Classe 4

**N. Billon, J.-M. Haudin**

### Architecture et microstructure des polymères, structure cristalline

*L'objectif de cette petite classe est d'explorer les notions de base attachées à la description des polymères et d'illustrer l'organisation des phases cristalline et amorphe dans un polymère semi cristallin ainsi que la détermination de ses principaux paramètres descriptifs.*

#### Introduction

Un polymère est l'enchaînement covalent d'une ou plusieurs unités de répétition issues de la réaction de petites molécules ou monomères. Sa microstructure recouvre divers aspects qui le décrivent à des échelles bien différentes :

- la structure moléculaire ou architecture, d'abord, héritée de la synthèse chimique,
- la conformation, organisation spatiale de la macromolécule,
- l'organisation interne qui résulte dans des états amorphes et cristallins, correspondant respectivement à l'absence d'ordre à grande distance ou au contraire à une organisation périodique des chaînes dans les trois directions de l'espace,
- la structure morphologique ou morphologie(s), qui concerne la description des cristaux et des arrangements cristaux-phase amorphe ou, encore, la dispersion de phases.

A l'échelle de ce que l'on appellera « la matière plastique », qui est en fait le matériau tel qu'on l'utilisera, une notion de dispersion/distribution et orientation des charges pourra intervenir. En effet, un polymère n'est jamais utilisé seul mais avec des charges et additifs divers visant à optimiser ses propriétés.

Enfin, à l'échelle de la pièce mise en œuvre on fera face des hétérogénéités des échelles précédentes, liées aux interactions avec les conditions d'écoulement locaux, qui conduisent à une structure de pièces (structure cœur/peau en injection par exemple) qui vont-elles aussi conditionner l'usage de l'objet fini.

#### Exercice 1 : Architecture de chaînes

La science des polymères ne se résume pas à la chimie macromoléculaire mais il bien évident que les propriétés des polymères dépendront de l'architecture des chaînes, de leur capacité à développer des interactions et de la possibilité de densifier leur organisation dans l'espace. Il est important de garder quelques notions en tête, ne serait-ce que pour entrevoir la grande diversité des polymères y compris d'une même classe et quels sont les leviers du « design moléculaire ».

Bien qu'ils ne soient pas les seuls nous nous appuierons sur les polymères à chaînes carbonées.

Soit l'exemple de deux carbones du squelette dans leur hybridation  $sp^3$ . Chacun contribue à quatre liaisons covalentes organisées dans l'espace (Figure 1) sur un tétraèdre. Deux d'entre elles portent des groupements qui sont « les deux extrémités de la chaîne », deux portent des atomes ou groupements

latéraux. La façon dont ces quatre groupements sont répartis sur les quatre liaisons définit la configuration locale. Une fois posée la configuration, la position spatiale sur le cône de valence (valeur de l'angle  $\varphi$ ) définit la conformation locale. Localement on retrouvera ainsi les notions d'isomérie et d'enchaînement. Rapporté à l'ensemble de la chaîne on parlera de la configuration (tacticité, régularité) et de la conformation des chaînes polymères (pelote, zig zag, ...).

Une fois ces niveaux d'organisation posés les chaînes pourront (ou pas) adopter une organisation inter-chaîne dense, périodique, orientée, à longue distance etc... et les propriétés intrinsèques du polymère seront fixées (pour autant que la mise en œuvre autorise la construction de la microstructure).

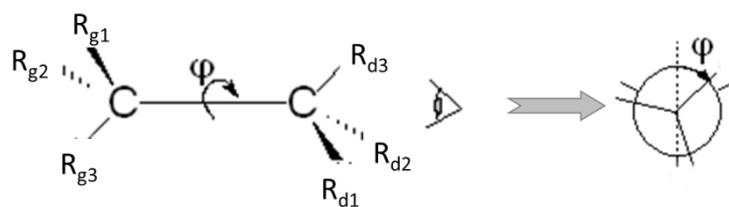


Figure 1 : Enchaînement de deux carbones

Pour illustrer ces notions considérons le butadiène 1-3 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) qui existe sous forme de deux isomères (Figure 2).



Figure 2 : Butadiène 1,3

a) Ce monomère peut, au travers d'une polymérisation en chaîne en « ouvrant » une ou deux double-liaisons C-C donner lieu à trois configurations locales. Lesquelles ?

Bien sûr ces trois configurations conduisent à des polymères totalement différents bien qu'ils soient tous des polybutadiènes (1-4 ou 1-2). D'autres niveaux de configuration peuvent être envisagés, les enchaînements et la tacticité. Pour les illustrer considérons un monomères plus simple de la famille des vinyliques. Soit donc la polymérisation du chlorure de vinyle (Figure 3) qui donne naissance au PVC, matériau de choix dans le BTP.

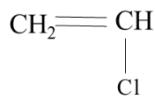


Figure 3: Chlorure de vinyle

b) Imaginez toutes les façons d'enchaîner ces monomères deux à deux en raisonnant sur une projection dans le plan.

Si on considère l'unité de répétition d'un polymère vinylique dans l'espace les deux substituants des carbones de la chaîne ne sont pas dans le même plan (Figure 4).

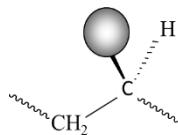


Figure 4 : Unité de répétition vinylique.

c) Une fois posé un enchaînement tête à queue on peut imaginer 3 configurations différentes, on appellera cela la tacticité. Imaginez lesquelles.

d) Le polyéthylène ( $CH_2 - CH_2)_n$  a-t-il une tacticité ?

### Exercice 2 : Liaisons faibles, interactions

Les exemples ci-dessus montrent que l'architecture de chaîne peut être contrôlée et différente d'un polymère à l'autre. Une fois cette chimie fixée, les chaînes vont s'organiser pour occuper l'espace possible et optimiser les interactions faibles (liaisons hydrogène, van der Waals, dipôle-dipôle induit etc..). Ce sont ces interactions inter-chaînes qui donnent sa consistance au matériau. Pour cela les chaînes adjacentes devront coordonner leurs conformations et donc « bouger » pour se mettre en position de développer les interactions faibles.

A petite échelle leur comportement est comparable à celui de petites molécules. Ce que l'on observe sont les mouvements de vibration autour d'un puits de potentiel des différentes paramètres internes ( $t$ ,  $g^+$ ,  $g^-$ ) (mouvements de libration). Pour exemple, l'angle de valence varie ainsi d'entre 1 et 10° à 300 K.

A plus grande échelle les mouvements de libration ne prédominent pas, ce sont les mouvements impliquant les rotations des angles dièdres ( $\varphi$  sur la Figure 1) qui donnent au polymère la flexibilité macroscopique.

On rappelle que l'on change de conformation sans casser de liaison chimique, contrairement au changement de configuration qui implique une rupture de liaison. Deux configurations sont séparées par une barrière énergétique très élevée tandis que deux conformations sont séparées par une barrière énergétique beaucoup plus basse.

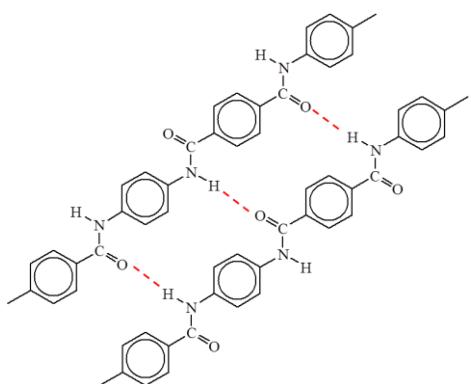


Figure 5 : Polyamide aromatique

En combinant configuration régulière et ces petits mouvements les chaînes peuvent adopter des « formes » qui favorisent leurs interactions. Un exemple sont les fibres de polyamides aromatiques (Aramidés telles que le Kevlar®...) où des chaînes rigides, *i.e.* présentant peu de conformations locales différentes, régulières et étirées parallèlement les unes aux autres développent des interactions intermoléculaires fortes coopératives (liaisons O-H sur la Figure 5).

Un autre exemple est le PET, matériau constitutif des bouteilles d'eau et de boissons carbonatées, de fil textile (Tergal®) ou encore de film technique (Mylar®). Il est le résultat de la polycondensation de l'acide téréphthalique et de l'éthylène glycol ce qui donne naissance à un polyester (Figure 6).

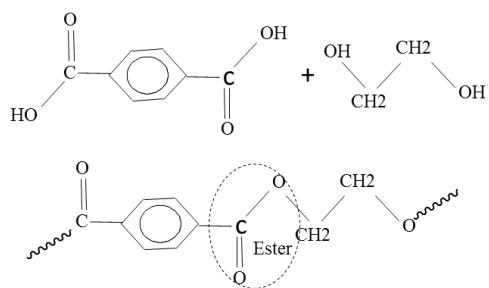


Figure 6 : Polycondensation de l'acide téréphthalique sur l'éthylène glycol ; Synthèse du PET.

En conformation étendue des portions de chaînes parallèles peuvent développer de fortes interactions (Figure 7, illustrées par des flèches) et construire un édifice périodique qui est en fait un cristal de symétrie triclinique.

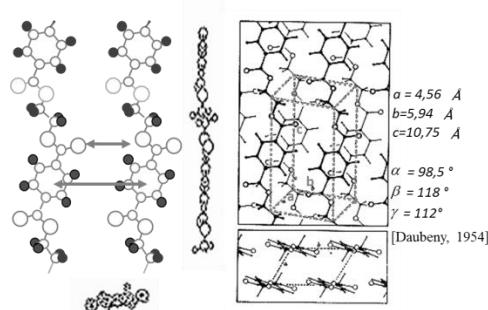


Figure 7 : Interaction et système cristallin du PET ; Les gros symboles creux sont l'oxygène, les petits creux sont le carbone et les symboles pleins sont l'hydrogène. Les flèches symbolisent les interactions « faibles-fortes ».

Autour du groupement ester le PET peut présenter deux conformations locales (gauche et trans, Figure 8).

a) Pourquoi la conformation gauche est-elle moins adaptée pour le cristal ? (pour aider la réflexion les unités de répétition respectives sont représentées deux à deux sur la Figure 8).

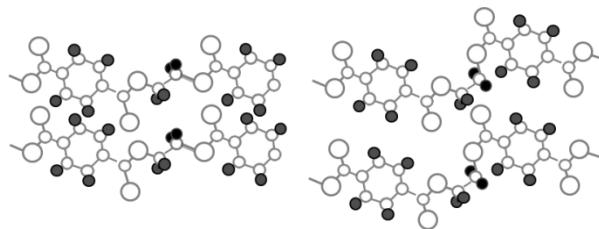


Figure 8 : Conformation trans (à gauche) et gauche (à droite) du PET.

Pour ajuster les propriétés des polymères on peut introduire une faible proportion d'autres monomères (Figure 9) qui interviennent, dans le cas précédent du PET, soit comme l'acide téraphthalique soit comme l'éthylène glycol.

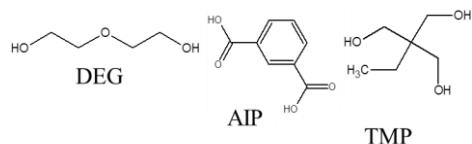


Figure 9 : Exemple de comonomères pour le PET.

b) Quel effets auront une petite quantité de ces comonomères d'une part sur l'architecture de la chaîne et d'autre part sur l'aptitude à cristalliser du polymère ?

### Exercice 3 : Taux de cristallinité des polymères

La Figure 10 représente l'arrangement des atomes de carbone et d'hydrogène dans la structure du polyéthylène. La maille est un parallélépipède rectangle dont les côtés ont pour valeurs, à 25 °C :  $a = 0,740 \text{ nm}$ ,  $b = 0,493 \text{ nm}$ ,  $c = 0,253 \text{ nm}$ .

a) Quel est le motif cristallographique associé à cette maille ? En déduire la masse volumique  $\rho_c$  de la phase cristalline.

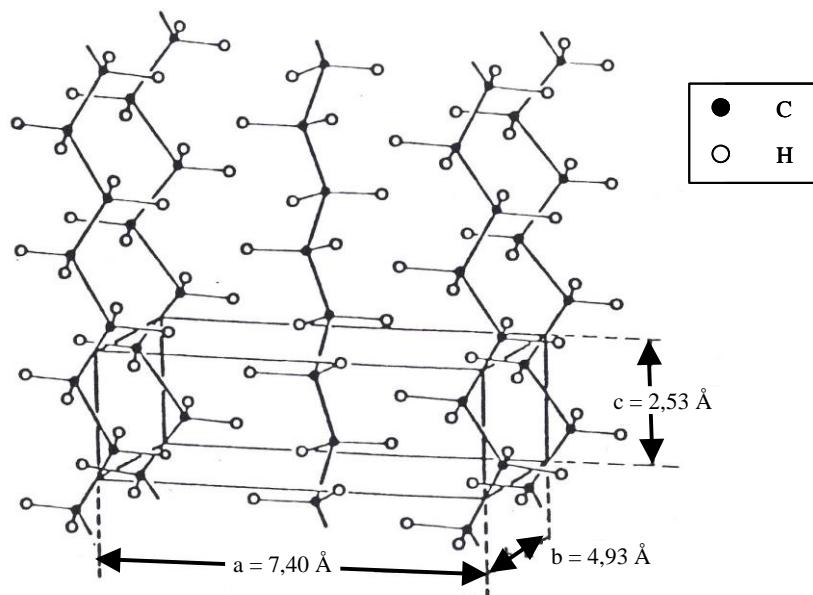


Figure 10 : Arrangement des atomes de carbone et d'hydrogène dans la structure du polyéthylène

- b) Montrer que l'on peut déterminer le taux de cristallinité d'un polymère (en masse et en volume) à partir d'une mesure de sa masse volumique  $\rho$  (ou de son volume spécifique  $v$ ), si l'on connaît les masses volumiques respectives ( $\rho_c$  et  $\rho_a$ ) des phases cristalline et amorphe.
- c) Le volume spécifique d'un échantillon de polyéthylène a été mesuré au cours d'un refroidissement très lent de  $200^\circ\text{C}$  à  $0^\circ\text{C}$ . Les résultats de cette mesure sont présentés sur la Figure 11 sous forme d'une courbe volume spécifique-température. Déterminer le taux de cristallinité (en masse et en volume) de cet échantillon de polyéthylène à  $25^\circ\text{C}$ .

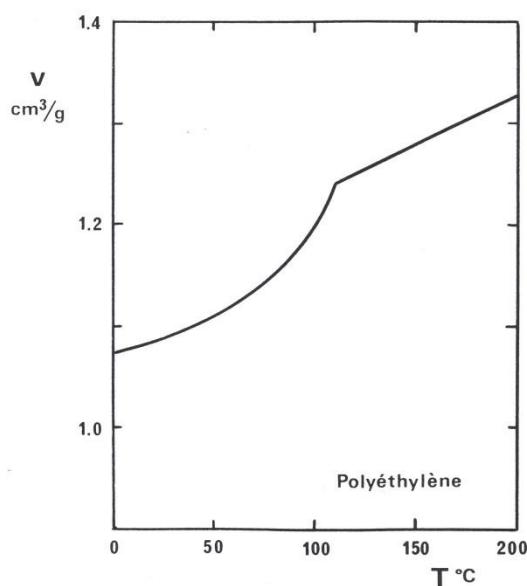


Figure 11 : Evolution du volume spécifique du polyéthylène lors d'un refroidissement depuis  $200^\circ\text{C}$

d) Montrer que l'on peut déterminer le taux de cristallinité en masse à partir de l'enregistrement d'un thermogramme de fusion, connaissant la masse de l'échantillon.

e) On considère un modèle à deux phases (arrangement, de périodicité  $L$ , de lamelles cristallines d'épaisseur  $e$  et de zones interlamellaires amorphes). Calculer le taux de cristallinité, en volume et en masse.

### Exercice complémentaire ? : Description statistique

Si on considère maintenant une chaîne comportant  $N$  liaisons chimiques de longueur  $l$  en séquence régulière et dont les substituants ne sont pas trop encombrants (Polyéthylène par exemple) la conformation en zig-zag est possible (Figure 12).

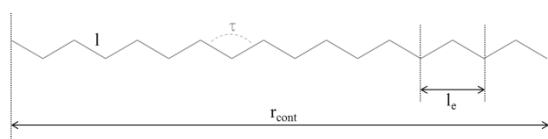


Figure 12 : Zig-zag planaire.

a) Calculer l'écart bout à bout encore appelé longueur de contour  $r_{cont}$

On voit sur cet exemple le plus simple que la longueur étendue d'une chaîne n'est pas la somme des longueurs des unités de répétition.

Les trois positions équi-énergétiques, donc équiprobables, du polyéthylène (angle  $\varphi$ , Figure 1 et Figure 11a trait discontinu) peuvent être différencierées du fait des interactions intra chaînes, inter segments qui limitent la libre rotation (Figure 13a trait plein). Pour autant, si les chaînes sont longues, de nombreuses conformations sont possibles, dues à la libre rotation autour des liaisons covalentes  $\sigma$ .

La conformation d'une chaîne change donc constamment : de la chaîne étirée à la pelote. Statistiquement elle adoptera une conformation de pelote statistique.

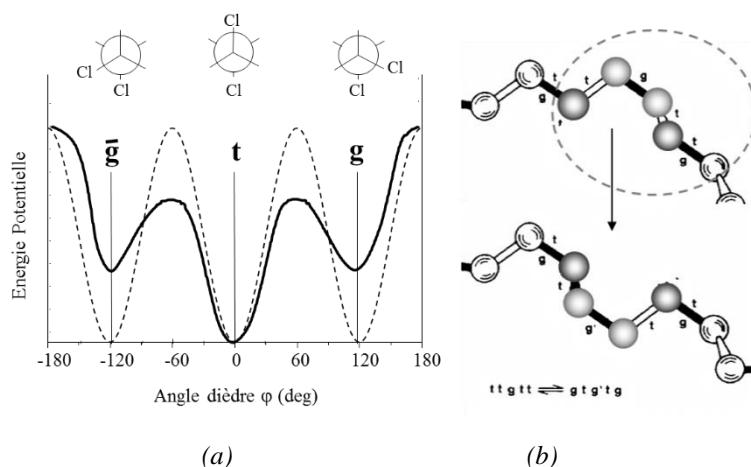


Figure 13 : a)Diagramme schématique de l'énergie en fonction de l'angle dièdre d'un vinylique ; Trait tireté « PE », trait plein « PVC ». b) Exemple de changement de conformation locale.

Les changements conformati<sup>n</sup>nels sont possibles en cumulant des mouvements impliquant plus ou moins de liaison. Un exemple qui implique trois liaisons est donné sur la Figure 13b.

b) Isolons les quatre groupements gris de la Figure 13b et supposons qu'il s'agit d'un dimère, -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Combien cet enchaînement a-t-il de conformations possibles ?

c) Qu'en serait-il d'un polyéthylène de masse molaire M ~ 1,4 10<sup>5</sup> g.mol<sup>-1</sup> ?

Avec un tel nombre de conformations, seule une approche statistique semble autoriser une description de la chaîne. On définira donc, à partir de la moyenne quadratique de la distance séparant les deux extrémités de la chaîne, un écart bout à bout,  $r_0$ , et un rayon de giration. Ce dernier,  $R_g$ , représente la distance radiale à laquelle la masse entière de la chaîne pourrait être localisée de telle sorte que le moment d'inertie soit le même que celui de la distribution réelle des masses. En pratique, on utilise  $R_g$  pour exprimer la dimension des macromolécules.

En pratique ces calculs sont menés en considérant une chaîne idéalisée sans limitation à la libre rotation sur le cône de valence. Pour tenir compte de ces derniers cette chaîne idéale est composée de segments statistiques plus longs que la liaison.

Ainsi si l'on tient compte de l'angle de valence ( $\theta = \pi - \tau$  (Figure 12) entre deux liaisons consécutives de la macromolécule (Figure 1), on a pour une chaîne très longue :

$$r_0 = \sqrt{Nb^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}}$$

On rappelle que  $\theta$  vaut approximativement 110° et que b est de 1,54 Å.

d) Calculer l'écart bout à bout, le rayon de giration et estimer la densité d'une chaîne isolée. Que peut-on conclure quant à l'organisation des chaînes ?

### Exercice complémentaire ? : Masses molaires

Dans un polymère toutes les chaînes n'ont pas la même longueur donc on doit définir une distribution de masses molaires.

a) Comment peut-on mesurer les masses (on pourra rester au niveau des principes généraux sans donner de techniques précises) ?

Il existe des techniques qui autorisent à remonter aux distributions de masses. D'autres techniques ne conduiront qu'à une évaluation d'une ou autre des moyennes que l'on peut imaginer fonction du principe physique mis en jeu. En tout état de causes on se souviendra que les masses molaires et leur distribution contribuent largement au contrôle des propriétés du matériau.

On considère un mélange de chaînes de trois fractions de longueurs différentes,  $X_1 = 10$  unités,  $X_2 = 20$  unités et  $X_3 = 25$  unités. On suppose qu'une unité de répétition a une masse  $m_0$  de 100 g/mol.

b) Si on considère un mélange de 1 mole de chacune des fractions quelles seraient les proportions en masse et en nombre de la première fraction ? Commentez.

c) Pour aller plus loin envisageons une analogie. On considère un éléphant d'Afrique de masse 5 tonnes accompagné de 99 moustiques, de masse individuelle 1 mg.

- 1) Calculer les masses molaires moyennes en nombre et en masse.
- 2) Votre voiture rentre en collision avec cet ensemble. Quelle sera la masse moyenne à considérer pour estimer les dommages ?
- 3) Quelle serait la grandeur qui autoriserait de calculer la quantité d'insecticides nécessaire pour débarrasser l'éléphant des moustiques ?

NB : Cet exercice utilise beaucoup des exemples diffusés par le Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères : GFP

#### REFERENCES

<https://www.gfp.asso.fr/ressources/supports-de-cours>

## Petite Classe 5

**N. Billon**

### Mécanismes de déformation des polymères.

#### Soufflage bi-étirage de bouteilles

*L'objectif de cette PC est de présenter les comportements mécaniques de la famille des polymères et leurs relations avec la transition vitreuse et l'architecture de chaîne.*

#### Introduction

Le soufflage bi-étirage en cycle froid est un procédé de fabrication de corps creux, plus précisément de bouteilles, particulièrement adapté au PET, ou polyéthylène téréphthalate.

Il est décomposé en deux étapes. Un semi-produit, appelé préforme, est d'abord moulé par injection. Il s'agit d'une sorte de tube à essai épais (2 à 4 mm) et relativement court (100 mm pour une bouteille de 1 L). Cet objet doit absolument être obtenu à l'état amorphe. Pour cela, le PET, dont l'état d'équilibre stable à 23 °C est semi-cristallin, doit être trempé dans le moule de la presse à injecter.

La préforme est dans un deuxième temps réchauffée puis introduite dans un moule ayant la forme de la bouteille. La bouteille proprement dite est fabriquée en trois étapes :

- Une tige métallique est introduite dans la préforme et en pousse le fond (à une vitesse de l'ordre de 1 m/s).
- Une pression d'air de 5 à 9 bar (0,5 à 0,9 MPa) est ensuite insufflée dans la préforme alors que l'étirage continue un instant, puis cesse. Les étapes d'étirage, d'étirage soufflage et de soufflage cumulées durent de 0,2 à 0,3 s.
- La pression est enfin augmentée à 40 bar (4 MPa) pour plaquer le matériau contre le moule froid (11 °C) qui refroidit le PET. Cette étape dure, quant à elle, 4 s.

La préforme amorphe épaisse est ainsi transformée en une bouteille semi-cristalline mince (300 à 500 µm). Le matériau, quant à lui, aura successivement présenté presque tous les comportements de la famille des polymères. Ce sont de ces comportements que nous allons parler ici.

#### Exercice 1 : La préforme amorphe et ses comportements

La Figure 1a présente le comportement en traction uniaxiale d'un PET amorphe entre 23 °C et 95 °C.

- a) Sachant que lors du soufflage la préforme d'une épaisseur de 2 à 4 mm devient une bouteille de 0,5 à 0,3 mm d'épaisseur, dans quelle gamme de température faut-il se placer ?
- b) Que peut-on dire du comportement à faibles déformations (Figure 1b) ? S'agit-il d'un corps élastique linéaire et que peut-on imaginer des processus de déformation ?

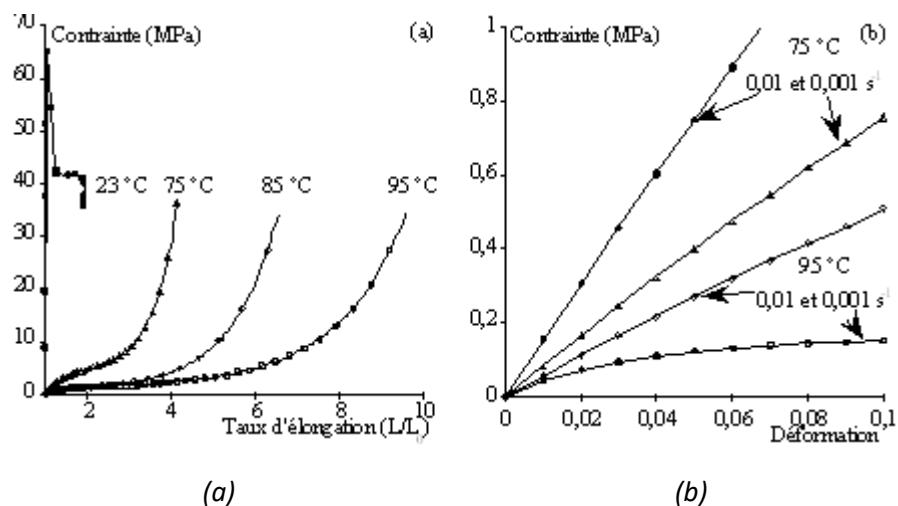


Figure 1 : (a) Comportement d'un PET amorphe pour une vitesse de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  à différentes températures ; (b) Zone de déformation réversible pour différentes vitesses et températures

### Exercice 2 : La transition vitreuse

a) Lorsque l'on applique au PET une très faible déformation ( $0,01$ ) sinusoïdale en torsion on obtient les courbes représentées sur la Figure 2 où  $G'$  est le module réel,  $G''$  est le module imaginaire (ou de perte) et  $\tan \delta$  est l'angle de perte.

- 1) De quel type de modules s'agit-il ?
- 2) Rappelez leurs définitions. On pourra s'aider d'une analogie avec l'impédance électrique.
- 3) A quoi pourrait-on comparer  $G'$  sur la Figure 1 ?

b) Commentez les zones I à VI de la Figure 2b. Pour cela on s'aidera du thermogramme de la Figure 2c qui présente les échanges de chaleur observés sur ce matériau lors d'un chauffage et d'un refroidissement à  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . On analysera les valeurs relatives de  $G'$  et  $G''$  et la valeur de  $\tan \delta$ . On se souviendra que pour obtenir le PET amorphe il aura fallu le tremper violemment à l'issue de l'injection de la préforme pour bloquer sa cristallisation qui reste thermodynamiquement possible.

c) Expliquez la différence entre les zones VII et V-VI, sachant que la zone pointillée, VII, représenterait le comportement d'un polymère amorphe non cristallisable.

d) Expliquez qualitativement la différence entre la visco-élasticité de la zone VII et celle de la zone I.

e) On constate expérimentalement que les essais menés entre  $90$  et  $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$  sont tous quasiment complètement réversibles à la température de l'essai, c'est-à-dire que la déformation est totalement recouvrée à la fin de l'essai.

- 1) Comment peut-on expliquer que l'on arrive à former une bouteille ?
- 2) Que se passerait-il si une bouteille était portée à une température supérieure à  $T_{\alpha}$  (Figure 2a) ?

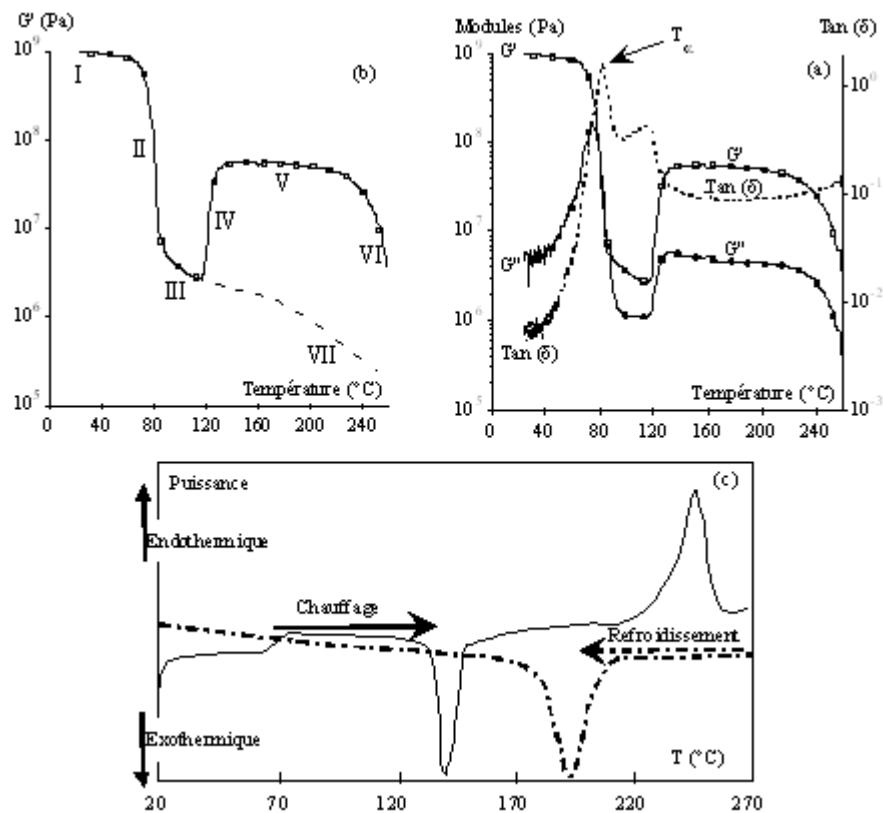


Figure 2 : Comportement d'un PET amorphe en température ; (a et b) Spectres mécaniques pour une pulsation de 1 rad/s et un chauffage de 3°C/min ; (c) Thermogrammes lors d'un chauffage et d'un refroidissement à 10°C/min

### Exercice 3 : Equivalence temps - température

a) Les données précédentes sont complétées par des essais de traction à différentes vitesses (Figure 3). Que peut-on dire des évolutions en vitesse comparativement aux évolutions en température ?

b) Il y a donc une équivalence qualitative entre la vitesse et la température. On peut mettre en évidence une telle équivalence entre le temps et la température sur des courbes de relaxation ou de fluage. On la retrouvera de même sur les modules lors de sollicitations sinusoïdales entre la fréquence et la température (Figure 4). On parle d'équivalence « temps – température ».

- 1) Montrez graphiquement (Figure 4 et Tableau 1) que, dans la zone de transition 2, on peut, à partir d'une température de référence, superposer l'ensemble des courbes par un déplacement le long de l'axe des logarithmes des fréquences.
- 2) Que peut-on dire de la température de transition  $\alpha$  ?  $T_\alpha$  est-elle une caractéristique intrinsèque du matériau ?
- 3) Que devrait-on faire pour tenter de déterminer une température de transition vitreuse  $T_g$  intrinsèque, dégagée des artefacts expérimentaux ?

c) Quel effet cela aurait-il sur un soufflage réalisé à 80 °C si on ajoute que lors de la mise en œuvre les vitesses de sollicitation dans la préforme varient de 0,1 à 100 s<sup>-1</sup>. On admettra une équivalence pulsation – vitesse et on pourra s'appuyer sur la Figure 5, qui illustre le comportement du PET amorphe lors du poinçonnement d'une plaque de 40 mm de diamètre avec une tige à embout hémisphérique de diamètre 20 mm.

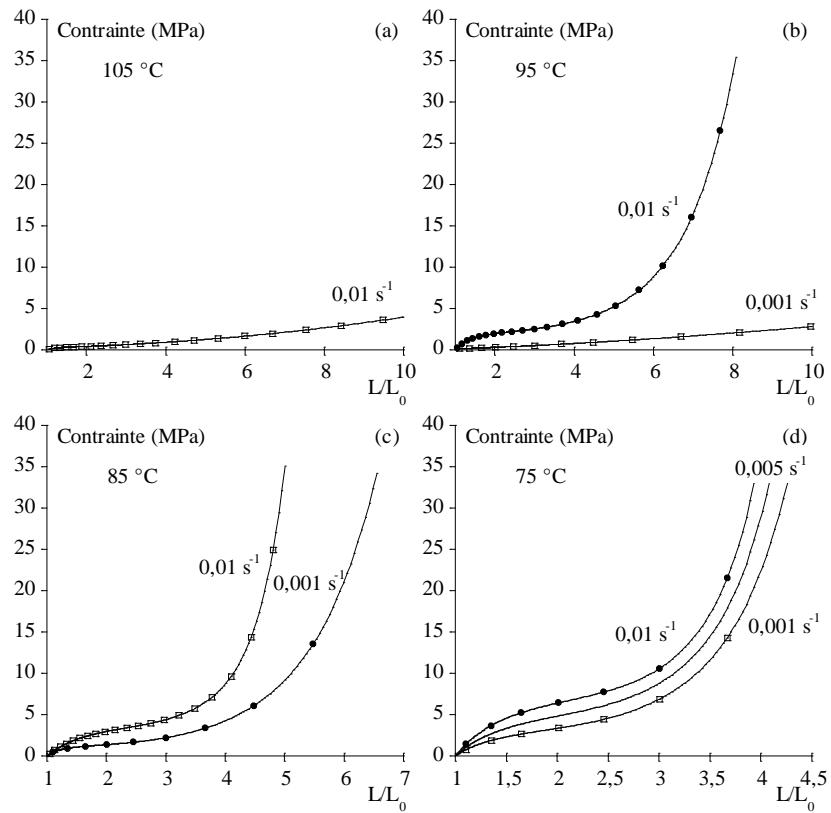


Figure 3 : Comportement d'un PET amorphe lors de tractions uniaxiales à différentes vitesses et différentes températures

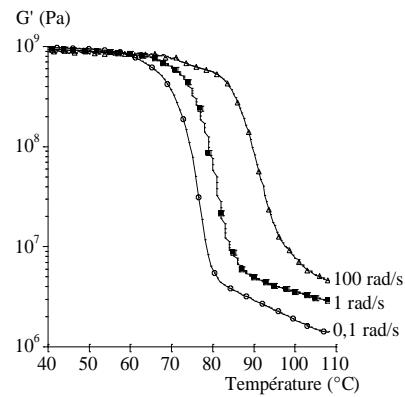


Figure 4 : Spectres mécaniques du PET pour trois fréquences

TABLEAU 1 : MODULE G' (PA)

**Pulsation (rad/s)**

	85 °C	90 °C	95 °C
0,1	$3,74 \cdot 10^6$	$2,94 \cdot 10^6$	$2,35 \cdot 10^6$
1	$8,33 \cdot 10^6$	$4,96 \cdot 10^6$	$2,81 \cdot 10^6$
100	$3,37 \cdot 10^8$	$6,57 \cdot 10^7$	$1,66 \cdot 10^7$

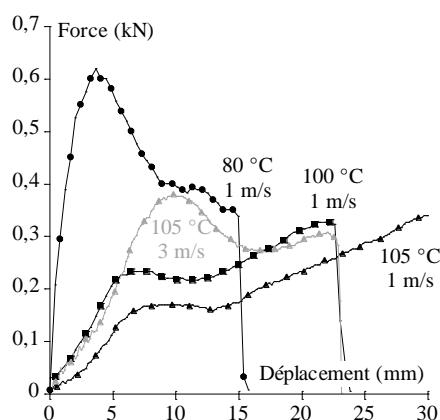


Figure 5 : Comportement du PET amorphe lors du poinçonnement d'une plaque de 40 mm de diamètre par une tige à embout hémisphérique de diamètre 20 mm ; Comparaison entre plusieurs vitesses de poinçonnement et plusieurs températures

**Exercice 4 : Utilisation d'une courbe maîtresse (exemple PMMA)**

Soient 4 fractions mono moléculaires de PMMA de masses : 80, 93, 120 et 3500 kg/mole. On fait le même type d'essai en torsion et on obtient les évolutions en température (Figure 6) et les courbes maîtresses de la Figure 7.

a) Associer chaque courbe à la masse molaire la plus probable sur le Figure 6.

b) Associer chaque courbe à la masse molaire la plus probable sur le Figure 7.

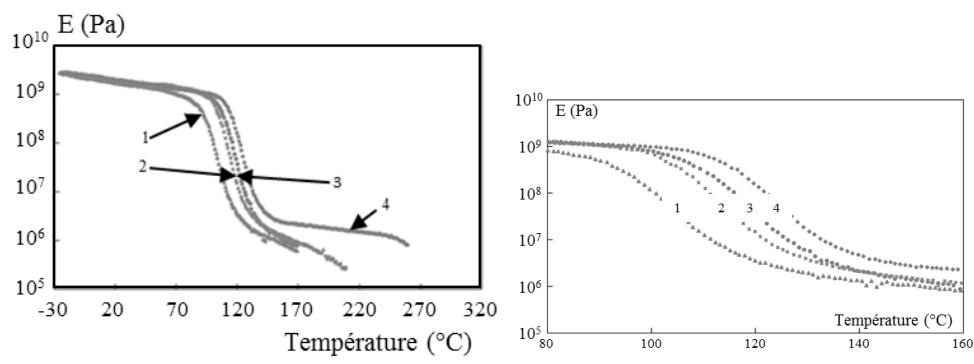


Figure 6 : Analyse DMA des fractions du PMMA considérées : en haut) Ensemble de la mesure ; en bas) Zoom entre 80 et 160 °C.

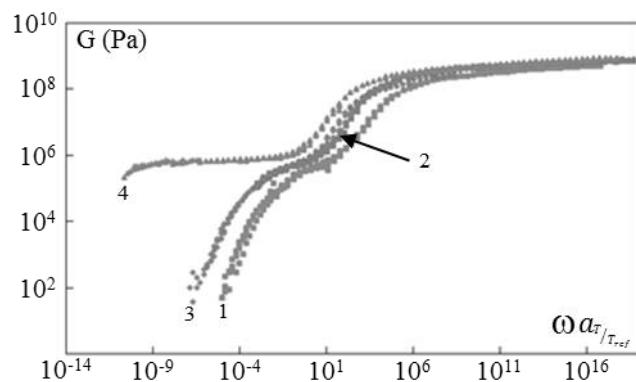


Figure 7 : Module de cisaillement en fonction de la pulsation équivalente en  $s^{-1}$ , à 130 °C



## Annexe : DMTA

N. Billon

L'**analyse mécanique et thermique dynamique ou spectrométrie mécanique dynamique** (*dynamic mechanical and thermic analysis, DTMA*) est une des méthodes qui, s'appuyant sur la mesure de la viscoélasticité, met en évidence les transitions, principale (transition  $\alpha$  associée à la transition vitreuse) et secondaires dans les polymères.

Dans l'analyse DMTA l'échantillon (de taille centimétrique en général) est soumis à une contrainte ou à une déformation oscillatoire sinusoïdale. Elle peut s'appliquer aux matériaux solides ou liquides. La grandeur complémentaire au pilotage (contrainte ou déformation) est mesurée, souvent indirectement dans le cas des matériaux solides et permet de remonter aux modules ou aux viscosités suivant le cas.

Il est important de noter que, hormis les dispositifs de laboratoire clairement conçus pour cela, les machines « solides » ne sont généralement PAS des rhéomètres mais des spectromètres qui sont destinés à mettre en évidence les transitions mécaniques associées aux transitions moléculaires. En effet, bien que l'on trouve en laboratoire des machines d'essais suffisamment instrumentées pour assurer un traitement mécanique complet, les dispositifs commerciaux « solides » sont simplifiés. Ainsi, dans les essais traction utilisés en PC et amphi, l'échantillon parallélépipédique, de partie utile 5 mm, est soumis à une traction oscillatoire d'un déplacement maximal de quelques microns (déformation de 0.001). La force est déduite de l'énergie électrique fournie à l'oscillateur. L'analyse mécanique, sous hypothèse de déformation uniforme, permet de déduire déformation,  $\varepsilon$ , contrainte,  $\sigma$ , et module mécanique,  $\sigma/\varepsilon$ . Le seul paramètre accessible à l'utilisateur est alors ce module.

S'agissant des essais fluides on parlera, à juste titre, de rhéomètres oscillatoires effectivement destinés à identifier la viscosité dynamique du matériau. Par contre, il n'y a pas de transitions mécaniques dans le domaine fluide.

Quoiqu'il en soit, les expériences sont réalisées dans le domaine de comportement linéaire ce qui limite la dangerosité des hypothèses de dépouillement. Il appartient à l'utilisateur de s'assurer a priori de la linéarité du comportement compte tenu de ses conditions de mesures.

Un instrument DMTA soumet donc un échantillon à une sollicitation sinusoïdale (admettons ici une déformation) en température contrôlée, souvent une rampe à très faible vitesse de chauffage du fait des dimensions et de la conductivité thermique des polymères (souvent de 1 à 5 °/min au maximum). Les fréquences sont de l'ordre de 0.01 s<sup>-1</sup> à 100 s<sup>-1</sup> dans les essais standards.

En résumé on impose une déformation,  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(2\pi ft) \quad (1)$$

$\varepsilon_0$  est la déformation maximale de l'ordre de 0.001, comme déjà dit. f est la fréquence et t est le temps.

La mesure complémentaire donne accès à une contrainte,  $\sigma$ . Si le matériau est purement élastique, c'est-à-dire si les processus de déformations sont réversibles au sens thermodynamique du terme, la contrainte,  $\sigma_e$ , est en phase avec la déformation :

$$\sigma_e = \sigma_{eo} \sin(2\pi ft) \quad (2)$$

Lors d'une traction ou d'une flexion, si le matériau est linéaire, le coefficient de proportionnalité entre  $\sigma_e$  et  $\varepsilon$  est le module d'Young,  $E$ . Si le matériau est sollicité en torsion ce sera le module de cisaillement  $G$  qui sera identifié.

Si, comme c'est le cas des polymères, le matériau n'est pas élastique mais visco élastique, une partie de l'énergie mécanique est dissipée dans les processus de déformation. Cette dernière devient irréversible énergétiquement, même si elle reste géométriquement réversible. Cette dissipation se traduit par l'apparition d'un déphasage entre la contrainte,  $\sigma_{ve}$ , et la déformation :

$$\begin{cases} \sigma_{ve} = \sigma_{veo} \sin(2\pi ft + \delta) \\ \sigma_{ve} = E' \varepsilon_o \sin(2\pi ft) + E'' \varepsilon_o \cos(2\pi ft) \end{cases} \quad (3)$$

On fait apparaître ainsi deux modules,  $E'$  et  $E''$  :

$$\begin{cases} E' = \frac{\sigma_{veo}}{\varepsilon_o} \cos(\delta) \\ E'' = \frac{\sigma_{veo}}{\varepsilon_o} \sin(\delta) \end{cases} \quad (4)$$

En notation complexe on aurait pu écrire :

$$\begin{cases} \varepsilon = \varepsilon_o e^{i 2\pi f} \\ \sigma = \sigma_{evo} e^{i 2\pi f + \delta} \\ E^* = \frac{\sigma_{ev}}{\varepsilon} = E' + i E'' \end{cases} \quad (5)$$

C'est au deux composantes de ce module complexe que l'analyse DMTA donne accès.

L'énergie dissipée sur une période de chargement est proportionnelle à  $E''$ . On l'appelle le module de perte.  $E'$  est quant à lui le module de stockage, il représente la partie réversible de la déformation. Le rapport  $E''/E'$  chiffre la proportion de la part dissipée à la part stockée de l'énergie, c'est la tangente de l'angle de perte,  $\delta$ , soit  $\tan(\delta)$ .

Si on revient au matériau, l'origine de  $E''$  est souvent assimilée à un processus mystérieux de frottement interne. Mais de fait, les processus qui consomment de l'énergie sont les processus qui accompagnent la déformation dont les changements de conformation, qu'ils soient locaux ou globaux.

Ces derniers sont thermoactivés et sont peu probables si la température est trop basse, typiquement si l'énergie qu'ils impliquent est très supérieure à l'énergie thermique,  $kT$  ( $k$ , constante de Boltzmann et  $T$ , température absolue). Dans ce cas ils sont invisibles à la déformation et ils ne contribuent ni à cette dernière ni à l'énergie dissipée.

Chacun de ces mouvements possède une gamme de températures caractéristique, température de transition, pour laquelle l'énergie qu'ils impliquent devient de l'ordre de grandeur de  $kT$ .

Au-delà de cette température les mouvements sont très probables et contribuent à la déformation mais moins à la dissipation d'énergie.  $E'$  est marqué par leur existence plus  $E''$ .

Entre ces deux états, au moment de la transition, les mouvements deviennent de plus en plus probables. L'énergie dissipée,  $E''$  dans notre mesure, passe donc par un maximum. La déformation devient de plus en plus « facile » et  $E'$  décroît plus ou moins notablement avec l'activation du processus.

Ce sont ces évènements que le polymériste cherche sur une courbe DMTA. Une brusque décroissance de  $E'$  associée à une augmentation de  $E''$  (dans le sens des températures croissantes) s'accompagne d'un pic très visible sur l'évolution de  $\tan(\delta)$  (Fig. 1). C'est pour cela que l'on assimilera, par convention, la température de transition au sommet de ce pic.

Pour autant une lecture complète analysera, outre la température de pic, son étendue, l'ordre de grandeur de  $\tan(\delta)$  tous permettant de juger des mobilités de chaîne.

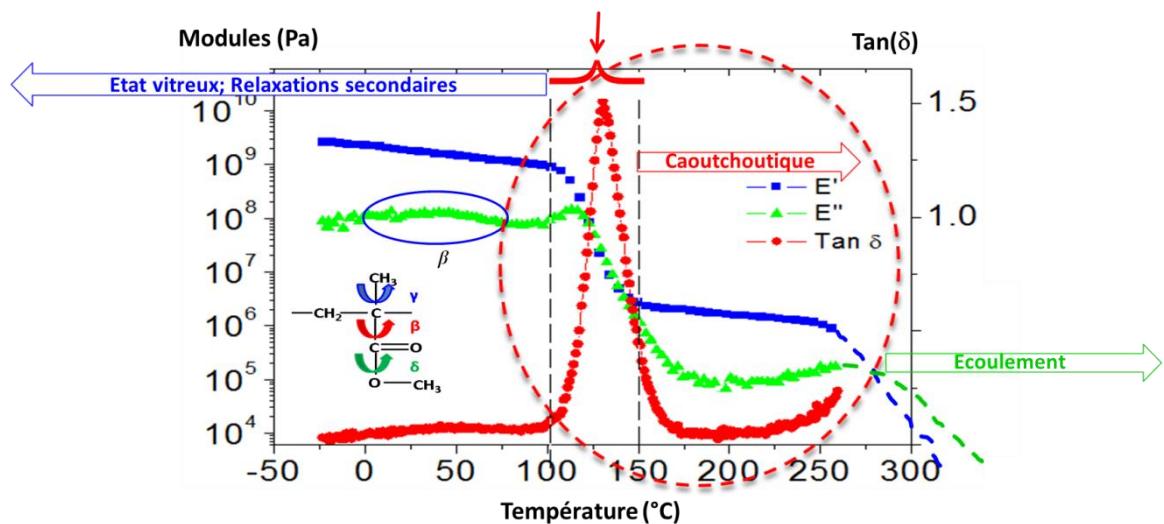


Fig. 1 : DMTA à 1Hz pour un PMMA. Deux transitions sont visibles : la transition secondaire  $\beta$  qui correspond à la rotation de  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , la transition associée à la transition vitreuse.

L'affectation d'une transition mécanique avec une ou l'autre des transitions de conformation nécessite d'autres techniques comme la RMN.

## PC6 : Durcissement structural d'un alliage binaire Aluminium-Magnésium

K. Inal

### Préambule

Ce type de traitement est mis en œuvre notamment pour des aciers fortement alliés ou des alliages d'aluminium, car il permet, notamment, d'éviter un durcissement par écrouissage. Les alliages aluminium présentent donc un intérêt économique, du fait de leur légèreté si cette dernière est, en plus, associée à une forte dureté. Dans le tableau ci-dessous extrait des Techniques de l'Ingénieur, plusieurs alliages d'aluminium, offrant cette possibilité de durcissement structural, sont répertoriés en même temps que certaines caractéristiques.

Tableau 1 – Caractéristiques morphologiques, cristallographiques et structurales de la précipitation dans les alliages d'aluminium à durcissement structural				
Système	Précipitation (1)	Paramètres cristallographiques des précipités	Épitaxie	Réseau du précipité
Al-Ag	Zones GP sphériques $\gamma'$ -Ag <sub>2</sub> Al $\gamma$ -Ag <sub>2</sub> Al	$a = 0,288 \text{ nm}$ ; $c = 0,457 \text{ nm}$	$(00.1)_{\gamma'} // (111)_{\text{Al}}$ ; $[11.0]_{\gamma'} // [1\bar{1}0]_{\text{Al}}$ $(00.1)_{\gamma} // (111)_{\text{Al}}$ ; $[11.0]_{\gamma} // [1\bar{1}0]_{\text{Al}}$	hexagonal hexagonal
Al-Cu	Zones GP planaires $\theta''$ -Al <sub>2</sub> Cu $\theta'$ -Al <sub>2</sub> Cu $\theta$ -Al <sub>2</sub> Cu	$a = 0,405 \text{ nm}$ ; $c = 0,763 \text{ nm}$ $a = 0,572 \text{ nm}$ ; $c = 0,581 \text{ nm}$ $a = 0,607 \text{ nm}$ ; $c = 0,487 \text{ nm}$	Zones // [100] <sub>Al</sub> Plaquettes : $(001)_{\theta''} // (001)_{\text{Al}}$ ; $[100]_{\theta''} // [100]_{\text{Al}}$ Plaquettes : $(001)_{\theta'} // (001)_{\text{Al}}$ ; $[100]_{\theta'} // [110]_{\text{Al}}$	quadratique quadratique quadratique
Al-Cu-Mg (Cu/Mg ≈ 2,2)	Zones GP ou GPB S'-Al <sub>2</sub> CuMg S-Al <sub>2</sub> CuMg	$a = 0,404 \text{ nm}$ ; $b = 0,924 \text{ nm}$ $c = 0,720 \text{ nm}$ $a = 0,400 \text{ nm}$ ; $b = 0,923 \text{ nm}$ $c = 0,714 \text{ nm}$	Aiguilles parallèles à [001] <sub>Al</sub> : $[100]_S // [100]_{\text{Al}}$ ; $[010]_S // [012]_{\text{Al}}$ $[001]_S // [021]_{\text{Al}}$ Aiguilles parallèles à [001] <sub>Al</sub> : $[100]_S // [100]_{\text{Al}}$ ; $[010]_S // [012]_{\text{Al}}$ $[001]_S // [021]_{\text{Al}}$	orthorhombe orthorhombe
Al-Cu-Mg-Si (Mg ≈ Si ; Cu > 3 %)	$\theta'$ -Al <sub>2</sub> Cu $\chi'$ -Al <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> Mg <sub>8</sub> Si <sub>7</sub>	$a = 0,572 \text{ nm}$ ; $c = 0,581 \text{ nm}$ $a = 1,032 \text{ nm}$ ; $c = 0,405 \text{ nm}$	Plaquettes : $(001)_{\theta'} // (001)_{\text{Al}}$ $[001]_{\theta'} // [110]_{\text{Al}}$ Aiguilles : $(21.0)_{\chi'} // (100)_{\text{Al}}$ $[10.0]_{\chi'} // [100]_{\text{Al}}$	quadratique hexagonal
Al-Mg-Si (Mg/Si = 1,6)	Zones GP filiformes $\beta'$ -Mg <sub>2</sub> Si $\beta$ -Mg <sub>2</sub> Si	$a = 0,634 \text{ nm}$ $a = 0,634 \text{ nm}$	Zones // [001] <sub>Al</sub> Aiguilles // [001] <sub>Al</sub> Plaquettes : $(001)_B // (001)_{\text{Al}}$ $[110]_B // [100]_{\text{Al}}$	cfc cfc
Al-Zn	Zones GP sphériques $\alpha''$ -Zn $\alpha'$ -Zn $\alpha$ -Zn	$a = 0,400 \text{ nm}$ ; $\beta = 91^{\circ}55'$ $a = 0,3995 \text{ nm}$ $a = 0,266 \text{ nm}$ ; $c = 0,494 \text{ nm}$	Plaquettes sur (111) <sub>Al</sub> Plaquettes sur (111) <sub>Al</sub>	rhomboédrique hexagonal
Al-Zn-Mg Al-Zn-Mg-Cu (Zn ≈ 3 %)	Zones GP sphériques $\eta'$ $\eta$ -MgZn <sub>2</sub> ou $\eta$ -Mg (ZnAlCu) <sub>2</sub>  T'-Mg <sub>32</sub> (Al, Zn) <sub>48</sub>	$a = 0,496 \text{ nm}$ ; $c = 1,403 \text{ nm}$  $a = 0,515$ à $0,522 \text{ nm}$ $c = 0,848 \text{ nm}$  $a = 1,416 \text{ nm}$	Plaquettes : $(001)_{\eta'} // (111)_{\text{Al}}$ $[10.0]_{\eta'} // [1\bar{1}0]_{\text{Al}}$ Plaquettes ( $\eta_2$ ) : $(00.1)_{\eta} // (111)_{\text{Al}}$ $[10.0]_{\eta} // [1\bar{1}0]_{\text{Al}}$ Globules ou plaquettes ( $\eta_1$ ) : $(00.1)_{\eta_1} // (110)_{\text{Al}}$ $[10.0]_{\eta_1} // [001]_{\text{Al}}$ Bâtonnets ou plaquettes ( $\eta_4$ ) : $(00.1)_{\eta_4} // (110)_{\text{Al}}$ $[10.0]_{\eta_4} // [1\bar{1}2]_{\text{Al}}$ Cuboïdes : $(100)_{T'} // (111)_{\text{Al}}$ $[101]_{T'} // [1\bar{1}0]_{\text{Al}}$	hexagonal hexagonal hexagonal hexagonal hexagonal
Al-Mg	Zones GP-Al <sub>3</sub> Mg $\beta'$ -Al <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> $\beta$ -Al <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub>	$a = 0,404 \text{ nm}$  $a = 1,002 \text{ nm}$ ; $c = 1,636 \text{ nm}$  $a = 2,824 \text{ nm}$	Sphères : $(100)_{\text{GP}} // (100)_{\text{Al}}$ $[001]_{\text{GP}} // [001]_{\text{Al}}$ Plaquettes : $(00.1)_{\beta'} // (001)_{\text{Al}}$ $[01.0]_{\beta'} // [110]_{\text{Al}}$ Aiguilles et plaquettes : $(111)_{\beta} // (001)_{\text{Al}}$ $[110]_{\beta} // [010]_{\text{Al}}$	cfc hexagonal cfc
Al-Si	Si	$a = 0,542 \text{ nm}$	Plaquettes : soit // (001) <sub>Al</sub> , soit // (111) <sub>Al</sub> , soit // (112) <sub>Al</sub>	cubique

cfc : cubique à faces centrées.

Zone GP : zone de Guinier-Preston.

(1) Pour les phases précipitées, nous notons dans ce tableau la composition du composé inter métallique d'équilibre du système auquel elles appartiennent même si elles n'en possèdent pas la stoechiométrie précise.

(2) Voir système Al-Li.

(3) Voir système Al-Cu-Mg.

(4) Voir système Al-Li-Cu.

Tableau 1 : Alliages d'aluminium binaires, ternaires et quaternaires à durcissement structural (Dubost & Sainfort, 1991)

Ces caractéristiques résultent d'une séquence de traitement thermique constituée de trois étapes. La première étape de ce traitement consiste en un recuit d'homogénéisation, durant lequel il y a remise en solution solide homogène du soluté dans la phase haute température (Mg dans la phase  $\alpha$  pour l'alliage d'aluminium ci-après), et pendant lequel, une taille de grain se détermine. Ensuite, une trempe est réalisée, conduisant donc à une solution solide sursaturée métastable.

La fin du traitement permet d'ajuster la microstructure et les propriétés mécaniques associées, à travers le contrôle de la précipitation de diverses phases cristallines (voir tableau 1), et ceci grâce à un revenu plus ou moins long pouvant être réalisé à différentes températures. Sur la figure 1, est clairement mis en évidence dans le cas d'un alliage Al-Mg, l'effet du revenu sur la variation de la dureté, notamment un pic de cette dernière pour chaque température de revenu.

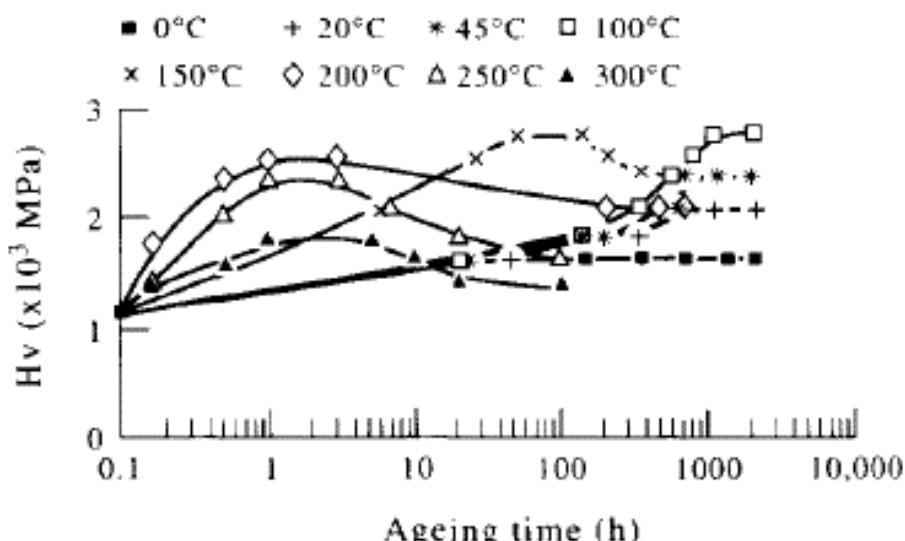


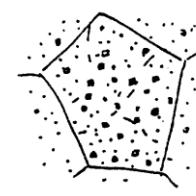
Figure 1 : Duretés en fonction du temps et de la température du revenu. Al-12% Mg (massique) (Nebti, Hamana, & Cizeron, 1995)

Un des objectifs de cette PC est donc d'étudier la séquence de précipitation se produisant lors du revenu, et d'estimer, à l'aide de modèles phénoménologiques, la contribution des précipités à la limite d'élasticité ( $\Delta\sigma_p$ ) de l'alliage ainsi élaboré. Il sera également apprécié l'autre contribution à l'augmentation de la limite d'élasticité, le durcissement par solution solide ( $\Delta\sigma_S$ ).

L'alliage Al-Mg étudié, présente quelques particularismes<sup>1</sup>, cela sera explicité plus loin. Les précipités, GP ( $\beta''$  se dissolvant très rapidement...),  $\beta'$  et  $\beta$ , susceptibles de se former sont présentés ci-après (voir également annexe 2).

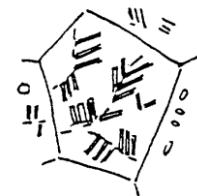
<sup>1</sup> D'autres alliages font l'objet de fortes augmentations de dureté, notamment des alliages ternaires ou quaternaires tels que Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si ou Al-Cu-Mg-Si. Pour la PC, l'exploitation d'un diagramme d'équilibre binaire s'avère plus didactique, tant pour estimer les fractions de précipités que la teneur en soluté dans la matrice  $\alpha$ , quand le système tend vers l'équilibre. L'alliage binaire Al-Cu amène également un fort durcissement, et ceci à travers des zones de Guinier-Preston (GP) et des précipités ( $\theta''$ ,  $\theta'$  et  $\theta$ ) se présentant exclusivement sous forme de plaquettes, tous de structure cristalline quadratique. Nonobstant un risque de sensibilisation à la corrosion intergranulaire pour certains traitements, l'alliage Al-Mg, toujours à des fins didactiques, est sélectionné pour la PC du fait que les zones GP et les précipités ( $\beta''$ ,  $\beta'$  et  $\beta$ ) présentent des morphologies et structures cristallines différentes. Pour finir la PC, quelques comparaisons seront menées avec l'alliage Al-Cu, sachant que les nuances commerciales contiennent d'autres éléments chimiques même en très faible quantité, engendrant ainsi des comportements pouvant différer, le matériau n'étant plus un alliage binaire. De plus, ces autres éléments chimiques se retrouvent aussi sous forme de particules de composés intermétalliques qui sont des sites privilégiés pour la nucléation des futurs précipités, la cinétique de précipitation pouvant alors être modifiée.

**Zones GP (Guinier-Preston)  $\text{Al}_3\text{Mg}$  (Cubique à Faces Centrées CFC)** : germes de précipités cohérents dans la matrice  $\alpha$ , se présentant sous forme de zones plus ou moins aplatis mesurant quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres de longueur.



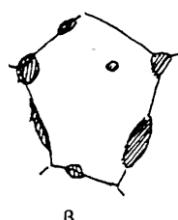
Pas à l'échelle (voir annexe 2)

**Phase  $\beta'$   $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  (hexagonale)** : précipités semi-cohérents se présentant sous forme de plaquettes ayant une épaisseur de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres et un diamètre de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Ils se forment sur les défauts du réseau cristallin, notamment les dislocations. Ils peuvent être favorisés, par exemple, si le matériau a subi préalablement à l'homogénéisation-trempe-revien, une déformation lors de sa mise en forme (forgeage).

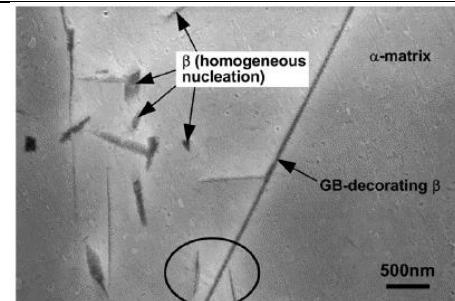


Pas à l'échelle (voir annexe 2)

**Phase  $\beta$   $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  (CFC)** : précipités incohérents avec la matrice, de forme généralement lenticulaire ayant des dimensions de l'ordre de quelques dizaines de microns (longs temps de revenu). Les précipités au joint de grains peuvent former un liseré continu (ils « décorent » le joint de grain). La précipitation  $\beta$  a également lieu à l'intérieur du grain.



Pas à l'échelle



Revenu à 150°C, 88 heures. Al-10% Mg massique (Yang & Allen, 2013)

Figure 2 représente le diagramme de phase dans lequel les domaines avec les différentes phases précipitées sont reportés.

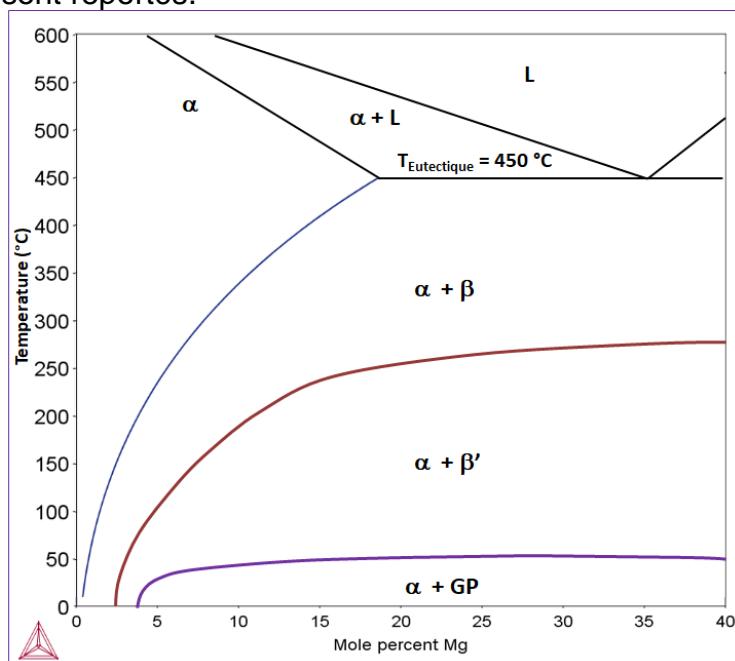
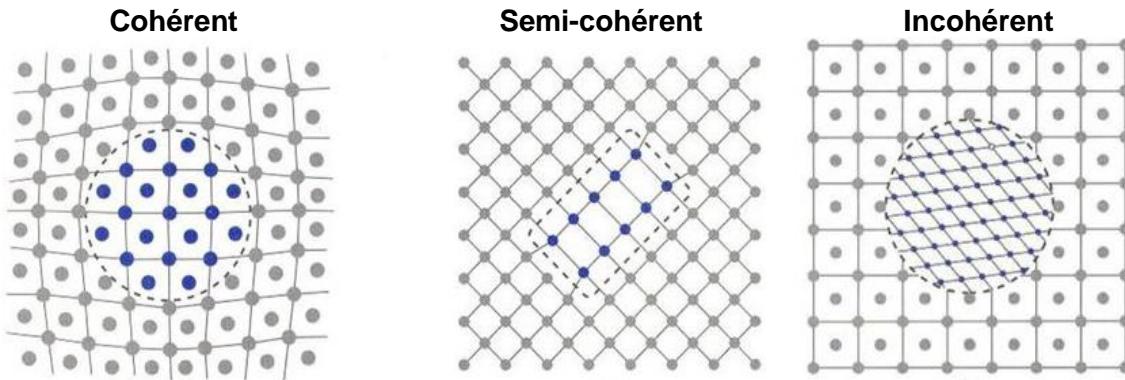


Figure 2 : Diagramme d'équilibre Al-Mg complété des différentes phases précipitées

Un alliage Al-Mg (10% atomique de Mg) subit un traitement d'homogénéisation à 430°C.  
Question préliminaire 1 : Justifier le choix de cette température

La germination des zones GP est généralisée dans la matrice, celle de  $\beta'$  localisée sur les dislocations et celle de  $\beta$  généralisée. Suivant les compositions et les conditions du revenu, le joint de grain peut être complètement « décoré » par un liseré continu de  $\beta$ . La taille des précipités ainsi que la nature des interfaces avec la matrice conditionnent le comportement mécanique de l'alliage.



#### Les multiples contributions au durcissement

- La limite élastique de référence  $\sigma_0$  correspond à la friction de réseau (force élémentaire nécessaire pour engendrer le cisaillement du cristal). Dans le cas de l'alliage d'aluminium considéré,  $\sigma_0 = 20 \text{ N.mm}^{-2}$ . ( $1 \text{ N.mm}^{-2} = 1 \text{ MPa}$ )

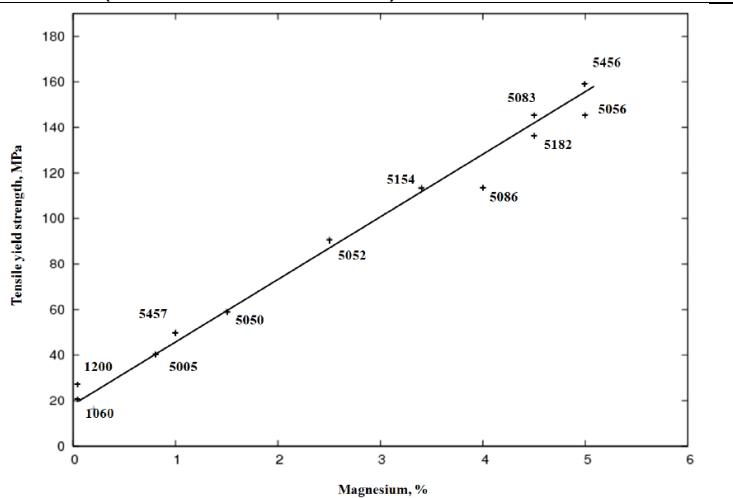
- Le durcissement par solution solide conduit à une limite élastique  $\Delta\sigma_s$  sensiblement proportionnelle à la concentration en soluté dans la solution solide. Dans le cas des alliages Al-Mg, Lyman [1972] a mis en évidence cette dépendance.

#### Question préliminaire 2 :

A partir de la figure 2, déterminer le coefficients  $K_s$  qui sera utilisé dans la relation suivante :

$$\Delta\sigma_s = K_s \cdot C (\% \text{ de Mg}) \text{ N.mm}^{-2}$$

$$K_s =$$



**Figure 3 : Corrélation entre limite élastique et composition en magnésium d'alliages Al-Mg commerciaux contenant d'autres éléments chimiques en plus faible quantité (Cr, Mn, Si, Cu, Fe...) (Lyman, 1972)**

Tabor a établi que la limite d'élasticité pouvait être estimée à partir de la dureté, simplement en divisant cette dernière par un facteur 3 (Tabor, 2000).

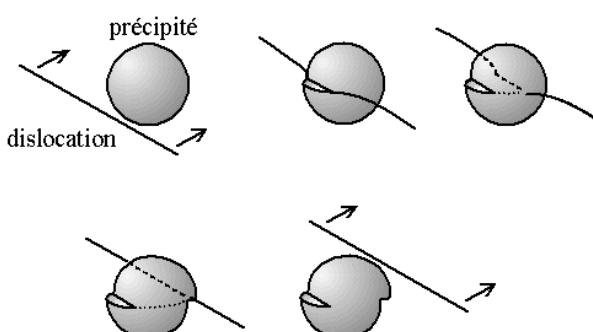
Question préliminaire 3 : En utilisant la relation de Tabor, déterminer la limite d'élasticité de l'alliage présenté dans la figure 1 avant revenu ? Est-elle concordante avec les mesures de la figure 2 ?

Question préliminaire 4 : Toujours dans le cas de l'alliage à Al-12% Mg (massique) présenté en figure 1, calculer l'accroissement maximale de la limite d'élasticité de l'alliage lors du revenu.

- Le durcissement par précipitation amène un accroissement supplémentaire  $\Delta\sigma_p$  dû à la présence de précipités sphériques de rayon R (dans le cas de précipités de morphologie différente, les expressions se compliquent mais restent du même type).

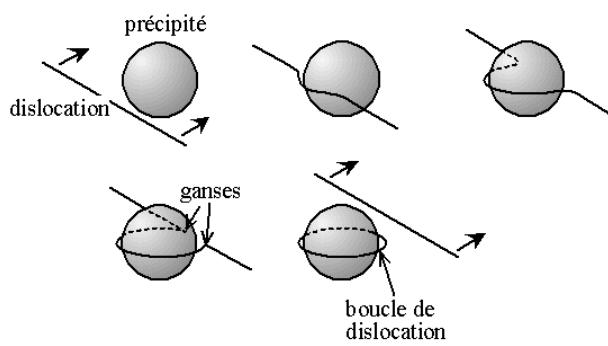
Si les précipités sont cisaillés :

$$\Delta\sigma_p = K_1 \sqrt{F \cdot R}$$



Si les précipités sont contournés :

$$\Delta\sigma_p = K_2 \frac{\sqrt{F}}{R}$$



F est la fraction volumique occupée par les précipités,  $K_1$  et  $K_2$ , des constantes dépendant de la nature des précipités, du type de dislocations ainsi que des caractéristiques de la matrice.

En première approximation, la limite élastique de l'alliage s'écrit alors  $\sigma_E = \sigma_0 + \Delta\sigma_S + \Delta\sigma_P$

Un alliage de concentration initiale  $C_0 = 10\%$  (% atomique de Mg) est considéré. Après un recuit d'homogénéisation et un refroidissement rapide, un revenu de désursaturation est réalisé.

## I. Précipitation des zones GP à 20°C

On cherche à déterminer l'évolution de la limite élastique en prenant :

$$K_1 = 3 \cdot 10^5 N/mm^{5/2} \quad \text{et} \quad K_2 = 1,5 \cdot 10^{-2} N/mm \quad 1 MPa = 1 N/mm^2$$

Questions :

1) Tracer l'allure de  $\Delta\sigma_p$  en fonction du temps en expliquant qualitativement comment doit évoluer la limite élastique au cours de la croissance et de l'évolution des zones.

2) A cette température, les précipités ont une taille maximale observable de 14nm de longueur. Quelle limite élastique maximale peut-on observer dans ces conditions ?

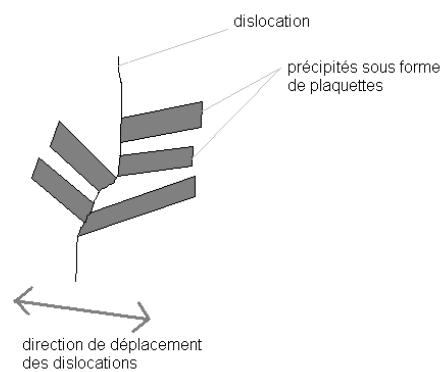
Pour ces dimensions maximales, il sera fait l'hypothèse que le système a atteint l'équilibre (voir figure 2).

## II. Précipitation de la phase $\beta'$ à 200°C

L'analyse micrographique de l'évolution de cette précipitation indique que les domaines où  $\beta'$  a germé envahissent progressivement l'ensemble des grains de l'alliage.

$\Omega$  est la fraction volumique correspondant aux domaines envahis par  $\beta'$ .

Les observations au microscope électronique montrent également que l'épaisseur des plaquettes augmente régulièrement. De plus, au bout d'un certain temps, la fraction volumique des domaines  $\Omega$  reste sensiblement constante :



Temps du revenu (h)	0	0,1	1	5	10	70	750	3000	8000
$\Omega$ , fraction des domaines envahis par $\beta'$	0	0,01	0,20	0,50	0,80	1,00	1,00	1,00	1,00
Epaisseur des plaquettes de $\beta'$ (nm)	Sans objet	5	7	10	13	15	20	30	50

Enfin, des essais micro-indentations réalisés après différents temps de traitement ont permis de relier la limite élastique à l'intérieur des domaines envahis par  $\beta'$  à l'épaisseur  $e$ , et ceci indépendamment du diamètre des plaquettes :

$$\sigma_E^\Omega (e) \text{ (N.mm}^{-2}\text{)} = 300 + \frac{4.10^{-3}}{e(\text{mm})}$$

### Questions :

- 1) Quel type de franchissement des précipités se produit ?
- 2) Pourquoi la limite élastique  $\sigma_E^\Omega (e)$  des domaines envahis par les plaquettes diminue quand  $e$  augmente ?
- 3) Que signifie cette relative indépendance du diamètre des plaquettes ?
- 4) En admettant une loi des mélanges pour considérer les domaines envahis ou pas, comment évolue la limite élastique au cours du temps ?
- 5) Comparer la valeur atteinte après 10 mn (extrapolation) à la valeur maximale atteinte à la partie I. Quel traitement paraît le meilleur, 10 mn à 200°C ou 2 jours à 20°C ?

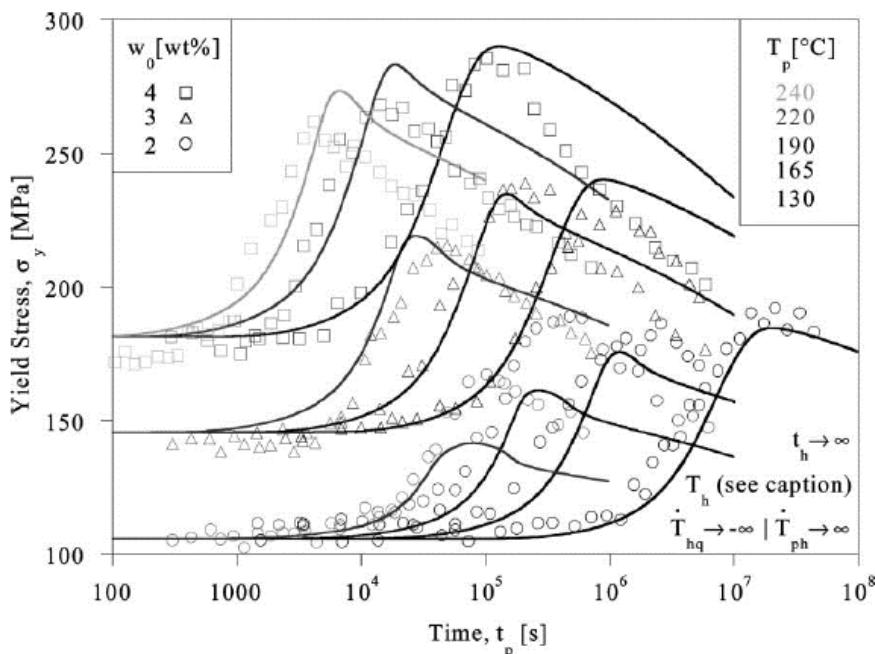
## III. Précipitation de la phase $\beta$ à 300°C

### Questions :

- 1) Quelle valeur de limite élastique est obtenue après un vieillissement de longue durée à cette température ? Est-il possible d'observer un accroissement de limite élastique durant un vieillissement à 300°C ? En se basant sur la micrographie, prendre deux tailles de précipités.
- 2) Dans l'hypothèse où un phénomène de recristallisation se superpose à la précipitation, quel serait l'impact sur la limite élastique ?
- 3) Pourquoi ce traitement rend l'alliage sensible à la corrosion intergranulaire (par dissolution anodique) ? Potentiels de corrosion :  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  (-1,15V<sub>ECS</sub>),  $\alpha(\text{Mg})$  (-0,8V<sub>ECS</sub>),  $\text{Al}_2\text{Cu}$  (-0,64V<sub>ECS</sub>),  $\alpha(\text{Cu})$  (-0,61V<sub>ECS</sub>)

## IV. Comparaison avec Al-Cu

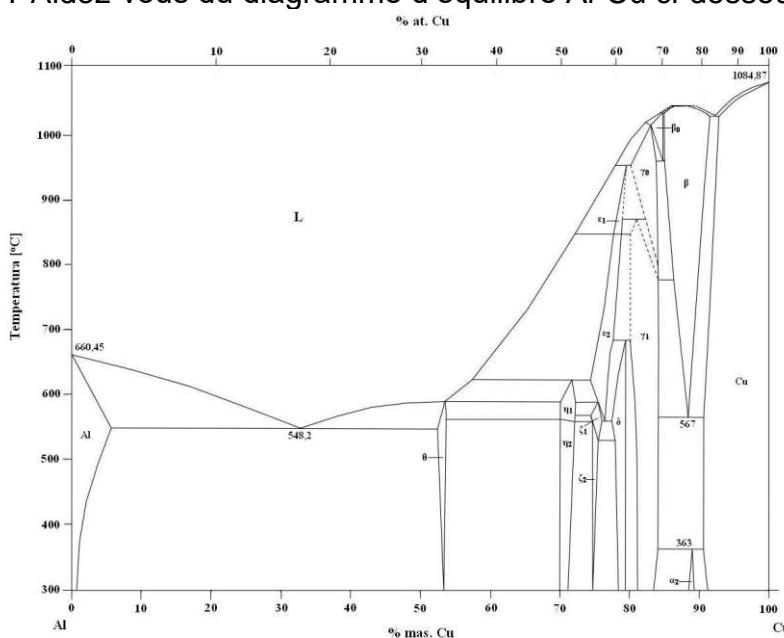
Comme évoqué dans le préambule, un autre alliage binaire, l'aluminium-cuivre, peut conduire à un durcissement par précipitation. Sur la figure suivante, sont reportées les variations de limite d'élasticité pour trois compositions en cuivre.



**Figure 4 : Variation de la limite d'élasticité pour plusieurs alliages Al-Cu et différentes températures de revenu (Gandin, Bréchet, Rappaz, Canova, & Ashby, 2002)**

1) Avant le revenu, et donc pour la solution solide sursaturée, il est clairement constaté une augmentation de la limite d'élasticité avec la teneur en cuivre, jusqu'à 175 MPa pour une pourcentage massique en cuivre de 4%.

Pourquoi, pour ces alliages Al-Cu, il n'est pas possible d'accroître la contribution de la solution solide, en augmentant encore plus la teneur en Cu, alors que cela est possible avec les alliages Al-Mg ? Aidez-vous du diagramme d'équilibre Al-Cu ci-dessous.



**Figure 5 : Diagramme de phases Al-Cu (voir également annexe 1)**

2) Pour ce qui concerne l'accroissement de limite d'élasticité lors du revenu, à des fins de comparaison, renseigner le tableau suivant.

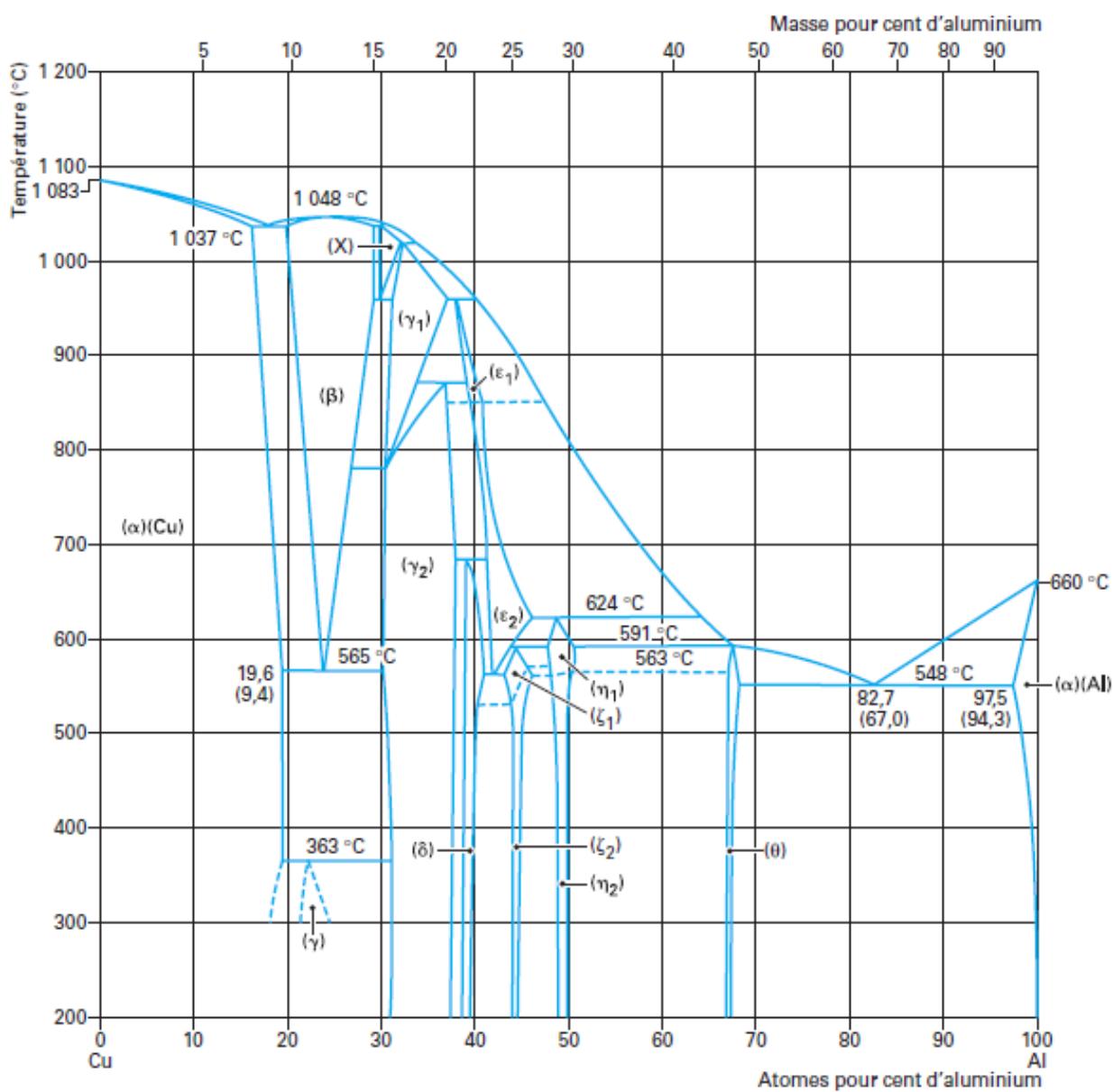
	Al-4%Cu massique (Al-1,75%Cu atomique)	Al-4%Mg massique (Al-4,34%Mg atomique)
Limite d'élasticité due à la friction de réseau et à la solution solide		
Accroissement maximale de la limite d'élasticité due à la précipitation lors d'un revenu à 200°C - 25 heures		

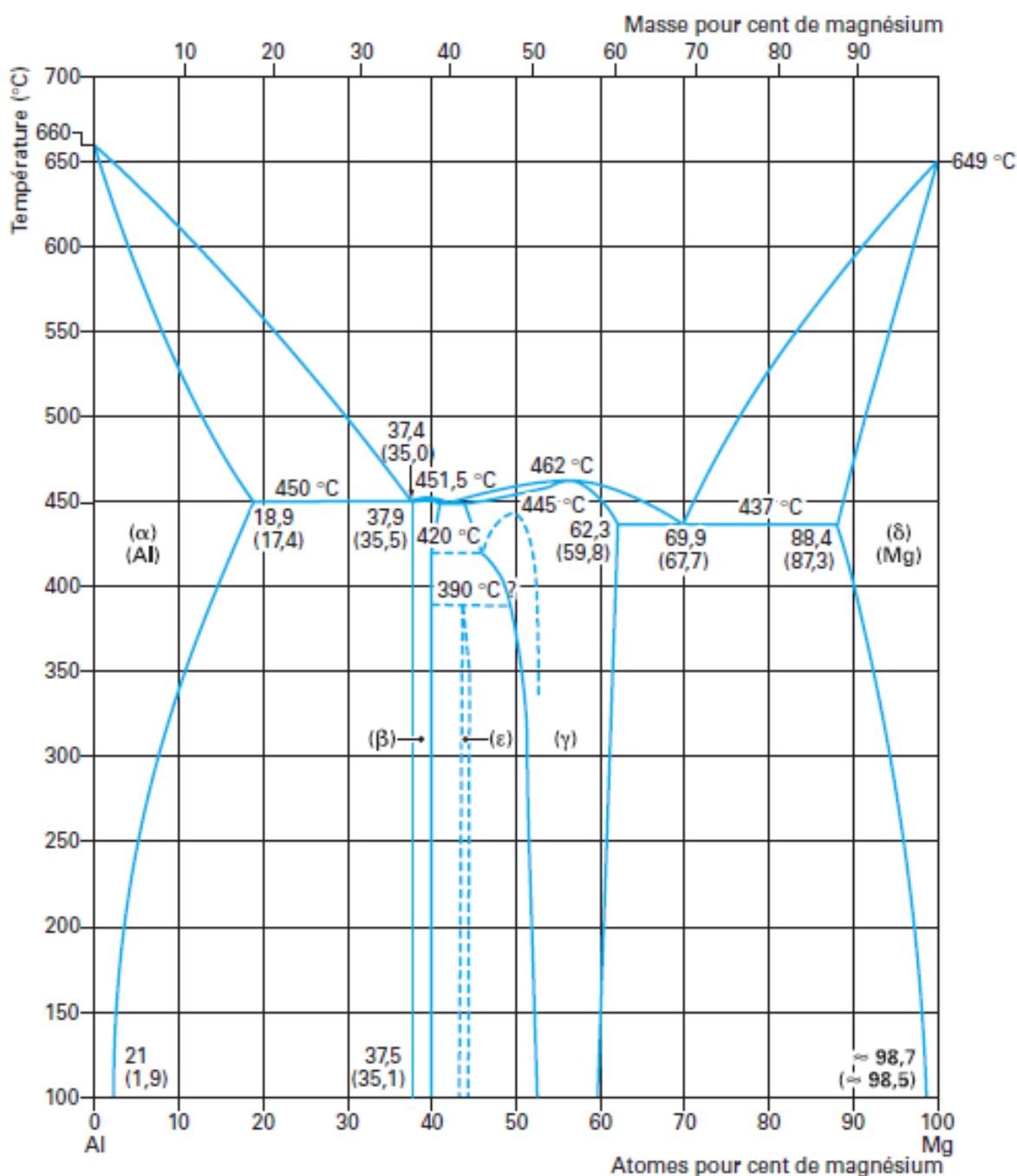
Commenter

## Références

- Dubost, B., & Sainfort, P. (1991). *Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium*. Techniques de l'ingénieur.
- Gandin, C.-A., Bréchet, Y., Rappaz, M., Canova, G., & Ashby, M. (2002). Modelling of solidification and heat treatment for the prediction of yield stress of cast alloys. *Acta Materialia*, 50, 901-927.
- Lyman, T. (1972). *Metals handbook : Atlas of microstructures of industrial alloys* (Vol. 7). (A. S. Metals, Éd.)
- Nebti, S., Hamana, D., & Cizeron, G. (1995). Calorimetric study of pre-precipitation and precipitation in Al-Mg. *Acta metall. mater.*, 43(9), 3583-3588.
- Yang, Y.-K., & Allen, T. (2013). Direct visualization of  $\beta$  phase causing intergranular forms of corrosion in Al–Mg alloys. *Materials characterization*, 80, 76-85.

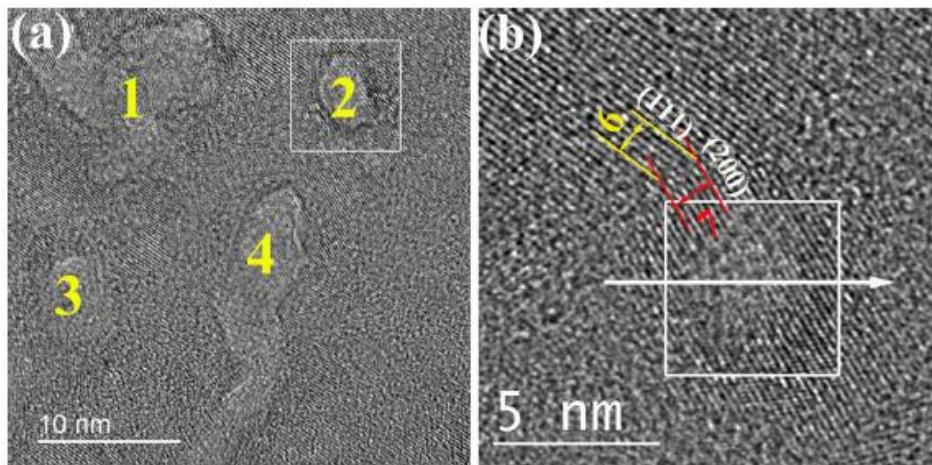
## Annexe 1





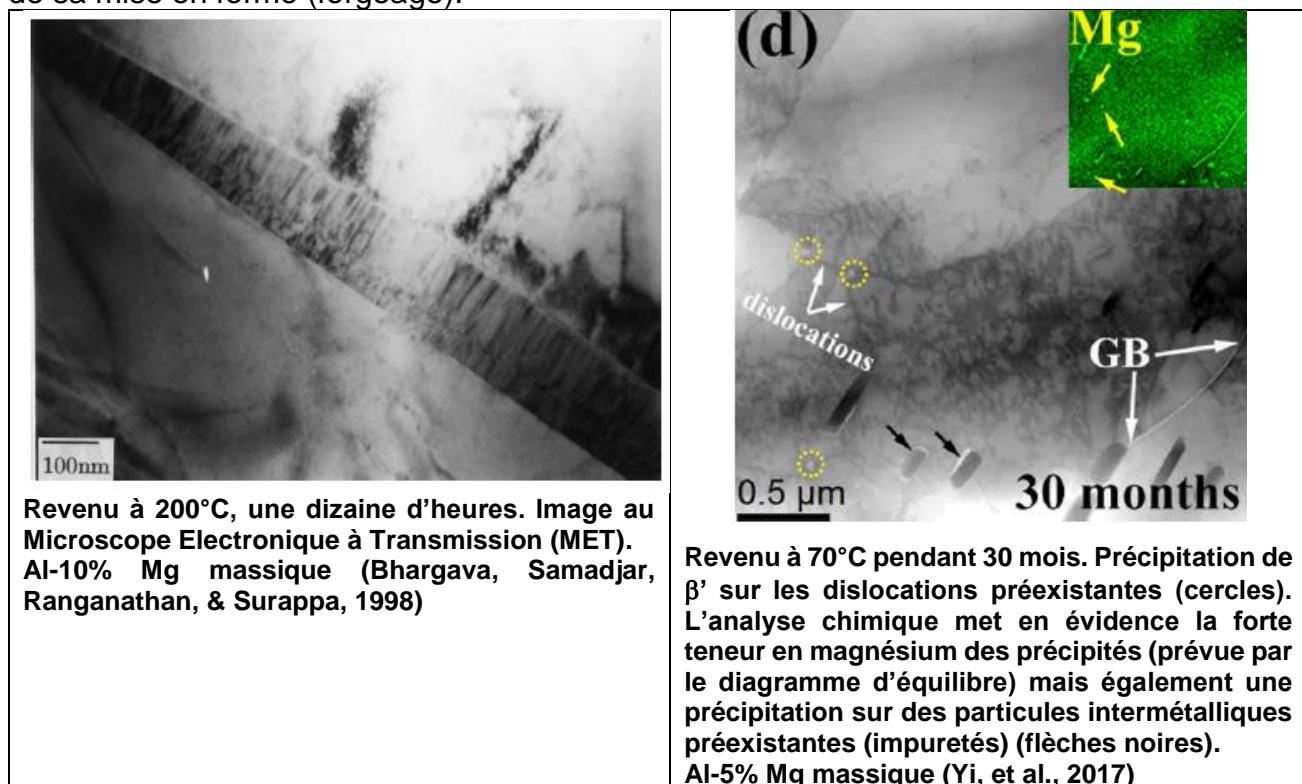
## Annexe 2

**Zones GP (Guinier-Preston)  $\text{Al}_3\text{Mg}$  (Cubique à Faces Centrées CFC)** : germes de précipités cohérents dans la matrice  $\alpha$ , se présentant sous forme de zones plus ou moins aplatis mesurant quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres de longueur

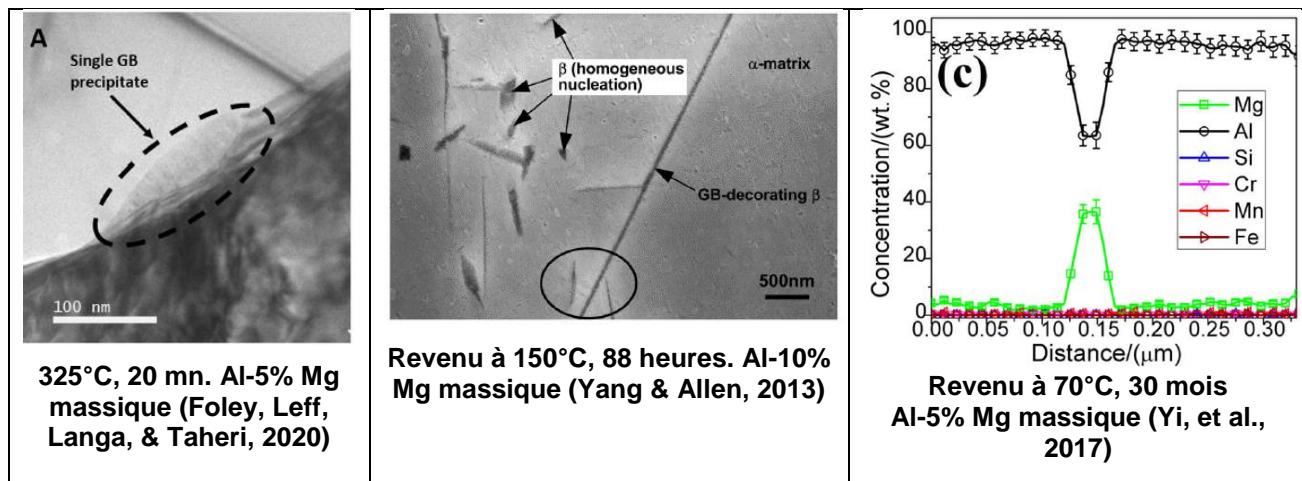


(a) Précipités intragranulaires et (b) agrandissement de la zone GP (précipité 2).  
Revenu 70°C-30 mois. Al-5% Mg massique (Yi, et al., 2017)

**Phase  $\beta'$   $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  (hexagonale)** : précipités semi-cohérents se présentant sous forme de plaquettes ayant une épaisseur de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres et un diamètre de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Ils se forment sur les défauts du réseau cristallin, notamment les dislocations. Ils peuvent être favorisés, par exemple, si le matériau a subi préalablement à l'homogénéisation-trempe-revenu, une déformation lors de sa mise en forme (forgeage).



**Phase  $\beta$   $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  (CFC)** : précipités incohérents avec la matrice, de forme généralement lenticulaire ayant des dimensions de l'ordre de quelques dizaines de microns (longs temps de revenu). Si les précipités au joint de grains forment un liseré continu, l'alliage devient très sensible à la corrosion intergranulaire. La précipitation  $\beta$  a également lieu à l'intérieur du grain. Au joint de grain, l'analyse chimique réalisée indique que le précipité contient environ 38 pourcents en masse de magnésium (voir diagramme d'équilibre).



## Petite Classe 7

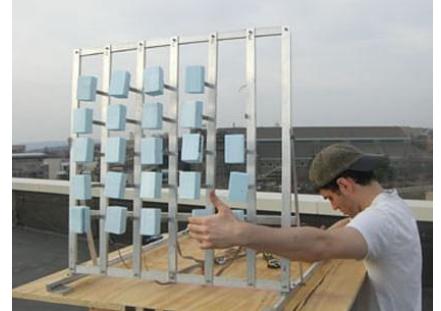
### DALLE PIETONNE PIEZOELECTRIQUE POUR LE HARVESTING

A.BURR, K. INAL

La piézoélectricité, propriété qui permet de produire de l'électricité à partir de sollicitations mécaniques, découverte dans les années 1880 par les frères Pierre et Jacques Curie, fait l'objet de nombreuses innovations, dans le contexte actuel de transition énergétique.

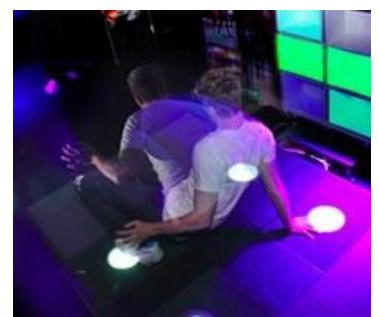
#### Revue de presse

- « Les éoliennes exploitent aujourd'hui avec efficacité l'énergie du vent. Mais celles-ci sont plus efficaces et rentables dans les zones très exposées au vent et génèrent souvent des nuisances sonores. La piézoélectricité permet d'exploiter le vent autrement : en utilisant les vibrations. [www.piezoelectrique.com/vibro-electricite-quand-les-vibrations-du-vent-generent-de-l-electricite](http://www.piezoelectrique.com/vibro-electricite-quand-les-vibrations-du-vent-generent-de-l-electricite) Francis Moon, professeur de l'université de Cornell, a conçu avec ses étudiants un nouveau type de générateur électrique appelé "vibro-wind" qui utilise les vibrations induites par le vent pour générer de l'électricité à faible coût et sans faire de bruit. L'avantage, c'est que ce système prend beaucoup moins de place qu'une éolienne, coûte beaucoup moins cher à produire, ne fait pas de bruit et peut être installé dans de nombreux endroits. Dans les zones peu ventées comme les zones urbaines, le vibro-vent pourrait s'avérer plus rentable que les éoliennes. De quoi récupérer l'énergie du vent même en ville. Une nouvelle source d'énergie renouvelable sur laquelle il faudra compter à l'avenir... »



- « Pavegen, ces dalles qui produisent de l'électricité grâce à vos pas ! La start-up britannique fabrique des pavés connectés qui produisent de l'énergie grâce à la pression des pas exercée par les piétons et récupèrent les données. Une solution innovante pour les lieux à fort trafic comme les gares, les aéroports ou les rues commerçantes.

Les pavés mesurent 9 centimètres d'épaisseur et 43 centimètres de longueur et sont fabriqués à partir de matériaux recyclés comme des pneus de camion. D'autres dispositifs permettent déjà de récupérer l'énergie. En 2016, la première route solaire de France a ainsi été installée dans l'Orne par l'entreprise Colas. Mais cette technologie est peu adaptée aux centres-villes, où les rues sont souvent à l'ombre des grands immeubles. Les pavés développés par Pavegen sont utilisables aussi bien en intérieur qu'à l'extérieur et sont extrêmement résistants aux dégradations et aux intempéries ». [www.futura-sciences.com/tech/actualites/technologie-pavegen-produit-electricite-chacun-vos-pas-63447](http://www.futura-sciences.com/tech/actualites/technologie-pavegen-produit-electricite-chacun-vos-pas-63447)



- « La start-up italienne Veranu, basée en Sardaigne, a eu la formidable idée de développer un carrelage permettant de produire de l'électricité lorsque l'on marche dessus. A l'heure où la tendance est plutôt d'optimiser le moindre de nos mouvements, cette innovation pourrait changer nos habitudes et nous inciter à nous dépenser pour produire de l'électricité (Smart Energy Floor) ». [www.quelleenergie.fr/magazine/electricite/le-carrelage-qui-produit-de-lelectricite-48214](http://www.quelleenergie.fr/magazine/electricite/le-carrelage-qui-produit-de-lelectricite-48214)

Comment optimiser cette voie, afin que se généralisent à grande échelle toutes ces innovations ?

**Objectif de la petite classe :** analyser l'aspect « Matériaux ». Il s'agira de « concevoir » un dispositif incluant un cristal piézoélectrique optimisant le couplage mécanique et électrique. L'importance de l'anisotropie de comportement sera mise en évidence à travers le choix des matériaux (constantes d'élasticité et coefficients piézoélectriques) et l'impact de leur orientation cristallographique vis-à-vis de la sollicitation mécanique. Dans la petite classe, seul le formalisme de la symétrie cristalline cubique sera développé car les lois constitutives couplées se simplifient grandement.

## I- DISPOSITIF ENVISAGE

Le cœur du dispositif envisagé pour récupérer de l'énergie à travers l'application d'une sollicitation mécanique est composé d'un monocristal de dimensions 10 mm x 10 mm et d'épaisseur 1 micron.

### Dispositif A : déformation de cisaillement

Le cristal est collé entre deux lames métalliques. Il peut être sollicité par le mouvement vertical de la lame mobile (celle du haut). En appuyant sur celle-ci (action de marcher sur le dispositif), le cristal subit donc une déformation de cisaillement.

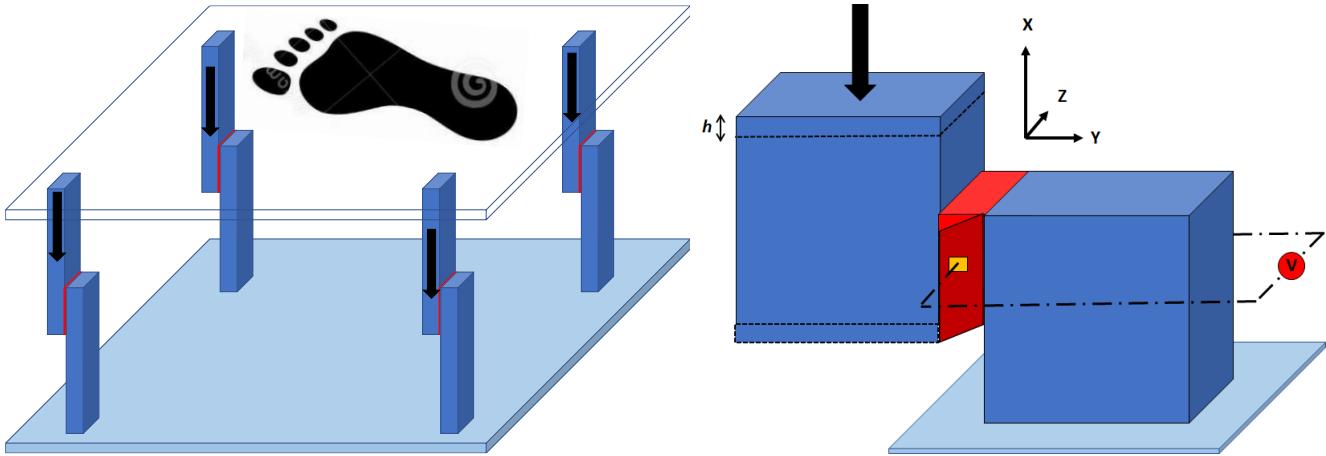


Figure 1 : dispositif A dit de cisaillement

### Dispositif B : déformation de compression

Le cristal piézoélectrique est collé entre deux blocks métalliques. Il est sollicité par le mouvement vertical de la lame mobile (celle du haut), par l'action de marcher. Le cristal subit donc une déformation et une contrainte, toutes deux au caractère uniaxial particulier (voir conditions aux limites, plus loin).

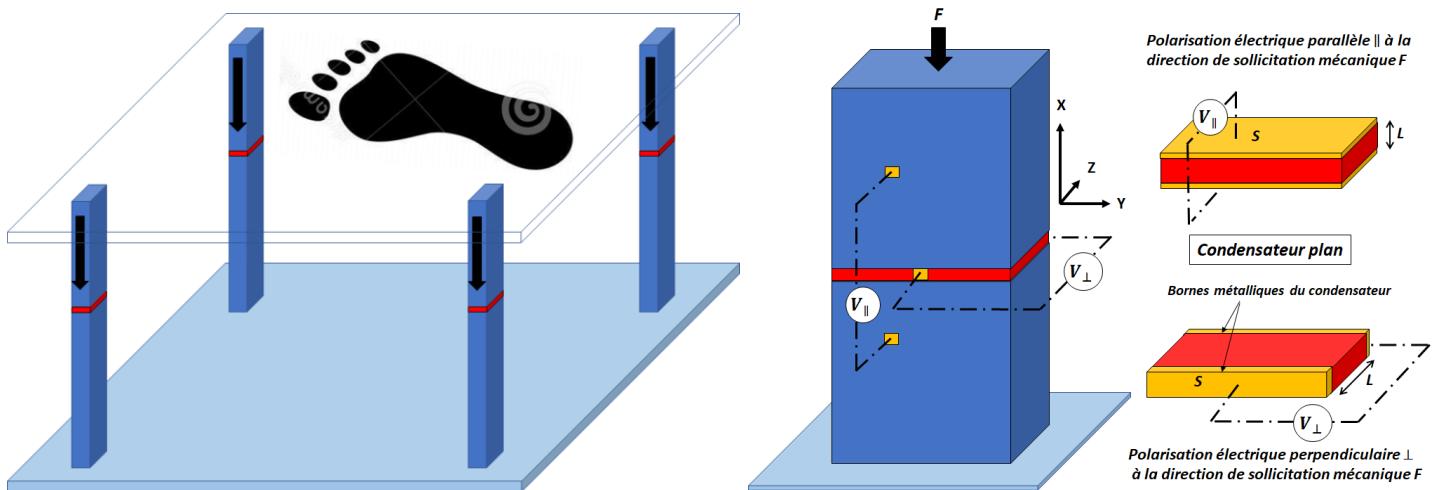


Figure 2 : dispositif B dit de compression, activation de la polarisation électrique (mode || ou ⊥ à la sollicitation)

L'assemblage constitué du cristal piézoélectrique (diélectrique) placé entre deux armatures métalliques (conductrices) est un condensateur plan dont la capacité dépend de sa surface  $S$ , de la distance entre les deux armatures  $L$ , et sa constante diélectrique  $\kappa$ . Lors de sa polarisation selon une tension  $V$ , le condensateur se charge et l'énergie électrique emmagasinée est égale au travail fourni par le champ électrique pour accumuler les charges à ses bornes est :

$$Energie = \frac{1}{2} \cdot \Delta C \cdot V^2$$

## II- ORIENTATION DU CRISTAL PIEZOELECTRIQUE DANS LE REPÈRE DU DISPOSITIF

Le repère du cristal ([100],[010],[001]) est noté (1,2,3), et celui du dispositif, (x,y,z). Afin d'analyser le caractère anisotrope marqué du comportement piézoélectrique, plusieurs cas seront étudiés :

- un cristal dont les axes se confondent avec le repère de la sollicitation mécanique (Piezo\_100),
- un cristal ayant la direction [110] alignée suivant l'axe x du dispositif (Piezo\_110),
- un cristal ayant la direction [001] alignée suivant l'axe x du dispositif (Piezo\_001),

Suivant qu'il soit orienté [100], [110] selon l'axe x, le cristal piézoélectrique possède un module d'Young très différent suivant cet axe (voir question sur anisotropie élastique, cas du système cubique). De même, les coefficients piézoélectriques sont également différents suivant les directions cristallines.

**Ces deux orientations seront donc exploitées dans la conception de la dalle : Piezo\_100 et Piezo\_110 dans le cas d'un cristal du système cubique ainsi que Piezo\_100 et Piezo\_001 pour des cristaux des systèmes hexagonal et quadratique.**

a) Pour le dispositif B, configuration Piezo\_110, dessiner (à l'aide des repères donnés) le cristal (assimilé à un cube), en perspective. Les arêtes du cube seront en trait plein au dessus du plan (yz) et en tiret au dessous du plan (yz) (en tiret également, ce qui est derrière). Il faut aligner [001] du cristal avec l'axe z du dispositif.

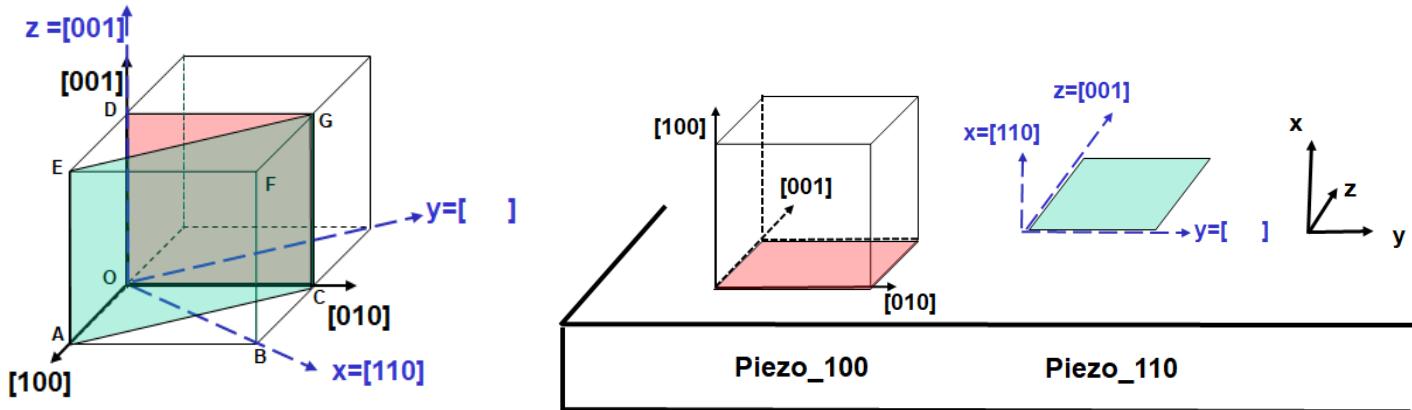


Figure 3 : Orientation du cristal dans le répère du dispositif (x,y,z)

Déterminer la direction **y**. Elle sera utile pour déduire la matrice de passage entre les deux repères.

b) Remplissez la matrice de passage de passage  $A_{mn}$  du repère du cristal ([100],[010],[001]) qui sera noté (1,2,3), au repère (x,y,z) avec  $x=[110]$ ,  $y=[\bar{1}10]$  et  $z=[001]$ .

$A_{mn}$	$x=[110]$	$y=$	$z=[001]$
1=[100]	$1/\sqrt{2}$		
2=[010]			
3=[001]			

Cette matrice sera utilisée pour activer le cristal piézoélectrique du système cubique.

c) Pour les cristaux des systèmes hexagonal et quadratique, ci-dessous, la matrice de passage de passage  $A_{mn}$  du repère du cristal ([100],[010],[001]) au repère (x,y,z) avec  $x=[001]$ ,  $y=[100]$  et  $z=[010]$ .

$A_{mn}$	$x=[001]$	$y=[100]$	$z=[010]$
1=[100]	0	1	0
2=[010]	0	0	1
3=[001]	1	0	0

Cette matrice sera utilisée pour activer le cristal piézoélectrique des systèmes hexagonal et quadratique, sans que cela soit développé au cours de la PC. Le détail est donné en annexe.

### III- ANISOTROPIE ELASTIQUE

La loi de Hooke du cristal de symétrie cubique relie les contraintes et les déformations en considérant soit le tenseur de rigidité élastique  $C_{ijkl}$  ou tenseur de souplesse  $S_{ijkl}$  :  $\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}$  ou  $\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl}$

Du fait des symétries, il est commode d'adopter la notation de Voigt qui « transforme » une matrice 3x3 en un vecteur 1x6, et donc la matrice 3x3x3x3 en une matrice 6x6 :

$$11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 23 \text{ et } 32 \rightarrow 4, 13 \text{ et } 31 \rightarrow 5, 12 \text{ et } 21 \rightarrow 6$$

La loi de Hooke s'écrit alors :  $\sigma_I = C_{IJ}\varepsilon_J$  ou  $\varepsilon_I = S_{IJ}\sigma_J$ , avec  $C_{IJ} = C_{JI}$

Les constantes de rigidité, ou plutôt de souplesse (pour cet exercice) du cristal de symétrie cubique,  $S_{11}$ ,  $S_{12}$  et  $S_{44}$ , sont données dans le tenseur suivant, exprimé dans le repère du cristal :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \text{ ou } \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix} \quad \begin{aligned} \varepsilon_1 &= S_{11}\sigma_1 + S_{12}\sigma_2 + S_{12}\sigma_3 \\ \varepsilon_2 &= S_{12}\sigma_1 + S_{11}\sigma_2 + S_{12}\sigma_3 \\ \varepsilon_3 &= S_{12}\sigma_1 + S_{12}\sigma_2 + S_{11}\sigma_3 \\ \gamma_4 &= 2.\varepsilon_4 = S_{44}.\sigma_4 \\ \gamma_5 &= 2.\varepsilon_5 = S_{44}.\sigma_5 \\ \gamma_6 &= 2.\varepsilon_6 = S_{44}.\sigma_6 \end{aligned}$$

A l'aide de changements de repères, l'expression du module de Young en fonction de la direction [uvw] est déduite dans le système cubique<sup>1</sup> :

$$\frac{1}{E_{[uvw]}} = S_{11} + (2.S_{12} - 2.S_{11} + S_{44}) \cdot \frac{(v^2w^2 + u^2w^2 + u^2v^2)}{(u^2 + v^2 + w^2)^2}$$

1) Donner les valeurs extrêmes

2) Exprimer le rapport  $A = E_{[111]} / E_{[100]}$  en fonction de  $S_{11}$ ,  $S_{12}$  et  $S_{44}$

3) Compléter et commenter le tableau suivant

Matériau	Structure cristalline	$S_{11}$ ( $10^{-3}$ GPa $^{-1}$ )	$S_{12}$ ( $10^{-3}$ GPa $^{-1}$ )	$S_{44}$ ( $10^{-3}$ GPa $^{-1}$ )	$E_{[100]}$ (GPa)	$E_{[110]}$ (GPa)	$E_{[111]}$ (GPa)	$E_{[111]}/E_{[100]}$
W	CC	2,45	-0,69	6,22				
Cu	CFC	15,25	-6,39	13,23				
Fe	CC	7,56	-2,78	8,59				
Al	CFC	15,82	-5,73	35,34				
Cr	CC	3,10	-0,46	10,10				
Nb	CC	6,5	-2,23	35,44				

<sup>1</sup> Pour le système hexagonal, l'expression est :  $1/E_{[uvw]} = (1 - \gamma^2)S_{11} + \gamma^4S_{33} + \gamma^2(1 - \gamma^2)(2.S_{13} + S_{44})$   
avec  $\gamma = w/\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$  (w correspondant à l'axe de l'hexagone),  $1/E_{[100]} = S_{11}$  et  $1/E_{[001]} = S_{33}$

#### IV- PIEZOELECTRICITE

##### 1) Lois constitutives du couplage mécanique-électrique

Les deux effets (direct et indirect) piézoélectriques sont décrits par un couple d'équations (I) et (II) constitutives reliant les grandeurs mécaniques  $\sigma$  (le tenseur de contrainte),  $\varepsilon$  (le tenseur des déformations),  $C$  (le tenseur de rigidité), aux grandeurs électriques  $E$  (le champ électrique),  $D$  (le champ déplacement électrique ou induction électrique),  $e$  (tenseur piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la déformation et le déplacement des charges électriques) et  $\kappa$  (tenseur des permittivités ou constantes diélectriques).

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} - e_{kij} \cdot E_k \quad (\text{I})$$

avec  $e_{kij}$ , les constantes piézoélectriques de contraintes et  $E_k$ , le champ électrique.  $e_{kij}$  sont les composantes d'un tenseur de rang 3 qui ne compte que 18 composantes indépendantes. En notation Voigt,  $e_{kj} = e_{kij}$  ( $ij \rightarrow J$ ).

$$D_i = e_{ikl} \cdot \varepsilon_{kl} + \kappa_{ik}^{\varepsilon} \cdot E_k \quad (\text{II})$$

avec  $D_i$ , le déplacement électrique (ou induction) et  $\kappa_{ik}^{\varepsilon}$ , les constantes diélectriques (tenseur d'ordre 3).

**2) Pour la symétrie cristalline cubique**, alors que l'élasticité du monocristal est décrite par trois coefficients indépendants, le caractère piézoélectrique résulte d'un seul coefficient  $e_{kl}$  et d'un seul coefficient  $\kappa_{ik}^{\varepsilon}$ . Ci-dessous, les grandeurs exprimées dans le repère du cristal (repère noté (1,2,3)).

$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}$	3 coefficients indépendants : $C_{11} = C_{22} = C_{33}$ $C_{12} = C_{13} = C_{23}$ $C_{44} = C_{55} = C_{66}$
$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \kappa_{11}^{\varepsilon} & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{11}^{\varepsilon} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{11}^{\varepsilon} \end{pmatrix}$
1 coefficient indépendant $e_{14} = e_{25} = e_{36}$	1 coefficient indépendant $\kappa_{11}^{\varepsilon} = \kappa_{22}^{\varepsilon} = \kappa_{33}^{\varepsilon}$

Développer les équations de couplage pour le système cubique. Plusieurs équations sont explicitées ci-dessous, compléter les trois manquantes :

$$\sigma_{11}^{(1,2,3)} = C_{11kl} \cdot \varepsilon_{kl}^{(1,2,3)} - e_{k11} \cdot E_k^{(1,2,3)} = C_{1J} \varepsilon_J - e_{k1} \cdot E_k = (C_{11} \varepsilon_1 + C_{12} \varepsilon_2 + C_{12} \varepsilon_3) - (e_{11} \cdot E_1 + e_{21} \cdot E_2 + e_{31} \cdot E_3) = (C_{11} \varepsilon_1 + C_{12} \varepsilon_2 + C_{12} \varepsilon_3) \quad (1)$$

$$\sigma_{22}^{(1,2,3)} = \quad \quad \quad (2)$$

$$\sigma_{33}^{(1,2,3)} = C_{33kl} \cdot \varepsilon_{kl}^{(1,2,3)} - e_{k33} \cdot E_k^{(1,2,3)} = C_{3J} \varepsilon_J - e_{k3} \cdot E_k = (C_{31} \varepsilon_1 + C_{32} \varepsilon_2 + C_{33} \varepsilon_3) - (e_{13} \cdot E_1 + e_{23} \cdot E_2 + e_{33} \cdot E_3) = (C_{12} \varepsilon_1 + C_{12} \varepsilon_2 + C_{11} \varepsilon_3) \quad (3)$$

$$\sigma_{23}^{(1,2,3)} = C_{23kl} \cdot \varepsilon_{kl}^{(1,2,3)} - e_{k23} \cdot E_k^{(1,2,3)} = C_{4J} \varepsilon_J - e_{k4} \cdot E_k = C_{44} \gamma_4 - (e_{14} \cdot E_1 + e_{24} \cdot E_2 + e_{34} \cdot E_3) = C_{44} \gamma_4 - e_{14} \cdot E_1 \quad (4)$$

$$\sigma_{13}^{(1,2,3)} = C_{13kl} \cdot \varepsilon_{kl}^{(1,2,3)} - e_{k13} \cdot E_k^{(1,2,3)} = C_{5J} \varepsilon_J - e_{k5} \cdot E_k = C_{44} \gamma_5 - (e_{15} \cdot E_1 + e_{25} \cdot E_2 + e_{35} \cdot E_3) = C_{44} \gamma_5 - e_{14} \cdot E_2 \quad (5)$$

$$\sigma_{12}^{(1,2,3)} = \quad \quad \quad (6)$$

$$D_1 = e_{1jk} \cdot \varepsilon_{kj} + \kappa_{1k}^{\varepsilon} \cdot E_k = e_{1J} \cdot \varepsilon_J + \kappa_{1k}^{\varepsilon} \cdot E_k = e_{14} \cdot \gamma_4 + \kappa_{11}^{\varepsilon} \cdot E_1 \quad (7)$$

$$D_2 = e_{2jk} \cdot \varepsilon_{kj} + \kappa_{2k}^{\varepsilon} \cdot E_k = e_{2J} \cdot \varepsilon_J + \kappa_{2k}^{\varepsilon} \cdot E_k = e_{14} \cdot \gamma_5 + \kappa_{11}^{\varepsilon} \cdot E_2 \quad (8)$$

$$\mathbf{D}_3 = \quad (9)$$

$$(\kappa_{22}^{\varepsilon} = \kappa_{11}^{\varepsilon})$$

$$(\kappa_{33}^{\varepsilon} = \kappa_{11}^{\varepsilon})$$

Ces équations générales allient donc les constantes d'élasticité ainsi que les coefficients piézoélectriques, pour relier contraintes, déformations, champ électrique. 9 équations pour beaucoup trop d'inconnues. Il y a donc une étape, dite de réduction des conditions aux limites (bien plus facilitée dans les films minces, micro-systèmes, micro-sources d'énergie).

### 3) Conditions mécaniques « humaines » de la sollicitation de la dalle (conditions aux limites)

Aussi, nous choisissons pour la suite de la PC, le dispositif B (cristal de faible épaisseur par rapport aux blocks métalliques agissant sur lui). Une personne de 70 kg et un déplacement vertical de la dalle (avec un système de blocage pour protéger le cristal d'une surcharge), tels sont les paramètres macroscopiques « humains » appliqués à notre dispositif B.

A l'échelle locale, dans le repère (x,y,z), seule, la composante  $\varepsilon_{xx}^{(x,y,z)}$  (qui sera notée  $\varepsilon_{xx}$ ) est non nulle. Il s'agit en fait d'une compression « confinée » (de part la faible épaisseur du cristal piézoélectrique par rapport à la surface d'appui), rendant les déformations  $\varepsilon_{yy}^{(x,y,z)}$  et  $\varepsilon_{zz}^{(x,y,z)}$  nulles). Egalelement, seule,  $\sigma_{xx}^{(x,y,z)}$  est imposée,  $\sigma_{yy}^{(x,y,z)}$  et  $\sigma_{zz}^{(x,y,z)}$  s'ajustent, et les autres composantes (cisaillements  $\sigma_{xy}^{(x,y,z)}$ ,  $\sigma_{xz}^{(x,y,z)}$  et  $\sigma_{yz}^{(x,y,z)}$ ) sont libérées (nulles).

Le déplacement vertical de la dalle impose  $\varepsilon_{xx}$  et le poids de la personne impose  $\sigma_{xx}$ .

$$\varepsilon_{ij}^{(x,y,z)} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \sigma_{ij}^{(x,y,z)} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

### 4) Cristal du système cubique en configuration Piezo\_100

Ces sollicitations mécaniques sont maintenant appliquées suivant la direction [100] car le cristal piézoélectrique a été élaboré puis assemblé dans la configuration Piezo\_100 (voir Figure IIa). Les deux repères sont confondus :

$$\varepsilon_{ij}^{(1,2,3)} = \varepsilon_{ij}^{(x,y,z)} \quad \text{et} \quad \sigma_{ij}^{(1,2,3)} = \sigma_{ij}^{(x,y,z)}$$

Au système d'équations précédent, appliquer ces conditions aux limites et conclure sur l'effet piézoélectrique lorsque le cristal est orienté [100]. Plusieurs équations sont explicitées ci-dessous, **compléter celles manquantes.**

a) Pour les équations (1), (2) et (3)

$$\sigma_{11}^{(1,2,3)} = (C_{11}\varepsilon_1 + C_{12}\varepsilon_2 + C_{13}\varepsilon_3) = C_{11}\varepsilon_{xx} = \sigma_{xx} \quad (1)$$

$$\sigma_{22}^{(1,2,3)} = \quad (2)$$

$$\sigma_{33}^{(1,2,3)} = (C_{12}\varepsilon_1 + C_{22}\varepsilon_2 + C_{13}\varepsilon_3) = C_{12}\varepsilon_{xx} = \sigma_{zz} \quad (3)$$

b) Sachant que les composantes de cisaillement du tenseur des contraintes données par les équations (4), (5) et (6) sont nulles, que pouvez-vous conclure sur les trois composantes du champ électrique ?

c) Que peut-on conclure sur les trois composantes du déplacement électrique ?

d) Conclure sur l'effet piézoelectrique

## 5) Cristal en configuration Piezo\_110

La sollicitation mécanique est maintenant appliquée suivant la direction [110] au lieu de [100]. Un changement de repère s'impose donc de telle façon à réécrire les conditions aux limites, non pas dans le repère du dispositif mais dans celui du cristal. Cela autorisera, une fois le changement de repère effectué, à utiliser le formalisme déjà développé (dans le repère du cristal).

La matrice de passage déduite auparavant (question IIb) est rappelée :

$A_{mn}$	x=[110]	y=[\bar{1}10]	z=[001]
1=[100]	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0
2=[010]	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0
3=[001]	0	0	1

$$\varphi_{ij}^{(1,2,3)} = A_{ip} \cdot A_{jq} \cdot \varphi_{pq}^{(x,y,z)}$$

a) Déterminer les composantes du tenseur déformations dans le repère du cristal. Sachant que, seul, le terme  $\varepsilon_{11}^{(x,y,z)}$  est non nul pour nos conditions aux limites (dans le repère du dispositif), le changement de repère se simplifie considérablement puisque la sommation ne se fait que pour p=q=1. Les composantes de tenseur de contraintes dans le repère du cristal sont données ci-dessous.

$\varepsilon_{11}^{(1,2,3)} = A_{11} \cdot A_{11} \cdot \varepsilon_{11}^{(x,y,z)} = \frac{1}{2} \varepsilon_{xx}$	$\varepsilon_{ij}^{(x,y,z)} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ donne $\varepsilon_{ij}^{(1,2,3)} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \varepsilon_{xx} & & \\ & & \\ & & \end{pmatrix}$
$\varepsilon_{22}^{(1,2,3)} = A_{21} \cdot A_{21} \cdot \varepsilon_{11}^{(x,y,z)} =$	$\sigma_{ij}^{(x,y,z)} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$ donne $\sigma_{ij}^{(1,2,3)} =$
$\varepsilon_{33}^{(1,2,3)} = A_{31} \cdot A_{31} \cdot \varepsilon_{11}^{(x,y,z)} =$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) & \frac{1}{2}(\sigma_{xx} - \sigma_{yy}) & 0 \\ \frac{1}{2}(\sigma_{xx} - \sigma_{yy}) & \frac{1}{2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$
$\varepsilon_{32}^{(1,2,3)} = A_{31} \cdot A_{21} \cdot \varepsilon_{11}^{(x,y,z)} =$	
$\varepsilon_{31}^{(1,2,3)} = A_{31} \cdot A_{11} \cdot \varepsilon_{11}^{(x,y,z)} =$	
$\varepsilon_{12}^{(1,2,3)} = A_{11} \cdot A_{21} \cdot \varepsilon_{11}^{(x,y,z)} =$	

b) Au système d'équations de couplage mécanique-électrique, appliquer ces conditions aux limites et conclure sur l'effet piézoelectrique lorsque le cristal est orienté [110]. Plusieurs équations sont explicitées ci-dessous, **compléter les celles manquantes.**

- Pour les équations (1), (2) et (3)

$$\sigma_{11}^{(1,2,3)} = (C_{11}\varepsilon_1 + C_{12}\varepsilon_2 + C_{12}\varepsilon_3) = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12})\varepsilon_{xx} = \frac{1}{2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \quad (1)$$

$$\sigma_{22}^{(1,2,3)} = \text{(2)}$$
$$\sigma_{33}^{(1,2,3)} = (C_{12}\varepsilon_1 + C_{12}\varepsilon_2 + C_{11}\varepsilon_3) = C_{12}\varepsilon_{xx} = \sigma_{zz} \quad (3)$$

En déduire l'expression de  $\sigma_{yy}$

- Sachant que les composantes de cisaillement du tenseur des contraintes données par les équations (4) et (5) sont nulles, que pouvez-vous conclure sur les composantes du champ électrique ?

- A l'aide de l'équation (6), déterminer la composante non nulle du champ électrique

- Que peut-on conclure sur les trois composantes du déplacement électrique ? Déterminer la composante non nulle du déplacement électrique

- La direction de polarisation déduite correspond à quel mode d'activation, mode parallèle ou perpendiculaire ?

c) Conclure sur l'effet piézoelectrique

## V- Choix des matériaux

Pour la suite de la PC, plusieurs matériaux (voir Tableau 1) seront comparés vis-à-vis des mêmes conditions de sollicitation. Deux autres systèmes, à savoir hexagonal et quadratique sont étudiés sans que les équations ne soient développées ici, elles sont toutefois données en annexe.

Matériaux	Système	Classe	Constantes d'élasticité - Rigidités (en $10^{10}$ N/m $^2$ )								Masse volumique (en g/cm $^3$ )
			C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>33</sub>	C <sub>44</sub>	C <sub>66</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>14</sub>	
Arsénure de gallium	Cubique	$\bar{4}3m$	11,88	5,38			5,94				5,3
Oxyde de bismuth et de titane BTO	Cubique	23	11,2	2,6			2,5				7,1
Oxyde de zinc	Hexagonal	6mm	20,97	12,11	10,51	21,09	4,25				5,7
PZT-4		Iso. transv.	13,9	7,8	7,4	11,5	2,56				7,5
Titanate de Baryum BaTiO <sub>3</sub>	Quadratique	4mm	22,2	10,8	11,1	15,1	6,1	13,4			6,0
Titanate de plomb PbTiO <sub>3</sub>	Quadratique	4mm	23,5	10,1	9,9	10,5	6,5	10,4			7,5

Matériaux	Classe	Coefficients piézoélectriques (en C/m $^2$ )				Permittivités (en $10^{-11}$ F/m)	
Système cubique		$e_{14}$				$K^e$	
Arsénure de gallium AsGa	$\bar{4}3m$	-0,16				9,73	
Oxyde BTO Bi <sub>12</sub> TiO <sub>20</sub>	23	0,99				42,4	
Système hexagonal			$e_{15}$	$e_{31}$	$e_{33}$	$K_{11}^e$	$K_{33}^e$
Oxyde de zinc ZnO	6mm		-0,59	-0,61	1,14	7,38	7,83
Céramique PZT-4	Iso. transv.		12,7	-5,2	15,1	650	560
Système quadratique		$e_{14}$	$e_{15}$	$e_{31}$	$e_{33}$	$K_{11}^e$	$K_{33}^e$
Titanate de plomb PbTiO <sub>3</sub>	4mm		4,8	-0,7	4,1	102	34
Titanate de Baryum BaTiO <sub>3</sub>	4mm		34,4	-1,03	6,18	1948	50

Tableau 1 : Constantes d'élasticité, piézoélectriques et diélectriques à 25°C, (Blakemore, 1982) (Dieulesaint & Royer, 2001) (Kalinichev & Bass, 1997) (Shen, et al., 2014) (Zgonik, et al., 1994)

Les mêmes conditions aux limites sont appliquées à des monocristaux piézoélectriques de systèmes cristallins hexagonal (classe 6mm) et quadratique (classe 4mm). L'ensemble des développements (voir annexe) conduit aux relations suivantes, en considérant à chaque fois deux configurations, Piezo\_100 et Piezo\_001 (axe c de l'hexagonal ou du quadratique) :

### Cubique, Piezo\_110

$$E_3 = \frac{\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})\varepsilon_{xx} - \sigma_{xx}}{e_{14}} \quad \text{et} \quad D_3 = e_{14} \cdot \varepsilon_{xx} - K_{11}^e \cdot E_3$$

### Hexagonal 6mm, Piezo\_100

$$E_3 = \frac{C_{11} \cdot \varepsilon_{xx} - \sigma_{xx}}{e_{31}} \quad \text{et} \quad D_3 = e_{31} \cdot \varepsilon_{xx} + K_{33}^e \cdot \frac{C_{11} \cdot \varepsilon_{xx} - \sigma_{xx}}{e_{31}} \quad \text{Activation en mode perpendiculaire}$$

### Hexagonal 6mm, Piezo\_001

$$E_3 = \frac{C_{33} \cdot \varepsilon_{xx} - \sigma_{xx}}{e_{33}} \quad \text{et} \quad D_3 = e_{33} \cdot \varepsilon_{xx} + K_{33}^e \cdot \frac{C_{33} \cdot \varepsilon_{xx} - \sigma_{xx}}{e_{33}} \quad \text{Activation en mode parallèle}$$

### Quadratique 4mm, Piezo\_100

$$E_3 = \frac{C_{11} \cdot \varepsilon_{xx} - \sigma_{xx}}{e_{31}} \quad \text{et} \quad D_3 = e_{31} \cdot \varepsilon_{xx} + \kappa_{33}^{\varepsilon} \cdot \frac{C_{11} \cdot \varepsilon_{xx} - \sigma_{xx}}{e_{31}} \quad \text{Activation en mode perpendiculaire}$$

### Quadratique 4mm, Piezo\_001

$$E_3 = \frac{C_{33} \cdot \varepsilon_{xx} - \sigma_{xx}}{e_{33}} \quad \text{et} \quad D_3 = e_{33} \cdot \varepsilon_{xx} + \kappa_{33}^{\varepsilon} \cdot \frac{C_{33} \cdot \varepsilon_{xx} - \sigma_{xx}}{e_{33}} \quad \text{Activation en mode parallèle}$$

Afin de calculer la tension et l'énergie électrique produite lors du passage d'un piéton, il sera considéré une personne pesant 70 kg, ce qui correspond à 686N (70x9,8N) à répartir sur les 4 appuis. Le déplacement vertical des appuis conduit à fixer la déformation du cristal piézoélectrique « mince » à 0,01% suivant sa normale. L'épaisseur du cristal est de 10 microns et ses dimensions latérales sont 10mm x 10mm. Du fait que le cristal diélectrique est entre deux lames conductrices, il constitue un condensateur, un composant électrique capable de stocker des charges (voir Figure 2).

L'énergie électrique récupérable pour ce type de structure est :  $E_V = \frac{1}{2}V^2(\Delta C)$ ,  $C$  étant la capacité (voir Figure 2). Pour le calcul de cette dernière, on considérera qu'initiallement, elle est n'est pas chargée.  $V$  se déduit du champ électrique  $E$  et pour déterminer la capacité  $C$ , il suffit de multiplier le déplacement électrique  $D$  (déplacement des charges) par la surface du cristal à considérer suivant le mode d'activation (voir Figure 2). Si l'action de poser le pied sur la dalle correspond à un temps de 1 seconde, la conversion de  $E_V$  (Joule) en puissance (W) est immédiate.

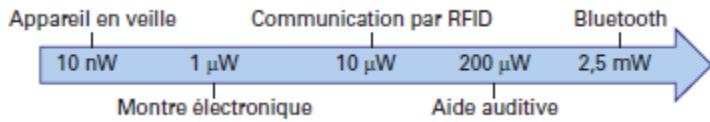
La rigidité électrique est une caractéristique importante car elle définit le champ électrique de claquage, seuil à partir duquel, un arc électrique se déclenche, le condensateur devient inopérant. Les oxydes, les céramiques, les verres ont des rigidités diélectriques comprises entre  $10^6$  et  $10^8$  V/m ( $1,5 \cdot 10^8$  V/m pour l'alumine, malheureusement, non piézoélectrique,  $10^7$  V/m pour les polymères).

a) Compléter les tableaux

Cristal	<b>C<sub>11</sub></b>	<b>C<sub>12</sub></b>	<b>C<sub>44</sub></b>	<b>e<sub>14</sub></b> C/m <sup>2</sup>	<b>K<sup>e</sup><sub>11</sub></b> 10 <sup>-11</sup> F/m	<b>σ<sub>xx</sub></b> 10 <sup>6</sup> N/m <sup>2</sup>	<b>ε<sub>xx</sub></b> %	<b>E<sub>3</sub></b> V/m	<b>V<sub>3</sub></b> V	<b>D<sub>3</sub></b> C/m <sup>2</sup>	<b>C<sub>3</sub></b> C	<b>Puissance électrique mW</b>
	10 <sup>10</sup> N/m <sup>2</sup>											
<b>AsGa_100</b>	11,88	5,38	5,94	-0,16	9,73	1,72	0,01	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>AsGa_110</b>	11,88	5,38	5,94	-0,16	9,73	1,72	0,01					
<b>BTO_110</b>	11,2	2,6	2,5	0,99	42,4	1,72	0,01					

Cristal	<b>C<sub>11</sub></b>	<b>C<sub>33</sub></b>	<b>e<sub>31</sub></b>	<b>e<sub>33</sub></b>	<b>K<sup>e</sup><sub>33</sub></b> 10 <sup>-11</sup> F/m	<b>σ<sub>xx</sub></b> 10 <sup>6</sup> N/m <sup>2</sup>	<b>ε<sub>xx</sub></b>	<b>E<sub>3</sub></b> V/m	<b>V<sub>3</sub></b> V	<b>D<sub>3</sub></b> C/m <sup>2</sup>	<b>C<sub>3</sub></b> C	<b>Puissance électrique mW</b>
	10 <sup>10</sup> N/m <sup>2</sup>			C/m <sup>2</sup>								
<b>ZnO_100 ⊥</b>	20,97	21,09	-0,61	1,14	7,83	1,72	0,01					
<b>PbTiO<sub>3</sub>_100 ⊥</b>	23,5	10,5	-0,7	4,1	34	1,72	0,01					
<b>BaTiO<sub>3</sub>_100 ⊥</b>	22,2	15,1	-1,03	6,18	56	1,72	0,01					
<b>ZnO_001   </b>	20,97	21,09	-0,61	1,14	7,83	1,72	0,01					
<b>PbTiO<sub>3</sub>_001   </b>	23,5	10,5	-0,7	4,1	34	1,72	0,01					
<b>BaTiO<sub>3</sub>_001   </b>	22,2	15,1	-1,03	6,18	56	1,72	0,01					

b) Commenter les tableaux



## Références

- Blakemore, J. S. (1982). Semiconducting and other major properties of gallium arsenide. *Journal of Applied Physics*, 53 (10), 123-181.
- Dieulesaint, E., & Royer, D. (2001). Propagation et génération des ondes élastiques. *E3(210)*.
- Kalinichev, A., & Bass, J. (1997). Elastic properties of tetragonal PbTiO<sub>3</sub> single crystals by Brillouin scattering. *J. Mater. Res.*, 12 (10), 2623-2627.
- Shen, C., Zhang, H., Zhang, Y., Xu, H., Yu, H., Wang, J., & Zhang, S. (2014). Orientation and Temperature Dependence of Piezoelectric Properties for Sillenite-Type Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> and Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> Single Crystals. *Crystals, A*, 141-151.
- Zgonik, M., Bernasconi, P., Duelli, M., Schlessler, R., Gunter, P., & Garrett, M. (1994). Dielectric, elastic, piezoelectric, electrooptic, and elasto-optic tensors of BaTiO<sub>3</sub> crystals. *Phys. Rev. B*, 50(9), 5941–5949.

**ANNEXE : LOIS CONSTITUTIVES POUR DEUX AUTRES SYSTEMES CRISTALLINS**

**Pour le système cristallin hexagonal, classe 6mm**, alors que l'élasticité du monocristal est décrite par 5 coefficients indépendants, le caractère piézoélectrique résulte de trois coefficients  $e_{kl}$  et de deux coefficients  $\kappa_{ik}^{\varepsilon}$ .

$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}$	5 coefficients indépendants : $C_{11} = C_{22}$ $C_{33} = C_{32}$ et $C_{12}$ $C_{44} = C_{55}$ $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$
$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \kappa_{11}^{\varepsilon} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{11}^{\varepsilon} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{33}^{\varepsilon} & 0 \end{pmatrix}$

3 coefficients indépendants :  $e_{24} = e_{15}$     $e_{31} = e_{32}$  et  $e_{33}$    2 coefficients indépendants :  $\kappa_{11}^{\varepsilon} = \kappa_{22}^{\varepsilon}$  et  $\kappa_{33}^{\varepsilon}$

Équations de couplage, grandeurs exprimées dans le repère du cristal :

$$\sigma_{11}^{(1,2,3)} = C_{11kl} \cdot \varepsilon_{kl}^{(1,2,3)} - e_{k11} \cdot E_k^{(1,2,3)} = C_{1J} \varepsilon_J - e_{k1} \cdot E_k = (C_{11}\varepsilon_1 + C_{12}\varepsilon_2 + C_{13}\varepsilon_3) - (e_{11} \cdot E_1 + e_{21} \cdot E_2 + e_{31} \cdot E_3) = (C_{11}\varepsilon_1 + C_{12}\varepsilon_2 + C_{13}\varepsilon_3) - e_{31} \cdot E_3 \quad (1)$$

$$\sigma_{22}^{(1,2,3)} = C_{22kl} \cdot \varepsilon_{kl}^{(1,2,3)} - e_{k22} \cdot E_k^{(1,2,3)} = C_{2J} \varepsilon_J - e_{k2} \cdot E_k = (C_{21}\varepsilon_1 + C_{22}\varepsilon_2 + C_{23}\varepsilon_3) - (e_{12} \cdot E_1 + e_{22} \cdot E_2 + e_{32} \cdot E_3) = (C_{12}\varepsilon_1 + C_{11}\varepsilon_2 + C_{13}\varepsilon_3) - e_{31} \cdot E_3 \quad (2)$$

$$\sigma_{33}^{(1,2,3)} = C_{33kl} \cdot \varepsilon_{kl}^{(1,2,3)} - e_{k33} \cdot E_k^{(1,2,3)} = C_{3J} \varepsilon_J - e_{k3} \cdot E_k = (C_{31}\varepsilon_1 + C_{32}\varepsilon_2 + C_{33}\varepsilon_3) - (e_{13} \cdot E_1 + e_{23} \cdot E_2 + e_{33} \cdot E_3) = (C_{13}\varepsilon_1 + C_{12}\varepsilon_2 + C_{11}\varepsilon_3) - e_{33} \cdot E_3 \quad (3)$$

$$\sigma_{23}^{(1,2,3)} = C_{23kl} \cdot \varepsilon_{kl}^{(1,2,3)} - e_{k23} \cdot E_k^{(1,2,3)} = C_{4J} \varepsilon_J - e_{k4} \cdot E_k = C_{44}\gamma_4 - (e_{14} \cdot E_1 + e_{24} \cdot E_2 + e_{34} \cdot E_3) = C_{44}\gamma_4 - e_{15} \cdot E_2 \quad (4)$$

$$\sigma_{13}^{(1,2,3)} = C_{13kl} \cdot \varepsilon_{kl}^{(1,2,3)} - e_{k13} \cdot E_k^{(1,2,3)} = C_{5J} \varepsilon_J - e_{k5} \cdot E_k = C_{44}\gamma_5 - (e_{15} \cdot E_1 + e_{25} \cdot E_2 + e_{35} \cdot E_3) = C_{44}\gamma_5 - e_{15} \cdot E_1 \quad (5)$$

$$\sigma_{12}^{(1,2,3)} = C_{12kl} \cdot \varepsilon_{kl}^{(1,2,3)} - e_{k12} \cdot E_k^{(1,2,3)} = C_{6J} \varepsilon_J - e_{k6} \cdot E_k = C_{66}\gamma_6 - (e_{16} \cdot E_1 + e_{26} \cdot E_2 + e_{36} \cdot E_3) = C_{66}\gamma_6 \quad (6)$$

$$D_1 = e_{1jk} \cdot \varepsilon_{kj} + \kappa_{1k}^{\varepsilon} \cdot E_k = e_{1J} \cdot \varepsilon_J + \kappa_{1k}^{\varepsilon} \cdot E_k = e_{15} \cdot \gamma_5 + \kappa_{11}^{\varepsilon} \cdot E_1 \quad (7)$$

$$D_2 = e_{2jk} \cdot \varepsilon_{kj} + \kappa_{2k}^{\varepsilon} \cdot E_k = e_{2J} \cdot \varepsilon_J + \kappa_{2k}^{\varepsilon} \cdot E_k = e_{15} \cdot \gamma_4 + \kappa_{11}^{\varepsilon} \cdot E_2 \quad (8)$$

$$D_3 = e_{3jk} \cdot \varepsilon_{kj} + \kappa_{3k}^{\varepsilon} \cdot E_k = e_{3J} \cdot \varepsilon_J + \kappa_{3k}^{\varepsilon} \cdot E_k = e_{31} \cdot \varepsilon_1 + e_{31} \cdot \varepsilon_2 + e_{33} \cdot \varepsilon_3 + \kappa_{33}^{\varepsilon} \cdot E_3 \quad (9)$$

### Piezo\_100

$$\sigma_{11}^{(1,2,3)} = C_{11}\varepsilon_{xx} - e_{31} \cdot E_3 = \sigma_{xx} \quad \text{soit} \quad E_3 = \frac{C_{11}\varepsilon_{xx} - \sigma_{xx}}{e_{31}}$$

$$\sigma_{22}^{(1,2,3)} = C_{12}\varepsilon_{xx} - e_{31} \cdot E_3 = \sigma_{yy} \quad \text{et} \quad \sigma_{33}^{(1,2,3)} = C_{13}\varepsilon_{xx} - e_{33} \cdot E_3 = \sigma_{zz}$$

$$\sigma_{23}^{(1,2,3)} = C_{44}\gamma_4 - e_{15} \cdot E_2 = 0 \quad \text{alors} \quad E_2 = 0$$

$$\sigma_{13}^{(1,2,3)} = C_{44}\gamma_5 - e_{15} \cdot E_1 = 0 \quad \text{alors} \quad E_1 = 0$$

$$D_1 = 0 \quad \text{et} \quad D_2 = 0 \quad D_3 = e_{31} \cdot \varepsilon_{xx} + \kappa_{33}^{\varepsilon} \cdot E_3 \quad D_3 = e_{31} \cdot \varepsilon_{xx} + \kappa_{33}^{\varepsilon} \cdot \frac{C_{11}\varepsilon_{xx} - \sigma_{xx}}{e_{31}}$$

**Activation suivant  $E_3$  soit [001] donc suivant z, mode perpendiculaire**

### Piezo\_001

$A_{mn}$	x=[001]	y=[100]	z=[010]
1=[100]	0	1	0
2=[010]	0	0	1
3=[001]	1	0	0

$\sigma_{11}^{(1,2,3)} = A_{12} \cdot A_{12} \cdot \sigma_{22}^{(x,y,z)} = \sigma_{yy}$ $\sigma_{22}^{(1,2,3)} = A_{23} \cdot A_{23} \cdot \sigma_{33}^{(x,y,z)} = \sigma_{zz}$ $\sigma_{33}^{(1,2,3)} = A_{31} \cdot A_{31} \cdot \sigma_{11}^{(x,y,z)} = \sigma_{xx}$ $\sigma_{32}^{(1,2,3)} = A_{31} \cdot A_{21} \cdot \sigma_{11}^{(x,y,z)} + A_{32} \cdot A_{22} \cdot \sigma_{22}^{(x,y,z)}$ $+ A_{33} \cdot A_{23} \cdot \sigma_{33}^{(x,y,z)} = 0$ $\sigma_{31}^{(1,2,3)} = A_{31} \cdot A_{11} \cdot \sigma_{11}^{(x,y,z)} + A_{32} \cdot A_{12} \cdot \sigma_{22}^{(x,y,z)}$ $+ A_{33} \cdot A_{13} \cdot \sigma_{33}^{(x,y,z)} = 0$ $\sigma_{12}^{(1,2,3)} = A_{11} \cdot A_{21} \cdot \sigma_{11}^{(x,y,z)} + A_{12} \cdot A_{22} \cdot \sigma_{22}^{(x,y,z)}$ $+ A_{13} \cdot A_{23} \cdot \sigma_{33}^{(x,y,z)} = 0$	$\varepsilon_{ij}^{(x,y,z)} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ donne } \varepsilon_{ij}^{(1,2,3)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{xx} \end{pmatrix}$ $\sigma_{ij}^{(x,y,z)} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \text{ donne } \sigma_{ij}^{(1,2,3)} = \begin{pmatrix} \sigma_{yy} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{zz} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{xx} \end{pmatrix}$
---	---

$$\sigma_{11}^{(1,2,3)} = C_{13}\varepsilon_{xx} - e_{31} \cdot E_3 = \sigma_{yy} \quad \text{et} \quad \sigma_{22}^{(1,2,3)} = C_{13}\varepsilon_{xx} - e_{31} \cdot E_3 = \sigma_{zz} \quad \text{d'où} \quad \sigma_{yy} = \sigma_{zz}$$

$$\sigma_{33}^{(1,2,3)} = C_{33}\varepsilon_{xx} - e_{33} \cdot E_3 = \sigma_{xx} \quad \text{soit} \quad E_3 = \frac{C_{33}\varepsilon_{xx} - \sigma_{xx}}{e_{33}}$$

$$\sigma_{12}^{(1,2,3)} = C_{66}\gamma_6 = 0$$

$$\sigma_{23}^{(1,2,3)} = C_{44}\gamma_4 - e_{15} \cdot E_2 = 0 \quad \text{alors} \quad E_2 = 0$$

$$\sigma_{13}^{(1,2,3)} = C_{44}\gamma_5 - e_{15} \cdot E_1 = 0 \quad \text{alors} \quad E_1 = 0$$

$$D_1 = 0 \quad \text{et} \quad D_2 = 0 \quad D_3 = e_{33} \cdot \varepsilon_{xx} + \kappa_{33}^{\varepsilon} \cdot E_3 \quad D_3 = e_{33} \cdot \varepsilon_{xx} + \kappa_{33}^{\varepsilon} \cdot \frac{C_{33}\varepsilon_{xx} - \sigma_{xx}}{e_{33}}$$

**Activation suivant  $E_3$  soit [001] donc suivant x, mode parallèle**

Pour le système cristallin quadratique, classe 4mm, alors que l'élasticité du monocrystal est décrite par 6 coefficients indépendants, le caractère piézoélectrique résulte de trois coefficients  $e_{kl}$  et de deux coefficients  $\kappa_{ik}^{\varepsilon}$ .

$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}$	6 coefficients indépendants : $C_{11} = C_{22}$ $C_{33} = C_{32}$ et $C_{12} = C_{44} = C_{55}$ $C_{66}$
$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \kappa_{11}^{\varepsilon} & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{11}^{\varepsilon} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{33}^{\varepsilon} \end{pmatrix}$
3 coefficients indépendants : $e_{24} = e_{15}$ $e_{31} = e_{32}$ et $e_{33}$	2 coefficients indépendants : $\kappa_{11}^{\varepsilon} = \kappa_{22}^{\varepsilon}$ et $\kappa_{33}^{\varepsilon}$

Équations de couplage, grandeurs exprimées dans le repère du cristal :

$$\sigma_{11}^{(1,2,3)} = C_{11kl} \cdot \varepsilon_{kl}^{(1,2,3)} - e_{k11} \cdot E_k^{(1,2,3)} = C_{1J} \varepsilon_J - e_{k1} \cdot E_k = (C_{11} \varepsilon_1 + C_{12} \varepsilon_2 + C_{13} \varepsilon_3) - (e_{11} \cdot E_1 + e_{21} \cdot E_2 + e_{31} \cdot E_3) = (C_{11} \varepsilon_1 + C_{12} \varepsilon_2 + C_{13} \varepsilon_3) - e_{31} \cdot E_3 \quad (1)$$

$$\sigma_{22}^{(1,2,3)} = C_{22kl} \cdot \varepsilon_{kl}^{(1,2,3)} - e_{k22} \cdot E_k^{(1,2,3)} = C_{2J} \varepsilon_J - e_{k2} \cdot E_k = (C_{21} \varepsilon_1 + C_{22} \varepsilon_2 + C_{23} \varepsilon_3) - (e_{12} \cdot E_1 + e_{22} \cdot E_2 + e_{32} \cdot E_3) = (C_{12} \varepsilon_1 + C_{11} \varepsilon_2 + C_{13} \varepsilon_3) - e_{31} \cdot E_3 \quad (2)$$

$$\sigma_{33}^{(1,2,3)} = C_{33kl} \cdot \varepsilon_{kl}^{(1,2,3)} - e_{k33} \cdot E_k^{(1,2,3)} = C_{3J} \varepsilon_J - e_{k3} \cdot E_k = (C_{31} \varepsilon_1 + C_{32} \varepsilon_2 + C_{33} \varepsilon_3) - (e_{13} \cdot E_1 + e_{23} \cdot E_2 + e_{33} \cdot E_3) = (C_{13} \varepsilon_1 + C_{13} \varepsilon_2 + C_{33} \varepsilon_3) - e_{33} \cdot E_3 \quad (3)$$

$$\sigma_{23}^{(1,2,3)} = C_{23kl} \cdot \varepsilon_{kl}^{(1,2,3)} - e_{k23} \cdot E_k^{(1,2,3)} = C_{4J} \varepsilon_J - e_{k4} \cdot E_k = C_{44} \gamma_4 - (e_{14} \cdot E_1 + e_{24} \cdot E_2 + e_{34} \cdot E_3) = C_{44} \gamma_4 - e_{15} \cdot E_2 \quad (4)$$

$$\sigma_{13}^{(1,2,3)} = C_{13kl} \cdot \varepsilon_{kl}^{(1,2,3)} - e_{k13} \cdot E_k^{(1,2,3)} = C_{5J} \varepsilon_J - e_{k5} \cdot E_k = C_{44} \gamma_5 - (e_{15} \cdot E_1 + e_{25} \cdot E_2 + e_{35} \cdot E_3) = C_{44} \gamma_5 - e_{15} \cdot E_1 \quad (5)$$

$$\sigma_{12}^{(1,2,3)} = C_{12kl} \cdot \varepsilon_{kl}^{(1,2,3)} - e_{k12} \cdot E_k^{(1,2,3)} = C_{6J} \varepsilon_J - e_{k6} \cdot E_k = C_{66} \gamma_6 - (e_{16} \cdot E_1 + e_{26} \cdot E_2 + e_{36} \cdot E_3) = C_{66} \gamma_6 \quad (6)$$

$$D_1 = e_{1jk} \cdot \varepsilon_{kj} + \kappa_{1k}^{\varepsilon} \cdot E_k = e_{1J} \cdot \varepsilon_J + \kappa_{1k}^{\varepsilon} \cdot E_k = e_{15} \cdot \gamma_5 + \kappa_{11}^{\varepsilon} \cdot E_1 \quad (7)$$

$$D_2 = e_{2jk} \cdot \varepsilon_{kj} + \kappa_{2k}^{\varepsilon} \cdot E_k = e_{2J} \cdot \varepsilon_J + \kappa_{2k}^{\varepsilon} \cdot E_k = e_{15} \cdot \gamma_4 + \kappa_{11}^{\varepsilon} \cdot E_2 \quad (8)$$

$$D_3 = e_{3jk} \cdot \varepsilon_{kj} + \kappa_{3k}^{\varepsilon} \cdot E_k = e_{3J} \cdot \varepsilon_J + \kappa_{3k}^{\varepsilon} \cdot E_k = e_{31} \cdot \varepsilon_1 + e_{31} \cdot \varepsilon_2 + e_{33} \cdot \varepsilon_3 + \kappa_{33}^{\varepsilon} \cdot E_3 \quad (9)$$

### Piezo\_100

$$\sigma_{11}^{(1,2,3)} = C_{11} \varepsilon_{xx} - e_{31} \cdot E_3 = \sigma_{xx} \quad \text{soit} \quad E_3 = \frac{C_{11} \cdot \varepsilon_{xx} - \sigma_{xx}}{e_{31}}$$

$$\sigma_{22}^{(1,2,3)} = C_{12} \varepsilon_{xx} - e_{31} \cdot E_3 = \sigma_{yy} \quad \text{et} \quad \sigma_{33}^{(1,2,3)} = C_{13} \varepsilon_{xx} - e_{33} \cdot E_3 = \sigma_{zz}$$

$$\sigma_{23}^{(1,2,3)} = C_{44} \gamma_4 - e_{15} \cdot E_2 = 0 \quad \text{alors} \quad E_2 = 0$$

$$\sigma_{13}^{(1,2,3)} = C_{44} \gamma_5 - e_{15} \cdot E_1 = 0 \quad \text{alors} \quad E_1 = 0$$

$$D_1 = 0 \quad \text{et} \quad D_2 = 0 \quad D_3 = e_{31} \cdot \varepsilon_{xx} + \kappa_{33}^{\varepsilon} \cdot E_3 \quad D_3 = e_{31} \cdot \varepsilon_{xx} + \kappa_{33}^{\varepsilon} \cdot \frac{C_{11} \cdot \varepsilon_{xx} - \sigma_{xx}}{e_{31}}$$

Activation suivant  $E_3$  soit [001] donc suivant z, mode perpendiculaire

### Piezo\_001

$$\begin{aligned}\sigma_{11}^{(1,2,3)} &= A_{12} \cdot A_{12} \cdot \sigma_{22}^{(x,y,z)} = \sigma_{yy} \\ \sigma_{22}^{(1,2,3)} &= A_{23} \cdot A_{23} \cdot \sigma_{33}^{(x,y,z)} = \sigma_{zz} \\ \sigma_{33}^{(1,2,3)} &= A_{31} \cdot A_{31} \cdot \sigma_{11}^{(x,y,z)} = \sigma_{xx} \\ \sigma_{32}^{(1,2,3)} &= A_{31} \cdot A_{21} \cdot \sigma_{11}^{(x,y,z)} + A_{32} \cdot A_{22} \cdot \sigma_{22}^{(x,y,z)} \\ &\quad + A_{33} \cdot A_{23} \cdot \sigma_{33}^{(x,y,z)} = 0 \\ \sigma_{31}^{(1,2,3)} &= A_{31} \cdot A_{11} \cdot \sigma_{11}^{(x,y,z)} + A_{32} \cdot A_{12} \cdot \sigma_{22}^{(x,y,z)} \\ &\quad + A_{33} \cdot A_{13} \cdot \sigma_{33}^{(x,y,z)} = 0 \\ \sigma_{12}^{(1,2,3)} &= A_{11} \cdot A_{21} \cdot \sigma_{11}^{(x,y,z)} + A_{12} \cdot A_{22} \cdot \sigma_{22}^{(x,y,z)} \\ &\quad + A_{13} \cdot A_{23} \cdot \sigma_{33}^{(x,y,z)} = 0\end{aligned}$$

$$\left| \begin{array}{l} \varepsilon_{ij}^{(x,y,z)} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ donne } \varepsilon_{ij}^{(1,2,3)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{xx} \end{pmatrix} \\ \varepsilon_{ij}^{(x,y,z)} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \text{ donne } \sigma_{ij}^{(1,2,3)} = \begin{pmatrix} \sigma_{yy} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{zz} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{xx} \end{pmatrix} \end{array} \right.$$

$$\sigma_{23}^{(1,2,3)} = C_{44}\gamma_4 - e_{15} \cdot E_2 = 0 \quad \text{alors } E_2 = 0$$

$$\sigma_{13}^{(1,2,3)} = C_{44}\gamma_5 - e_{15} \cdot E_1 = 0 \quad \text{alors } E_1 = 0$$

$$\sigma_{33}^{(1,2,3)} = C_{33}\varepsilon_{xx} - e_{33} \cdot E_3 = \sigma_{xx} \quad \text{soit } E_3 = \frac{C_{33}\varepsilon_{xx} - \sigma_{xx}}{e_{33}}$$

$$\sigma_{11}^{(1,2,3)} = C_{13}\varepsilon_{xx} - e_{31} \cdot E_3 = \sigma_{yy} \quad \text{et} \quad \sigma_{22}^{(1,2,3)} = C_{13}\varepsilon_{xx} - e_{31} \cdot E_3 = \sigma_{zz} \quad \text{d'où } \sigma_{yy} = \sigma_{zz}$$

$$D_1 = 0 \quad \text{et} \quad D_2 = 0 \quad D_3 = e_{33} \cdot \varepsilon_{xx} + \kappa_{33}^{\varepsilon} \cdot E_3 \quad D_3 = e_{33} \cdot \varepsilon_{xx} + \kappa_{33}^{\varepsilon} \cdot \frac{C_{33}\varepsilon_{xx} - \sigma_{xx}}{e_{33}}$$

### Activation suivant [001] donc suivant x, mode parallèle

Autre piste : cisaillement sans changement de repère pour exploiter  $\kappa_{11}$ , la constante plus élevée, nécessitant  $E_3=0$  et  $D_3=0$

$$D_3 = e_{31} \cdot \varepsilon_1 + e_{31} \cdot \varepsilon_2 + e_{33} \cdot \varepsilon_3 + \kappa_{33}^{\varepsilon} \cdot E_3 \quad \text{donc} \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 0$$

$$\varepsilon_{ij}^{(1,2,3)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \varepsilon_{13} \\ 0 & 0 & 0 \\ \varepsilon_{31} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_{ij}^{(1,2,3)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \sigma_{13} \\ 0 & 0 & 0 \\ \sigma_{31} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_{13}^{(1,2,3)} = C_{44}\gamma_4 - e_{15} \cdot E_1 \quad \text{donne} \quad E_1 = \frac{C_{44} \cdot 2 \cdot \varepsilon_{13} - \sigma_{13}}{e_{15}} \quad \text{et} \quad D_1 = e_{15} \cdot 2 \cdot \varepsilon_{13} + \kappa_{11}^{\varepsilon} \cdot \frac{C_{44} \cdot 2 \cdot \varepsilon_{13} - \sigma_{13}}{e_{15}}$$

En fait, il faudrait que cette constante soit colossale (avénement de nouveaux matériaux) car même si elle est quarante fois supérieure à celle de  $\kappa_{33}$ , ce n'est pas suffisant car la division par  $e_{15}$  est moins intéressante, de même que le couplage avec  $C_{44}$ , qui est inférieur à celui avec  $C_{11}$  ou  $C_{33}$ . On peut toutefois tenter d'améliorer le couplage à travers d'autres types de sollicitation et/ou en tournant le cristal.