

Petite Classe 1 (CORRIGE)

Cristallographie, grains et phases

Exercice 1 : Cristallographie

a) Tous les vecteurs de base sont perpendiculaires. 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.

Il apparaît dans la Figure 1a quatre axes d'ordre 3 qui ont pour directions les grandes diagonales du cube : une rotation de $2\pi/3$ autour de l'un de ces axes laisse invariant l'édifice cristallin. Le système de l'édifice présenté sur la Figure 1a de l'énoncé est donc le système cubique.

La structure de la Figure 1b de l'énoncé utilise les mêmes sites atomiques que celle de la Figure 1a mais la nature des atomes aux centres des faces est différente de celle des atomes aux sommets de la maille. Cependant cet édifice cristallin possède également les quatre axes d'ordre 3 correspondant aux grandes diagonales du cube. Le système de l'édifice présenté Figure 1b de l'énoncé est le système cubique.

La structure de la Figure 1c de l'énoncé utilise les mêmes sites atomiques que celles des Figures 1a et 1b mais il faut cette fois presque deux fois plus de ces sites pour construire la maille. On ne peut plus identifier d'axe d'ordre 3 mais on trouve facilement une direction d'axe d'ordre 4 parallèle à la direction des arêtes verticales de cette maille. Le système est donc quadratique (tétragonal).

La structure de la Figure 1d de l'énoncé ne révèle ni axe d'ordre 3, ni axe d'ordre 4. On peut identifier une direction d'axe d'ordre 2 parallèle à la direction \vec{c} , ainsi que deux plans de symétrie dont les normales sont respectivement parallèles à \vec{a} et à \vec{b} . Ces trois directions d'éléments de symétrie binaires permettent de classer cet édifice cristallin dans le système orthorhombique.

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.

L'édifice de la Figure 1a correspond à du nickel pur. Le nickel adopte la structure cubique à faces centrées (cfc) comme de nombreux métaux purs (Al, Cu, Pb, Au, Ag, Pt).

La maille présentée sur la Figure 1b compte :

- 8 atomes d'aluminium aux sommets de la maille, qui, chacun, se partagent entre les 8 mailles possédant ce sommet en commun.
- 6 atomes de nickel qui, chacun, se partagent entre les 2 mailles ayant cette face en commun.

Donc $(8 \times 1/8) \text{ Al} + (6 \times 1/2) \text{ Ni} = \text{Ni}_3\text{Al}$

Le décompte des atomes de la maille de la Figure 1c s'établit comme suit :

$[(8 \times 1/8) + 1] \text{ Nb} + [(8 \times 1/2) + (2 \times 1/2) + (4 \times 1/4)] \text{ Ni} = \text{Ni}_6\text{Nb}_2$ soit une stœchiométrie Ni_3Nb .

Le décompte des atomes de la maille de la Figure 1d est :

$$[(8 \times 1/8) + 1] \text{ Nb} + [(4 \times 1/2) + (2 \times 1/2) + (2 \times 1/2) + 2] \text{ Ni} = \text{Ni}_6\text{Nb}_2 \text{ soit une stœchiométrie Ni}_3\text{Nb}.$$

En effet, les centres des deux atomes de nickel proches de la base de la maille ne se trouvent pas sur les arêtes parallèles à \vec{a} car si c'était le cas, à cause de la périodicité dans la direction \vec{c} , deux autres atomes de Ni apparaîtraient également sur les arêtes parallèles à \vec{a} de la face supérieure. La Figure 2 de l'énoncé montre d'ailleurs bien que le centre de ces atomes de Ni ne se trouve pas sur l'arête de direction \vec{a} . Ces deux atomes sont donc comptés comme étant placés sur des faces de la maille et sont donc partagés entre deux mailles.

Les deux édifices cristallins des Figures 1c et 1d ont la même composition chimique mais des structures différentes. Ces deux polymorphes de Ni_3Nb s'appellent respectivement $\gamma''\text{-Ni}_3\text{Nb}$ et $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$.

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 $M_{\text{Nb}} = 92,91 \text{ g/mol}$.

Le décompte des atomes de la maille de Ni présentée dans la figure 1a s'établit comme suit :

$$[(8 \times 1/8) + (6 \times 1/2)] \text{ Ni} = 4 \text{ atomes de Ni dans une maille.}$$

La masse volumique de Ni s'écrit :

$$\begin{aligned} \rho_{\text{Ni}} &= [4 \times M_{\text{Ni}}] / N_A \times a^3 \\ &= [4 \times 58,71] / 6,02 \cdot 10^{23} \times (3,52 \cdot 10^{-8})^3 \\ &= 8,944 \text{ g.cm}^{-3} \end{aligned}$$

La masse volumique de $\gamma''\text{-Ni}_3\text{Nb}$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \rho_{\gamma''\text{-Ni}_3\text{Nb}} &= 2 \cdot [(3 \times M_{\text{Ni}}) + M_{\text{Nb}}] / N_A (a^2 \cdot c) \\ &= 2 \cdot [(3 \times 58,71) + 92,91] / 6,02 \cdot 10^{23} \cdot [(3,62 \cdot 10^{-8})^2 \cdot (7,41 \cdot 10^{-8})] \\ &= 9,20 \text{ g.cm}^{-3} \end{aligned}$$

et celle de $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$:

$$\begin{aligned} \rho_{\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}} &= 2 \cdot [(3 \times M_{\text{Ni}}) + M_{\text{Nb}}] / N_A (a \cdot b \cdot c) \\ &= 2 \cdot [(3 \times 58,71) + 92,91] / 6,02 \cdot 10^{23} \cdot [(5,11 \cdot 10^{-8}) \cdot (4,24 \cdot 10^{-8}) \cdot (4,54 \cdot 10^{-8})] \\ &= 9,09 \text{ g.cm}^{-3} \end{aligned}$$

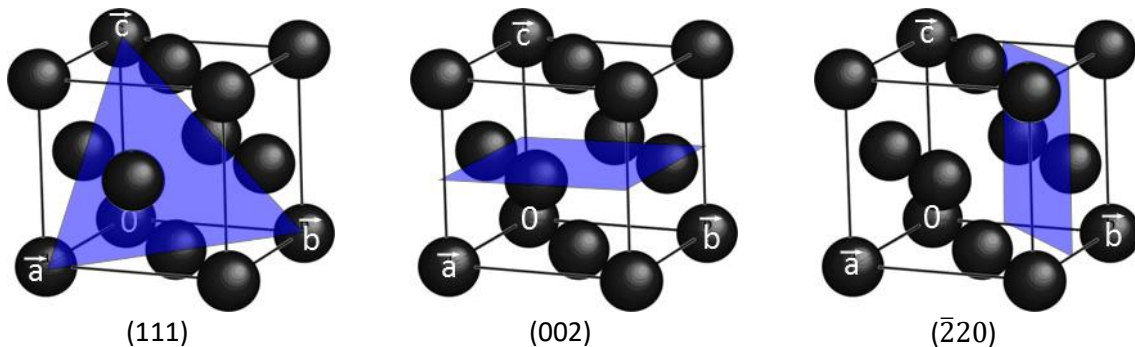
La phase $\gamma''\text{-Ni}_3\text{Nb}$ est plus dense que la phase $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$.

De même que pour la densité, chaque phase a ses propres propriétés (mécaniques, thermiques, magnétiques...). L'exemple précédent montre que deux phases ayant la même composition chimique peuvent avoir des propriétés différentes, ici la densité.

d) En choisissant l'origine du réseau sur 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 $[1\bar{1}0]$.

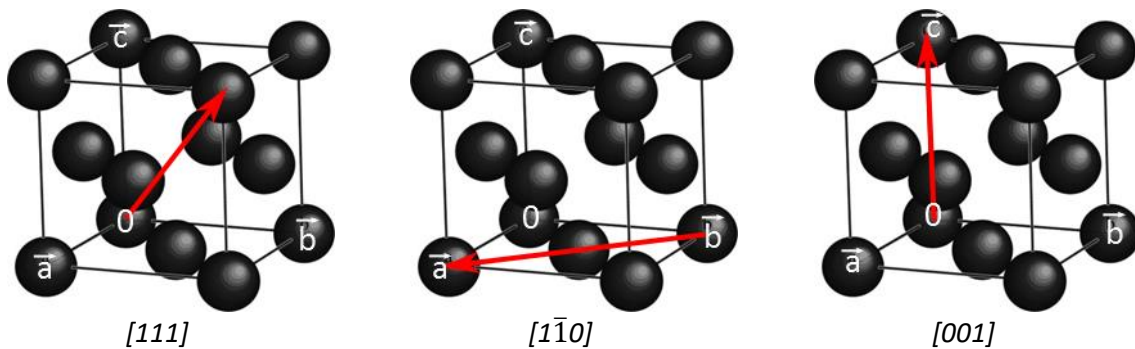
Nous choisissons un repère avec l'origine 0 et les vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} comme indiqué ci-dessous.

Plans : dans chacune des familles de plans proposées nous prenons un plan :



Il est important de noter que, par exemple, le plan ($\bar{2}20$) est équivalent au plan ($2\bar{2}0$).

Directions :



Exercice 2 : Microstructure d'un alliage métallique : grains

a) Quelles sont les entités identifiables sur cette micrographie ?

Les entités identifiables sur cette micrographie sont les grains qui sont séparés par les joints de grains (lignes noires sur la Figure 3). Les joints de grains ont été « creusés » par l'attaque chimique et le relief ainsi créé est à l'origine de leur contraste.

b) Est-il possible de distinguer plusieurs phases différentes (une phase = un arrangement atomique donné avec une composition chimique donnée).

Non. La résolution de la micrographie (c'est-à-dire la distance réelle minimale entre deux points identifiables sur la micrographie) ne permet pas de distinguer d'éventuelles très petites particules (précipités) à l'intérieur des grains.

Bien que les différents grains correspondent à la même phase, la différence d'orientation cristallographique d'un grain à l'autre induit une anisotropie de comportement. Par exemple, en plasticité, la résistance mécanique des différents grains est influencée par les angles formés entre la direction de sollicitation et certains plans et directions (de glissement des dislocations) de la maille cristalline. On parle de plasticité cristalline. Le lien entre la microstructure et les propriétés mécaniques sera étudié dans la suite du cours.

c) Si l'on considère que les entités volumiques qui constituent l'échantillon sont assimilables à des globules plus ou moins sphériques possédant tous une taille comparable, 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 ?

Si l'on considère que les entités volumiques qui constituent l'échantillon sont assimilables à des globules plus ou moins sphériques possédant tous une taille comparable, la micrographie correspondant à une section de l'échantillon, elle fait apparaître des sections de grains à une distance plus ou moins éloignée du « centre » géométrique de ces grains (assimilés à des sphères). Plus la section sera éloignée du centre du grain, plus son image dans la micrographie aura un petit « diamètre ». Ce serait ainsi le « diamètre » d'image de grain le plus grand sur la micrographie qui serait ainsi le plus proche du diamètre de grain réel. Il en résulte que la moyenne des diamètres apparents des entités, mesurés sur la micrographie, n'est pas représentative de la taille réelle de ces entités. En mesurant les plus grandes dimensions présentées par les images des grains, on trouve que le diamètre des grains de cet alliage est de l'ordre de 150 μm .

Cette question permet de prendre conscience de la difficulté d'une analyse quantitative de la microstructure. Plusieurs hypothèses sont généralement nécessaires afin d'estimer des quantités microstructurales (espace 3D) à partir de données en 2D.

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

a) Quelles sont les entités identifiables sur cette micrographie (Figure 4)?

Comme décrit dans l'introduction à cet exercice, les électrons rétrodiffusés sont sensibles à la composition chimique. La présence majoritaire d'éléments chimiques lourds (numéro atomique élevé) se traduit par une intensité importante donc un contraste clair. Dans la micrographie de la Figure 4, nous pouvons ainsi constater la présence de deux phases grâce aux différences de composition chimique : une matrice (sombre) et des précipités de seconde phase (clairs). Cependant, on peut identifier deux familles de précipités : la première composée de gros précipités et la seconde de petits précipités « alignés » les uns avec les autres. Cette seconde famille de précipités se trouve au niveau des joints de grains. Bien que les électrons rétrodiffusés ne permettent pas de détecter les joints de grains, nous pouvons ainsi deviner les joints de grains grâce aux précipités.

La présence des précipités de seconde phase dans les joints de grains a des origines thermodynamiques et cinétiques que nous retrouverons dans les séances 2 et 3.

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

Les précipités intergranulaires ont une taille inférieure au micromètre (le grossissement utilisé ne permet pas de quantifier leur taille avec précision). Les précipités intragranulaires ont un « diamètre » qui varie entre 1 et 6 μm environ. Les grains de la matrice, qui peuvent être devinés grâce aux précipités intergranulaires sont allongés avec une section qui ressemble plutôt à un ellipsoïde qu'à une sphère, avec les longueurs des axes principaux de 10-20 μm et de 50-60 μm approximativement. Il est important de noter la difficulté de quantifier les tailles de grains visuellement du fait de l'hétérogénéité de leur taille et forme.

La quantification des tailles de grains ou des précipités réels (en 3D) à partir d'une micrographie 2D n'est pas une tâche simple. Généralement, des hypothèses sont émises pour pouvoir estimer les tailles 3D à partir des tailles 2D. Concernant la fraction volumique, il est généralement admis que l'estimation faite à partir d'une fraction surfacique mesurée sur micrographie 2D est assez proche de la réalité 3D.

Les précipités de seconde phase jouent un rôle majeur sur le comportement mécanique des matériaux. Optimiser leur fraction volumique, leur taille et leur morphologie est donc un enjeu industriel majeur. Il est donc nécessaire de comprendre et modéliser les mécanismes physiques qui régissent les évolutions.