

Université Ibn Khaldoun – TIARET
Faculté de Sciences de la Matière
Département De Chimie



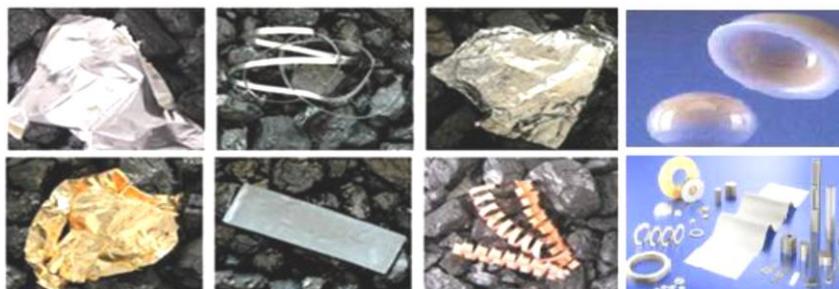
Polycopié

METAUX ET CERAMIQUES

Réalisé par :

Dr. SOUALMI SAIDA
Maitre de Conférences « A »

Destiné aux étudiants du L3 – LMD Chimie des matériaux



Année universitaire 2021-2022

Avant-propos

Ce polycopié sur les métaux et les céramiques est destiné aux étudiants de la troisième année licence LMD en chimie des matériaux. Ce module s'enseigne au deuxième semestre de ce niveau. Il est le fruit de l'expérience de plusieurs années d'enseignement sur les métaux et les céramiques au niveau du département de chimie à l'université de Tiaret.

Les sujets qui sont abordés dans ce polycopié sont :

- Présentation des différents types d'alliages utilisés industriellement
- Les grandes familles de métaux et alliages
- Relation structure propriétés.
- Les problèmes de corrosion aqueuse des métaux et alliages notamment ceux rencontrés dans les véhicules.
- Structure des métaux et alliages et TD
- Diagrammes de phases des alliages et TD
- Les grandes classes de céramiques, leurs propriétés spécifiques et leurs microstructures
- Elaboration des céramiques
- Céramiques pour l'électronique
- Céramiques thermomécaniques

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS

CHAPITRE I

PRESENTATION DES DIFFERENTS TYPES D'ALLIAGE UTILISE' INDUSTRIELLEMENT

II.1. Introduction	2
I.2. Différents types d'alliages utilisés industriellement.....	2

CHAPITRE II

LES GRANDES FAMILLES DE METAUX ET ALLIAGES

II.1. Introduction	5
II.2. Propriétés des alliages	5
II.3. Préparation des alliages	5
II.4. Fer et Alliages ferreux.....	6
II.5. Alliages légers et ultra légers	11
II.6. Superalliages	12
II.7. Alliages à base de cuivre	12
II.8. Alliages à base de titane	14
II.9. Composites base métallique.	14

CHAPITRE III

RELATION STRUCRURE PROPRIETES

III.1. Introduction.....	17
III.1. Liaison métallique.....	17
III.3. Dislocation, déformation des métaux.....	17
III.4. Courbes de traction d'un métal.....	21

CHAPITRE IV

PROBLEMES DE CORROSION DES METAUX ET ALLIAGES

IV.1.Introduction.....	26
IV.2.Présentation des problèmes de corrosion aqueuse rencontrés dans les véhicules.....	26
IV.3. Différents processus de la corrosion.....	26
IV.4.Protection par revêtement non métallique.....	30

CHAPITRE V

STRUCTURE DES MÉTAUX ET ALLIAGES (TD)

V.1.Structures de base des métaux.....	34
V.2.Site cristallographiques.....	34
V.3.Exercices d'application.....	40

CHAPITRE VI

DIAGRAMMES DES PHASES DES METAUX ET ALLIAGES ET (TD)

VI.1. Phases et Composants.....	45
VI.2. Solutions solides	45
VI.3. Courbe de refroidissement.....	46
VI.4. Système à miscibilité totale à l'état solide.....	47
VI.5. Système à miscibilité partielle à l'état solide.....	51
VI.6.Systèmes comportant des phases intermédiaires.....	56
VI.6Exercices d'application.....	59

CHAPITRE VII

LES GRANDES CLASSES DE CERAMIQUES, LEURS PROPRIETES SPECIFIQUES ET LEURS MICROSTRUCTURES

VII.1. Introduction.....	69
VII.2. Catégorie de céramiques.....	69
VII.3. Propriétés des céramiques.....	71
VII.4. Structures des céramiques.....	73
VII.5. Relation entre structure microstructure et propriétés.....	75

**CHAPITRES VIII
ELABORATION DES CERAMIQUES**

VIII.1. Introduction.....	78
VIII.2. Différentes méthodes d'élaboration.....	78
VIII.3. Etapes principales de la fabrication des céramiques.....	79
VIII.4. Préparation et activation des poudres.....	79
VIII.5. Mise en forme.....	80
VIII.6. Procédés de frittage.....	83
VIII.7. Finition et contrôles.....	84

**CHAPITRE IX
CERAMIQUES POUR L'ELECTRONIQUES**

IX.1. Introduction.....	88
IX.2. Technologie céramique et composants électroniques.....	88
IX.3. Organigramme général de fabrication de céramiques pour l'électronique.....	89
IX.4. Propriétés des matériaux céramiques.....	90
IX.5. Céramiques à structure pérovskite.....	95

**CHAPITRE X.
CERAMIQUES THERMOMECHANIQUES**

X.1. Introduction.....	98
X.2. Comportement thermomécanique.....	98
X.3. Renforcement des céramiques (composites à matrice céramique CMC).....	99
Références bibliographiques.....	103

CHAPITRE I
PRESENTATION DES DIFFERENTS TYPES D'ALLIAGE
UTILISE' INDUSTRIELLEMENT

PRESENTATION DES DIFFERENTS TYPES D'ALLIAGE UTILISE' INDUSTRIELLEMENT

I.1.Introduction

Dans l'industrie, les métaux sont utilisés sous forme d'alliages en raison de leurs propriétés spécifiques supérieures.

Un alliage est un matériau a caractère métallique combinant un ou plusieurs métaux et éventuellement des éléments a caractère non métallique [1].

Les alliages sont généralement constitués de deux composants ou plus et contiennent une ou plusieurs phases. Une phase est une partie d'un système dont la composition (nature et concentration des composants présents) et l'organisation atomique (structure cristalline ou amorphe, etc.) sont fixes.

I.2.Différents types d'alliages utilisés industriellement

I.2.1. Matériaux métalliques

Exemples : Les alliages qui forment la coque d'un avion une vue « éclatée » sont tous des alliages d'aluminium et ils appartiennent à deux séries d'alliages, la série 2000 et la série 7000 qui sont respectivement des alliages d'aluminium avec du cuivre et du zinc.

En raison de ses modes de sollicitations thermomécaniques, en particulier les hauts niveaux de température pour certains composants, un turboréacteur aéronautique est constitué aujourd'hui à 85% d'alliages métalliques base nickel (densité de 8,2 à 8,6), base titane (densité environ 4,2) et d'aciers (Figure I.1) [2].

Les alliages d'aluminium représentaient il y a des décennies plus de 80 % des structures aérospatiales et sont maintenant de plus en plus remplacés par des composites en fibre de carbone.

Pour les matériaux métalliques, il s'agira d'utiliser les nouveaux alliages d'aluminium plus performants associés au soudage par friction-malaxage (FSW). Ainsi, les alliages Lithium Aluminium, Lithium Cuivre ou Lithium Magnésium auront des performances au moins 10 % supérieures aux solutions actuelles. . Ce sont des alliages aluminium-magnésium-scandium qui présentent des avantages intéressants en formabilité et en soudabilité.

Outre la concurrence métal/composite, il faut mentionner que la technologie de fabrication directe appliquée d'abord aux alliages de titane sera appliquée à plus ou moins long terme aux pièces de structure.

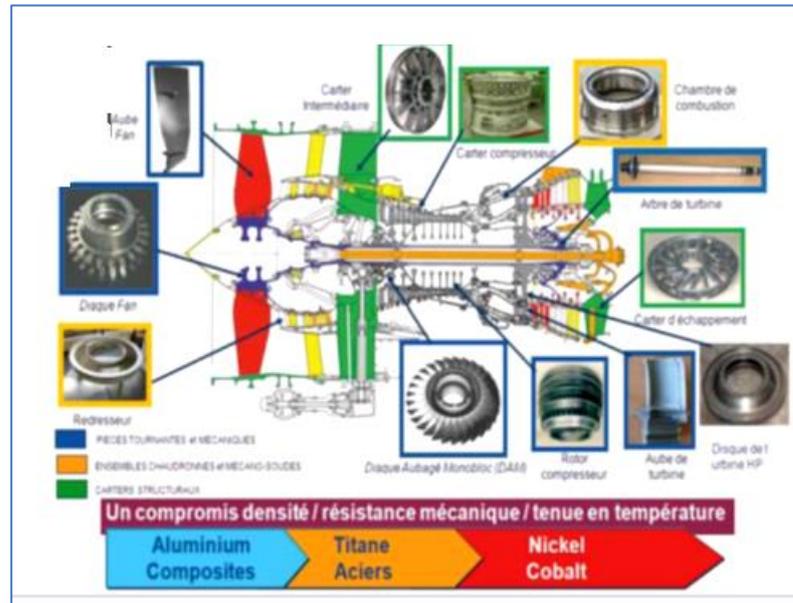


Figure I.1 : Alliages formant la coque d'un avion [2]

I.2.2. Matériaux composites

Les principaux avantages de ces matériaux (composites en fibre de carbone) sont nombreux sont :

- La grande taille des éléments et la réduction du nombre de sous-éléments liés à une fabrication très automatisée (par rapport aux éléments métalliques)
- La réduction de masse
- L'allègement de la maintenance
- L'intégration de fonctions sur des pièces structurales.

CHAPITRE II
LES GRANDES FAMILLES DES ALLIAGES

LES GRANDES FAMILLES DES ALLIAGES

II.1. Introduction

Les alliages sont généralement constitués de deux composants ou plus et contiennent une ou plusieurs phases. Une phase est une partie d'un système dont la composition (nature et concentration des composants présents) et l'organisation atomique (structure cristalline ou amorphe, etc.) sont fixes. Dans un système à l'équilibre, chaque phase a une composition fixe qui est uniforme partout. Dans les systèmes hors équilibre fréquemment rencontrés dans les matériaux, la composition peut varier en fonction du temps. Chaque phase est séparée des autres phases du système par une interface. La différence entre les phases amorphe et cristalline est l'arrangement de leurs atomes. Il existe généralement deux types d'alliages :
Alliages de substitution et d'insertion.

II.2. Propriétés des alliages

Les propriétés des alliages diffèrent de celle de leurs éléments constitutifs. La résistance mécanique des alliages est meilleure que celles de ses constituants pris séparément.

Les propriétés des alliages dépendent de 4 facteurs qui sont :

- 1- Leur composition chimique établie par analyse chimique.
- 2- La constitution physico-chimique qui se définit par la nature et la proportion des constituants.
- 3- La structure cristallographique des constituants
- 4- L'état mécanique caractérisé par l'existence des contraintes propres aux matériaux

II.3. Préparation des alliages

Les alliages peuvent être fabriqués **par fusion**. La métallurgie des poudres permet la préparation d'alliages aux propriétés spécifiques. Pendant le frittage, les alliages sont produits en mélangeant des poudres sèches de matériaux, en pressant sous haute pression et en chauffant à des températures supérieures à leurs points de fusion.

Une autre technique de préparation des alliages est **l'implantation ionique**. Il s'agit d'une technologie à faisceau d'ions adaptée du processus de fabrication des circuits intégrés : des éléments tels que le carbone et l'azote sont projetés sur du métal dans une chambre à vide,

afin d'obtenir un alliage résistif en couche mince à la surface du métal. Par exemple, en bombardant du titane avec de l'azote, des alliages de bonne qualité pour implants prothétiques peuvent être obtenus [3].

II.4. Fer et alliages ferreux

II.4.1. Propriétés physico-chimiques du fer [4].

Point de fusion	Structure cristalline			Masse volumique	Conductivité thermique
	$\theta_f = 1\,538^\circ\text{C}$ et $1\,394^\circ\text{C}$	$1\,394^\circ\text{C}$ et 912°C	912°C et l'ambiante		
$1\,538^\circ\text{C}$	CC (ferrite δ)	CFC (austénite γ)	CC (ferrite α)	$\rho = 7\,870$ kg/m^3	$\lambda = 30$ à 75 W $\cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$

II.4.2. Alliages ferreux

II.4.2.1. Aciers

Le Carbone est l'élément qui se trouve dans la plupart des alliages avec des proportions variables. Ainsi, l'acier contient moins de 2 % de carbone ; A l'inverse, les fontes contiennent plus de 2% de carbone. Dans ces deux cas, d'autres éléments d'alliage peuvent être ajoutés en quantités très différentes, à condition que l'élément fer reste le plus important.

Cette limite de 2 % correspond pratiquement à l'extrémité du palier eutectique γ -Fe₃C du diagramme fer-carbone (figure II.1). Ainsi, tout au moins à l'équilibre, les aciers se solidifient sans apparition d'eutectique c'est-à-dire en l'absence de carbures Fe₃C primaires. Inversement les fontes contiennent toujours de tels carbures formés à haute température. De même dans les aciers, les carbures pourront toujours être dissouts dans le domaine γ monophasé, à l'inverse des fontes.

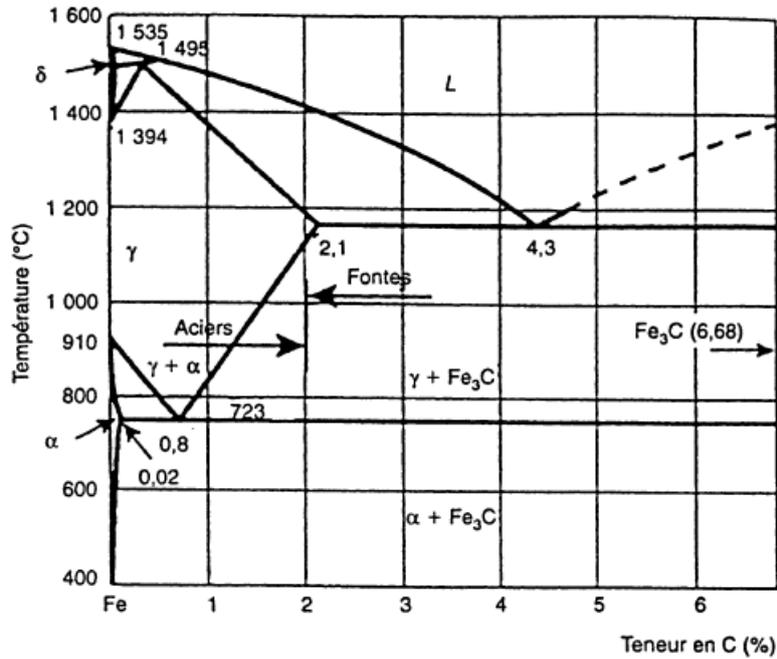


Figure II.1 – Diagramme Fe-C. [5]

Les différentes familles d'aciers ont été classées en fonction de deux critères, l'un de composition et l'autre de niveau de qualité¹. Ainsi, on distingue (figure II.2)

1. Selon l'analyse chimique :

- les aciers non alliés ≤ 1 % d'alliage
- peu alliés – teneur de chaque élément d'alliage ≤ 5 %
- très alliés (cette dernière distinction n'est pas normalisée) ;

2. Selon le niveau de précision et de sévérité apporté aux garanties des propriétés d'usage :

Les aciers de qualité et spéciaux. : Se compose des quatre séries suivantes :

- Les aciers de construction peuvent être alliés ou non alliés à cette famille ont été associés les aciers pour appareils à pression
- Les aciers à outils choisis pour la préparation de tous les outillages : : usiné, mise en forme... ; ils sont non alliés ou alliés ;
- Les aciers inoxydables résistant à la corrosion et fortement alliés ; ils sont apparentés aux aciers réfractaires ;
- Les aciers spéciaux variés.

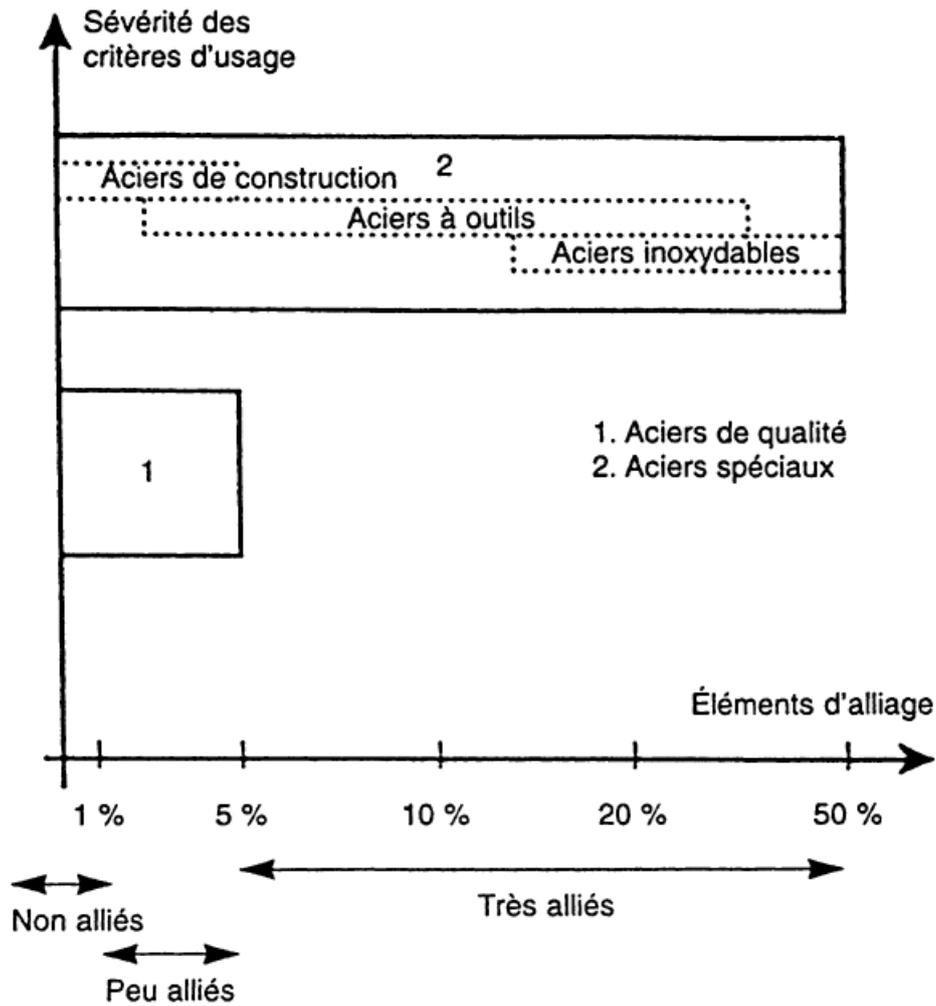


Figure II.2 : Principales classes d'aciers [5].

II.4.2.1.1. Traitements thermiques des aciers

Sous condition de s'écarter de l'équilibre thermodynamique, diverses phases et structures métastables apparaîtront lors du refroidissement de l'acier, en particulier de la martensite dans le fer pur. Pour les aciers hypoeutectoïdes, la transformation perlitique est précédée par l'apparition de ferrite ; pour les aciers hypereutectoïdes, elle est précédée par l'apparition de cémentite.

Tableau II.1 Constituants métallographiques d'équilibre [5].

<p>Austénite Solution solide cfc de carbone dans le fer gamma malléabilité.</p>	
<p>Ferrite Solution solide cc de carbone dans du fer alpha. Faible ténacité et peut dur</p>	
<p>Pearlite Composé de 88% de ferrite et 12% Cémentite représentant le mélange eutectoïde</p>	
<p>Cémentite Composé défini Fe₃C. Carbure de fer à structure cristalline orthorhombique. Très dur et fragile</p>	
<p>Ferrite + pearlite Mélange caractéristique des aciers hypoeutectoïdes. Proportions variables selon la teneur en carbone. Les grains de ferrite germent le long des joints de grains de l'austénite au refroidissement à la traversée du domaine $\alpha + \gamma$.</p>	
<p>Pearlite + cémentite Mélange caractéristique des aciers hypereutectoïdes. Proportions variables selon la teneur en carbone, mais n'excédant jamais 20 % de cémentite dans les aciers. Le réseau de cémentite se forme le long des joints de grains de l'austénite au refroidissement à la traversée du domaine $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$.</p>	

II.4.2.2. Fontes

Les fontes leurs bonnes propriétés d'écoulement permettent d'obtenir des pièces de fonderie aux formes complexes. Du fait de leur forte proportion de carbone, entre 2% et 4%, ils sont généralement fragiles, peu ductiles (inadaptées s à la déformation à froid : forgeage et laminage) et difficilement soudables [4].

Fonte grise à graphite lamellaire (fonte L) : sa structure est principalement constituée de graphite lamellaire, contenant 3 à 4 % de carbone, 1 à 3 % de silicium et 0,5 à 1 % de manganèse.

Fonte blanche : La fonte blanche se caractérise par l'absence totale de graphite, puisque l'excès de carbone par rapport à sa solubilité maximale dans l'austénite se combine avec le fer sous forme de carbures stables.

Fonte Graphite Sphéroïdal (GS) : Obtenu par un traitement spécial du métal liquide qui, lors de la solidification, provoque du graphite non pas en lamelles, mais sous forme de particules quasi-sphériques (10 à 100 µm de diamètre). Différence - Capital - La base en métal est comparable à la fonte grise ordinaire. La forme sphérique du graphite lui-même a une résistance mécanique négligeable, ce qui permet d'ajuster la répartition des contraintes dans la matrice et de mieux obtenir les propriétés de l'acier correspondant.

Fonte malléable (cœur blanc MW (type européen) ou cœur noir MB (type américain) : 2 % à 3 % de carbone et 0,4 % à 1 % de silicium. Le carbone est agrégé sous forme de nodules. Ils ont des propriétés comparables à un acier doux. Elle permet le moulage de pièces minces et résilientes (non fragiles) mais est très coûteux Exemples : bogies de wagons de marchandises, tambours de freins, disques de freins, carters, etc.

Fontes spéciales alliées

Fontes alliées : Les fontes peu alliées ou modérément alliées en nickel, chrome, cuivre, étain, molybdène, titane..., ne modifiant pas la structure mais rendant seulement la matrice plus fine, plus homogène, plus sensible aux traitements thermiques.

Fontes grises fortement alliées (40 % de métaux divers) fontes austénitiques au nickel (cuivre) chrome, fontes ferriques à haute teneur en silicium ou en aluminium.

II.5. Alliages légers et ultra légers

Les alliages légers sont en aluminium et les alliages ultralégers en magnésium.

II.5. 1.. Alliages d'aluminium

- **Aluminium et alliages avec écrouissage et solutions solides**

Aluminium non allié : il résiste très bien à la corrosion ; il a une très bonne conductivité thermique et électrique et il est soudable

(Al-Mn) ses propriétés mécaniques sont améliorées grâce à des précipités de phase Al_6Mn ; il a une bonne aptitude à la mise en forme et bonne résistance à la corrosion et il est ; soudables

(Al-Mg) améliore ses propriétés mécaniques en dissolvant le magnésium en solution solide ; il résiste à la corrosion et convient à l'anodisation, excellente soudabilité.

- **Alliages d'aluminium à durcissement structural**

(Al-Cu). Durcissement par la précipitation de Al_2Cu ; faible résistance à la corrosion ; difficilement soudable.

(Al-Mg, Si) Alliage d'aluminium magnésium, silicium. Durcissement par précipitation contrôlée de la phase Mg_2Si , bonne formabilité à chaud et à froid ; bonne résistance à la corrosion, soudable.

(Al-Zn). Subit un durcissement par précipitation contrôlée de phase $MgZn_2$ par addition de Mg ; très bonnes propriétés mécaniques ; résistance à la corrosion et soudabilité moyennes.

- **Autres alliages d'aluminium**

(Al-Si). Propriétés mécaniques médiocres, faible ductilité, bonne résistance à la corrosion.

Des alliages Al-Fe destinés à l'emballage ménager, des alliages **Al-Sn** à faible coefficient de frottement, des alliages **Al-Li** à masse volumique plus faible et module de Young plus élevé que les alliages classiques.

II.5.2. Alliages de magnésium

Alliages Mn– Zr. La taille des grains est limité par le zirconium, d'autre élément peuvent être additionnés pour un bon durcissement structural

Alliage magnésium manganèse. Applications électrochimiques telles que la protection cathodique de l'acier

II.6. Superalliages

Les superalliages sont divisés en trois catégories. Ce sont des alliages qui résistent à la corrosion lorsqu'ils sont soumis à de fortes contraintes mécaniques à température et pression élevées.

1. Les superalliages à **base de fer**, qui contiennent de 15 à 20 p. 100 de chrome ;
2. Les superalliages à **base de nickel-chrome**
3. Les alliages à **base de cobalt**.

Les superalliages sont principalement utilisés dans les réacteurs chimiques et pétrochimiques et les raffineries [4].

II.7. Alliages à base de cuivre

Les alliages de cuivre indiquent un groupe d'alliages composés de cuivre, appelés alliages de cuivre qui résistent bien à la corrosion.

II.7.1. Cuivres industriels et cuivres faiblement alliés

- **Cuivre à l'argent** (0,08 %). Température de recristallisation plus élevée, tenue au fluage améliorée.
- **Cuivre au cadmium** (0,7 à 1 %). Propriétés mécaniques très augmentées par rapport au Cu pur. Applications : fils et ressorts conducteurs (Exemples : « bronzes téléphoniques » pour les lignes électriques : Cu – Cd 1 Sn 0,15 ou Cu – Cd 0,9 Sn 0,4).
- **Cuivre Chrome** (0,5 à 0,9%). Alliages durcissant, Conserve ses propriétés mécaniques jusqu'à 450°C. application : Pièces électromécaniques thermiques (électrodes de soudage, composants de freinage, contacteurs de puissance).
- **Cuivre au beryllium** (2 %). Alliage à durcissement structural, à propriétés mécaniques très élevées conservées jusqu'à 300 °C. Nombreuses applications en électromécanique (variante Cu – Co 2,5 Be 0,5, à résistance mécanique plus faible, mais conductivité plus élevée).

II.7.2. Laitons : alliages cuivre-zinc de 5 à 45 %Zn

- Monophasés jusqu'à environ 33 % Zn, biphasés au-delà (figure I.3).
- Se prêtent à la mise en forme et à l'usinage de précision (avec addition de Pb).
- Propriétés mécaniques croissantes avec la teneur en zinc (« métal de Muntz » Cu-Zn40).

- Bonne résistance à la corrosion dans de nombreux milieux, améliorée par addition d'étain (laiton « amirauté » : Cu-Zn29Sn1) ou d'aluminium (Cu-Zn22Al2, résistant à la corrosion et à l'érosion par cavitation).

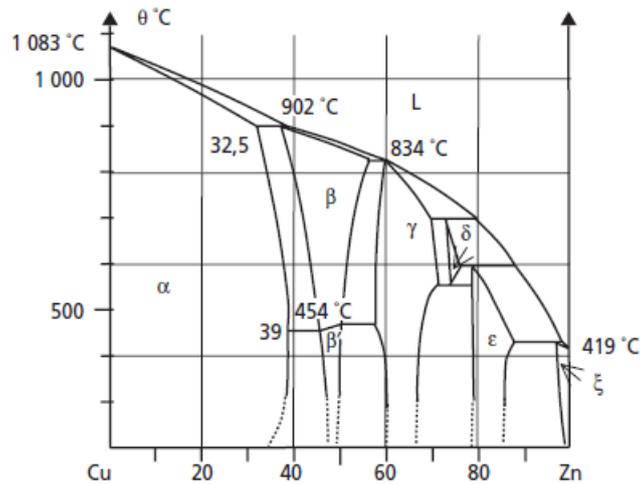


Figure II.3 Diagramme de phases Cu-Zn.[4]

II.7.3. Bronzes : alliages cuivre-étain de 3 à 20 %Sn

- **Bronzes monophasés** (1,25 à 10 % Sn). Plus résistants que les laitons à la corrosion marine, mais plus chers. Applications : diaphragmes, contacts électriques, soufflets, ressorts
- **Bronzes biphasés** (10 à 20 % Sn). Alliages de fonderie (très bonne coulabilité); très bonne résistance à la corrosion (pompes, vannes), bonnes propriétés mécaniques et bonne résistance au frottement et à l'usure (avec éventuellement addition de zinc ou de plomb : coussinets, engrenages, pignons).
- **Bronze à cloches** (20 à 25 % Sn). Bonne sonorité à cause de la forte proportion de phase δ dure et fragile.
- **Bronze à miroirs** (30 à 35 % Sn).

II.7.4. Cupro-aluminiums

- Monophasés jusqu'à 8 % Al (figure I.4) , malléables à froid. Bonnes propriétés mécaniques, combinées à une bonne résistance à la corrosion marine, corrosion sous contrainte.
- Biphasés α + γ₂ : moins ductiles, mais résistance mécanique supérieure. La transformation eutectoïde se prête à un traitement de trempe martensitique (peu

durcissant) et revenu permettant d'affiner la structure. Applications : tubes d'échangeurs thermiques, condenseurs, organes de pompes, quincaillerie marine...

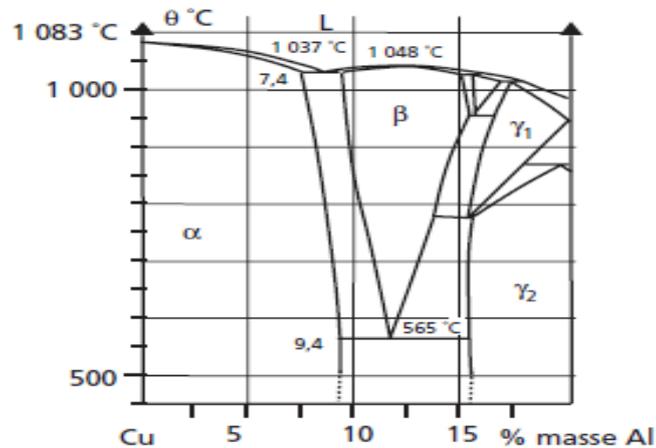


Figure II.4 Diagramme de phases Cu-Al. [4]

II.7.5. Autres alliages de cuivre

Cupro-nickels. La solubilité de Ni et Cu est indépendante du rapport de phase solide. Excellente résistance à la corrosion par l'eau de mer. Applications : condenseurs de navires, moteurs marins, échangeurs thermiques marins, industrie chimique...

II.8. Alliages à base de titane

Il existe 3 catégories d'alliages de Ti.

Les éléments d'alliage sont soit alphagènes (Al, O₂, N₂, B, C), soit bêtagènes (Mo, V, Nb, Cr, Si, Ta, Mn, Fe), soit neutres (Sn, Zr).

- **Alliages α** soudables, mais difficiles à déformer à froid ;
- **Alliages β** Bonne déformabilité à froid ; bonne ténacité. Applications : industrie chimique (excellente tenue à la corrosion), industrie aéronautique et spatiale (bonne résistance au fluage et faible masse volumique). Des composés intermétalliques Ti-Al sont en développement pour le même type d'applications.
- **Alliages α + β** Soudables avec précautions ; déformabilité à froid moyenne ; meilleures propriétés mécaniques ajustables par traitements thermiques

II.9. Composites base métallique

Les composites sont constitués d'une matrice continue renforcée par des fibres [1]. Ces fibres résistantes sont immergées dans une matrice qui les retient et assure la cohésion de l'ensemble. Les propriétés mécaniques des composites fibreux dépendent de la quantité, de la dimension et surtout de l'orientation des fibres.

Un composite a matrice métallique (CMM) est un mélange de métal avec un renfort sous forme de particule, de filaments ou de fibre comme le silicium de carbure (SiC) et les alumines (Al_2O_3). Ce renfort permet au métal d'avoir de meilleures propriétés au niveau de la rigidité et la résistance thermiques [6]. Les premiers composites CMM étaient ceux avec une matrice à base d'aluminium. La figure ci-dessous est une vue de coupe qui permet d'observer la disposition des fibres dans la matrice métallique.

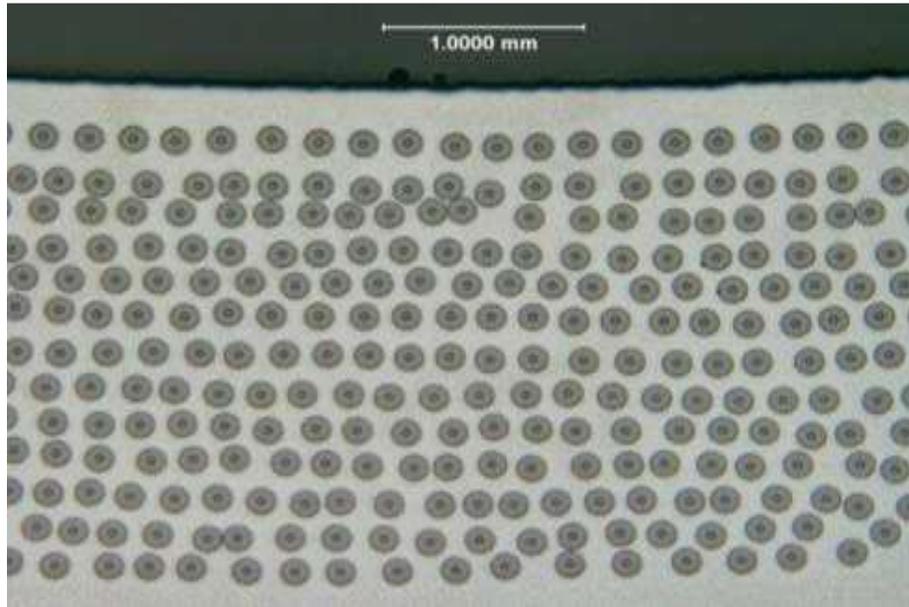
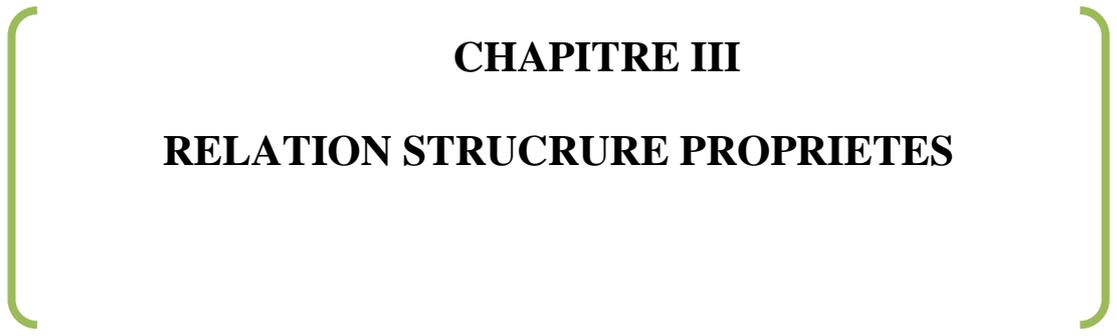


Figure II.5: Vue de coupe d'un composite à matrice métallique à mono filament [6]

Tableau II.2 : Principaux avantages et inconvénients de CCMs [6]

Avantages	Inconvénients
Rigidité	Cout de fabrication
Resistance à la traction	Matériau peu connu
Résistance thermique Resistance impact	Difficile à former
Aucune moisissure	Problème de corrosion



CHAPITRE III
RELATION STRUCRURE PROPRIETES

RELATION STRUCTURE PROPRIETES

III.1. Introduction

Les matériaux ont un ensemble de propriétés qui déterminent leur comportement. Les caractéristiques d'un matériau sont généralement déterminées à l'aide de tests standard, selon le type de sollicitation extérieure, on distingue trois types de propriétés : Les propriétés mécaniques, qui traduisent le comportement d'un ensemble d'efforts sur un matériau formé. Les propriétés physiques mesurent comment un matériau se comporte sous l'influence de la température, des champs électriques ou magnétiques ou de la lumière. Les propriétés chimiques caractérisent le comportement des matériaux dans les milieux réactionnels [1].

III.2. Liaison métallique

La liaison métallique est caractérisée par l'agrégation d'électrons de liaison répartis dans tout le réseau ionique. Les métaux sont ainsi composés d'ions occupant des positions définies, formant des réseaux et baignant dans des « nuages » d'électrons ». La position des ions est déterminée par les forces électrostatiques attractives et répulsives exercées entre ces ions positifs et le nuage d'électrons délocalisé [7].

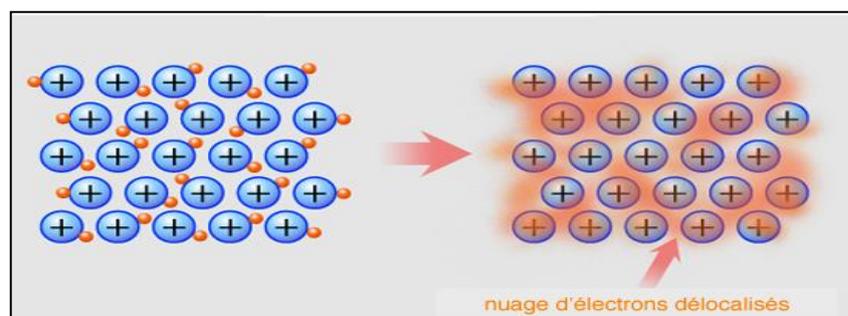


Figure III.1 : Liaison métallique [8]

III.3. Dislocation, déformation des métaux

III.3.1. Défauts dans les cristaux métalliques

Un cristal métallique parfait, formé par la répétition périodique de la maille élémentaire. Les structures réelles, surtout dans le cas des métaux, comportent en général de nombreux défauts que nous allons analyser maintenant. C'est d'autant plus important que certaines propriétés dépendent de ces défauts : c'est le cas, de la limite d'élasticité, de la déformation plastique ou de la diffusion, par exemple.

III.3.1.1. Défauts ponctuels

Ce sont des défauts dont la taille est comparable à la distance entre les atomes. Les défauts ponctuels se répartissent en trois catégories : lacunes, interstitiels et atomes de substitution, comme le montre la figure ci-dessous.

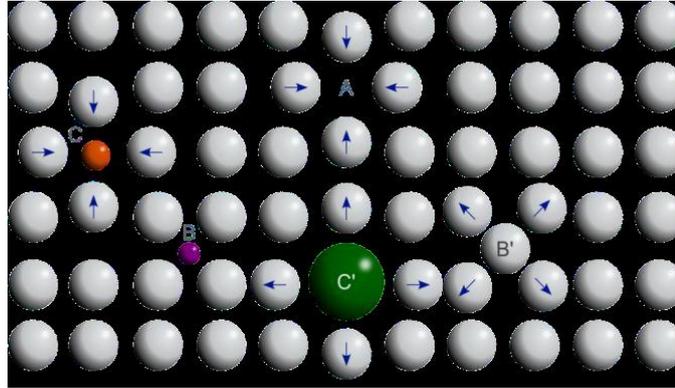


Figure III.2 : A- Lacune B- Atome étranger interstitiel B'-Auto-interstitiel C et C'- Atomes étrangers en substitution [1]

III.3.1.2. Lacunes

Les lacunes sont des vides qui existent quand l'emplacement normal d'un atome n'est pas occupé. La présence de lacunes dans le réseau provoque sa déformation ; les atomes proches se déplacent vers le vide résultant pour rétablir l'équilibre des forces de liaison. Les lacunes se déplacent constamment à l'intérieur du cristal en raison des perturbations thermiques.

III.3.1.3. Défauts linéaires ou dislocations

Les dislocations sont des défauts cristallins causés par un désordre structurel centré sur une ligne

Un cristal à réseau cubique idéal (figure III.3) selon un plan ABCD en déplaçant sa partie supérieure d'une distance interatomique. Pour permettre de reformer les liaisons interatomiques, il est nécessaire que le déplacement s'effectue le long du plan de coupe ABCD. Il existe dans ce plan deux directions de déplacement particulières :

Lorsque les atomes se déplacent dans la direction perpendiculaire à la ligne AB (figure III.3.b), on comprime la partie supérieure du cristal. On observe la formation d'un plan réticulaire ABEF, qui se termine à l'intérieur du cristal le long de la ligne de dislocation (ligne AB). Les plans atomiques s'enfoncent dans le cristal comme un coin, d'où le nom de ce type de défaut de **dislocation en coin**. A l'extérieur du cristal, on observe la formation d'une marche CC'DD' dont la largeur caractérise le déplacement des atomes le long du plan de coupe.

Si le déplacement atomique est parallèle à la ligne de dislocation AB (Fig. III.3.c), on induit une torsion hélicoïdale du cristal qui a la ligne AB comme axe. Ce défaut linéaire est appelé **dislocation-vis**. Les signes extérieurs du glissement des atomes sont les marches ADD' et BCC'.

Tout autre déplacement dans le plan ABCD formant un angle quelconque avec la ligne AB produit une dislocation mixte, c'est-à-dire une dislocation ayant en même temps une composante-vis et une composante-coin.

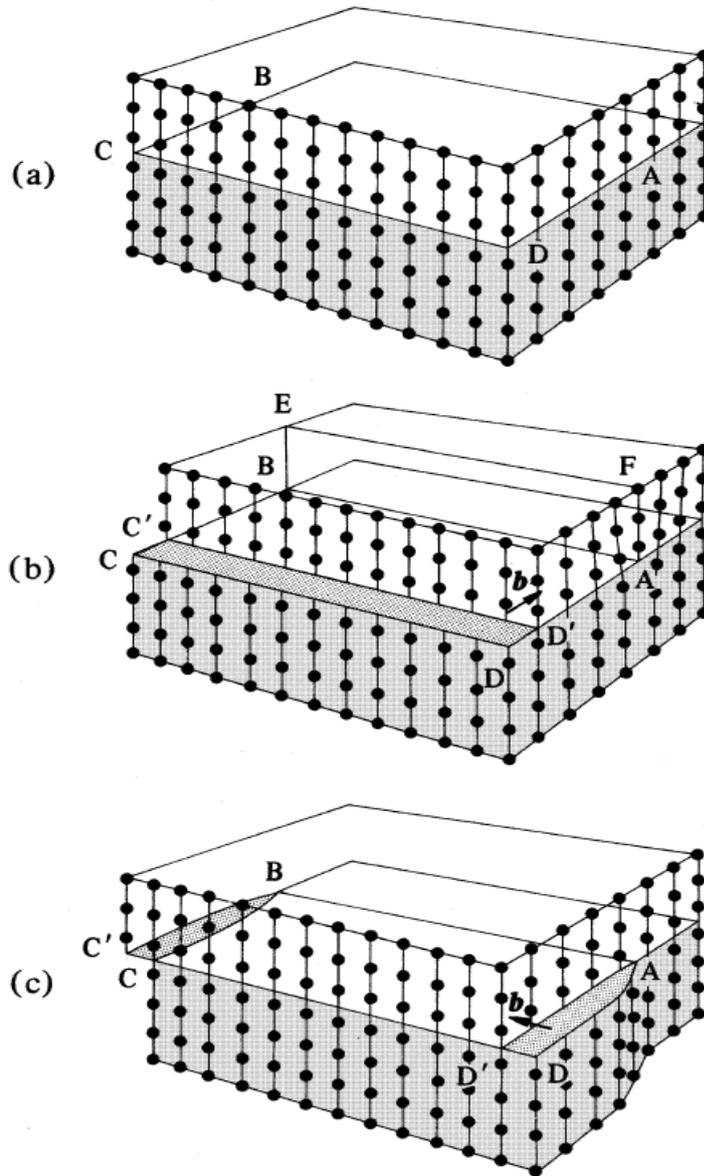


Figure III.3 : dislocations dans un cristal a réseau cubique : (a) réseau sans défaut ; (b) dislocation-coin; (c) dislocation-vis [1].

Le vecteur caractérisant l'amplitude, la direction et l'orientation du déplacement des atomes de dislocation est appelé vecteur de Burgers, b . On le détermine par la méthode dite du circuit de Burgers qui est résumée à la figure III.4. Cette méthode représente un plan réticulaire perpendiculaire à la ligne de dislocation. Le circuit de Burgers, qui se parcourt, par convention, dans le sens des aiguilles d'une montre, s'effectue au départ d'un atome quelconque du plan réticulaire et il comporte un nombre de pas identique dans toutes les directions

- Si le circuit se déroule dans un plan réticulaire d'un cristal parfait (figure III.4 (a)), on revient à l'atome de départ et au vecteur $b = 0$.
- Si le circuit se déroule autour d'une dislocation-coin (figure III.4 (b)) ou d'une dislocation-vis (figure III.4 (c)), on ne revient pas à la fin du circuit à l'atome de départ et le défaut de fermeture du circuit est un vecteur qui définit le vecteur de Burgers.

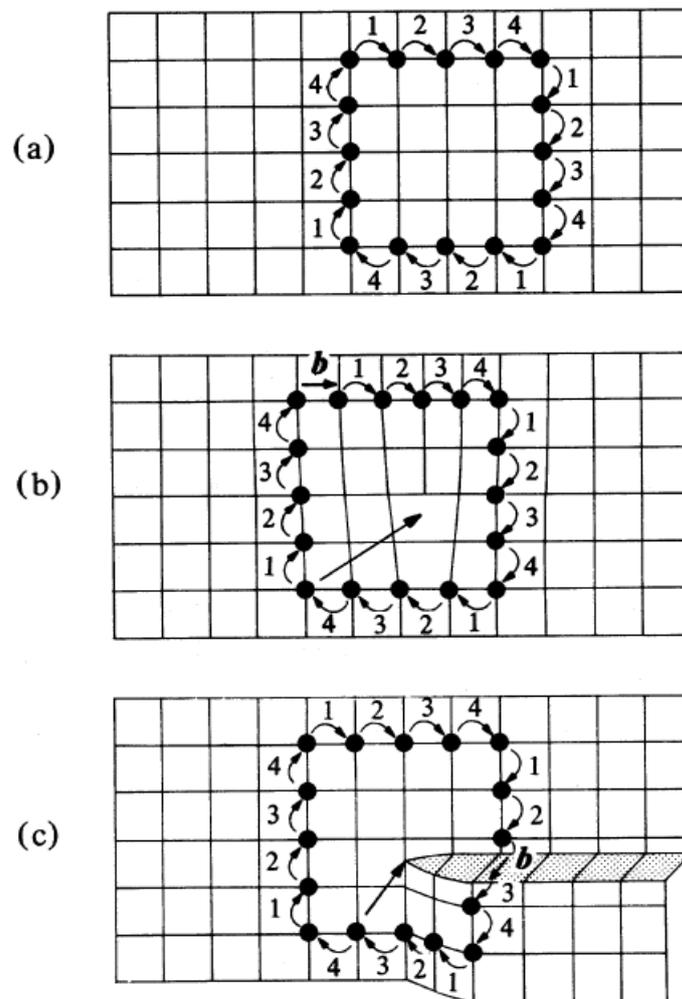


Figure III.4 : Circuit de Burgers permettant la détermination du vecteur de Burgers b . [1]

III.4. Courbes de traction d'un métal

III.4.1. Elasticité

Les propriétés mécaniques des métaux et des alliages déterminent les problèmes de formation des matériaux et leur comportement dans différentes applications industrielles.

La sélection des matériaux pour les pièces industrielles dépend des propriétés mécaniques, de la résistance, de la dureté et de la ductilité. Il est ainsi nécessaire de mesurer ces grandeurs physiques par des essais mécaniques. L'essai de traction est la procédure expérimentale la plus largement utilisée dans l'étude du comportement mécanique et permet d'étudier les propriétés mécaniques fondamentales.

III.4.2. Essai de traction.

Une première façon simple de caractériser le comportement d'un métal consiste à effectuer un essai de traction.

L'essai de traction consiste à appliquer sur une éprouvette axisymétrique, en général cylindrique, du matériau d'étude un effort F et à mesurer l'allongement correspondant Δl ou inversement d'imposer l'allongement Δl et à mesurer l'effort F . F et Δl sont des grandeurs physiques liées à la structure ici à l'éprouvette. Afin de les interpréter et ainsi de caractériser le matériau, on introduit des variables relatives au matériau : la contrainte σ et la déformation ε [9].

La contrainte σ associée à la force F est définie par :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad \text{III.1}$$

Avec S la section de l'éprouvette.

Cette grandeur σ est à distinguer de la contrainte nominale (ou conventionnelle) σ_n liée à la structure. La contrainte nominale est le rapport entre la force et la surface initiale de l'échantillon) S_0

$$\sigma_n = \frac{F}{S_0} \quad \text{III.2}$$

La déformation dite déformation vraie, est égale au cumul des déformations élémentaires

$$\varepsilon_n = \frac{\delta l}{l} \quad \text{III.3}$$

Cette grandeur est à distinguer de la déformation nominale liée à la structure. La déformation nominale (ou allongement relatif) est le rapport entre l'allongement Δl et la longueur initiale l_0 .

$$\varepsilon_n = \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{III.4}$$

l_0 désigne la longueur initiale de l'éprouvette (il s'agit de la longueur entre congés raccordant le corps de l'éprouvette à ses têtes). On peut aussi bien considérer une longueur de base repérée initialement sur le corps de cette éprouvette.

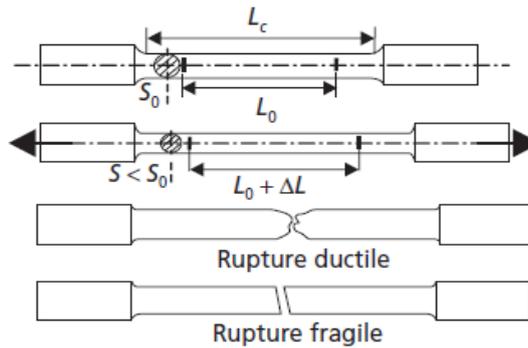


Figure III.6 : Schéma d'une éprouvette de traction cylindrique et de son évolution en cours d'essai [10].

III.4.3. Plasticité

Dans la première partie de l'essai de traction, lorsqu'une force est appliquée, le matériau se déforme élastiquement, c'est-à-dire que la courbe de la charge et de la décharge sont mêmes. Après le chargement, l'éprouvette reprend sa longueur initiale. Après un certain seuil de contrainte (appelé limite d'élasticité), la déformation est non linéaire non réversible et une déformation irréversible se produit à la décharge (Fig. III.7).

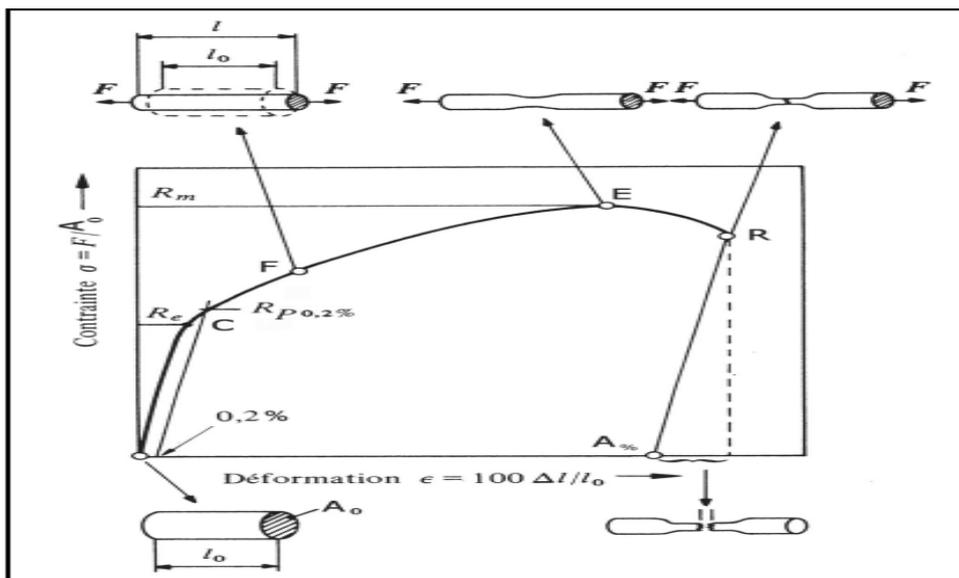


Figure III.7 : Traction uni axiale, comportement élastoplastique [11]

On peut y distinguer quatre zones :

- (1) une zone élastique (O à C)
- (2) une zone d'écoulement (C à F)
- (3) une zone d'écrouissage (F à E)
- (4) une zone de striction (E à R)

Dans la zone élastique, l'éprouvette non chargée retrouve sa longueur initiale. Le domaine (O à A) : les contraintes sont totalement proportionnelles à la déformation. Lorsque N cesse d'agir, $\Delta l \rightarrow 0$ et la pièce retrouve sa longueur initiale l_0 .

Le point A correspond à la limite de proportionnalité ou la contrainte est R_p . Le point C représente la fin de la zone élastique de contrainte R_e (limite apparente d'élasticité). Les déformations sont encore petites, de l'ordre de 0.1 ... 0.2 %.

Nous pouvons aussi définir, la limite d'élasticité conventionnelle (notée $R_{p0.2}$ (Limite de proportionnalité à 0.2 %)) sera définie comme étant la contrainte correspondant à une déformation résiduelle, après déchargement, de 0.2 %.

Dans la zone d'écoulement (C à F), l'acier s'écoule plastiquement sous une contrainte constante. Les allongements relatifs peuvent aboutir à 4 ... %

(C à E) c'est le domaine des grands allongements ; Lorsque N n'agit pas, la pièce reste déformée.

A partir du point F, le matériau se resserre (zone d'écrouissage), l'allongement s'accroît plus rapidement que la charge. La section de l'éprouvette diminue lentement.

Au-delà du point E, la réduction de section est localisée et devient très prononcée (striction). Malgré la charge réduite, l'allongement a continué d'augmenter jusqu'à la rupture ($A\% = 25. \% .$).

Au point E, la valeur de contrainte de rupture correspondante est notée R_m , bien que cette valeur apparaisse dans R. En pratique, la contrainte vraie à la rupture doit tenir compte de la section vraie (striction). Le diagramme d'essai aurait dès lors l'allure représentée en traits pointillés.

Il convient de noter que l'allongement réel significativement plus élevé près de la zone de rupture doit également être pris en compte.

III.4.4. Essai de résilience (résistance aux chocs) dans les métaux

La résilience est la capacité d'un métal à résister aux contraintes et à retrouver sa structure d'origine après déformation.

L'essai de résilience permet de mesurer la résistance au choc d'un matériau. La résilience correspond à l'énergie nécessaire pour provoquer la rupture d'une éprouvette de métal standard d'une section de 1 cm². L'essai Charpy permet de mesurer cette caractéristique il s'agit d'un test très simple: l'éprouvette est constituée d'une barre de métal parallélépipédique entaillée en "U". L'éprouvette est maintenue sur la semelle de l'appareil par des pinces. La barre est ensuite frappée derrière l'encoche par une masse montée sur un pendule. La hauteur d'élévation du pendule permet de mesurer l'énergie absorbée [11].

L'expression de la résilience est le rapport à l'énergie absorbée par la rupture sur la section rompue de l'éprouvette.

$$K = \frac{W(\text{Energie de rupture en joule})}{S(\text{section rompue en m}^2)}$$

III.5

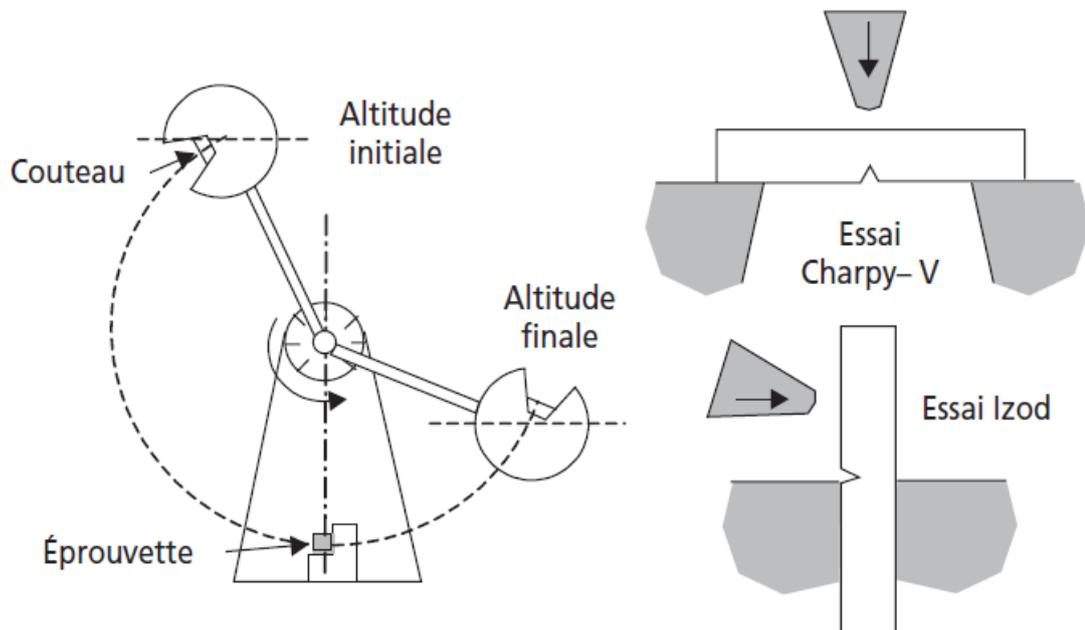


Figure III.8 : Schéma d'un Mouton-pendule de Charpy ; essai Charpy-V et essai Izod. [4].

CHAPITRE IV
PROBLEMES DE CORROSION DES METAUX
ET ALLIAGES

PROBLEMES DE CORROSION DES METAUX ET ALLIAGES

IV.1. Introduction

La corrosion désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs gazeux ou en solution. La corrosion coûte cher et pose de problèmes : elle induit de graves dommages, cause de nombreux accidents et n'est pas sans conséquences écologiques notables [12].

Exemple : rouille des aciers ordinaires en atmosphère humide

IV.2. Présentation des problèmes de corrosion aqueuse rencontrés dans les véhicules

Malgré toute la protection contre l'oxydation approprié au processus de fabrication des voitures modernes, nous ne sommes toujours pas à l'abri. Il faut constamment contrôler la corrosion et traitez-la avant qu'elle ne se propage

Le type de rouille le plus dangereux est celui que vous ne pouvez pas voir, et il se forme dans :

- Les parties basses
- Les bas de portes
- Les passages de roues
- Le compartiment moteur
- Les antennes
- Les supports de batterie, d'essuie-glaces...
- Les serrures

IV.3. Différents processus de la corrosion

- Corrosion chimique (sèche).
- Corrosion électrochimique (humide).
- Corrosion biochimique.
- Corrosion accompagnée d'érosion (mécanique).

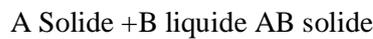
IV.3.1. Corrosion chimique (sèche)

C'est une réaction hétérogène entre le métal et la phase gazeuse. Le processus redox de corrosion chimique a lieu dans le domaine atomique et il n'y a pas d'électrolyte dans le milieu

environnant, donc la corrosion chimique pure n'implique pas le passage de courant électrique. Le flux d'électrons s'arrête puisque l'échange d'électrons entre les partenaires de réaction a lieu directement.

IV.3.2. Corrosion électrochimique (humide)

C'est le phénomène de corrosion le plus intéressant et il se manifeste quand le réactif est liquide ou métallique ou qu'il existe une hétérogénéité dans le réactif, démontre une dissymétrie de composition. L'existence de ces hétérogénéités conduit à la formation d'une pile, à la suite de quoi un courant électrique circule entre l'anode et la cathode dans les réactifs, l'anode est attaquée (corrodée). Pour la corrosion électrochimique, nous avons :



En général il n'y a pas un métal idéalement pur, il renferme souvent des hétérogénéités ou le potentiel de corrosion est généralement distinct de celui de la matrice. Autrement dit, lorsque les métaux sont immergés dans le réactif, ils ne sont pas monophasés.

Même pour un alliage, si ces éléments d'addition sont en solution solide, on ne peut pas les considérer comme parfaitement monophasés, car ils présentent toujours des complexités. Ainsi, les légères différences de propriétés dans le métal définissent une cellule galvanique qui comporte des microcathodes et des microanodes en court-circuit, (des piles).

Les partenaires de la corrosion des métaux se répartissent en trois phases :

- la phase solide (Méta), où se circulent les électrons,
- la phase aqueuse, où se déplacent les ions,
- la phase gazeuse, qui contient l'oxydant.

Le système électrochimique qui en résulte constitue une micropile (Figure IV.1), dans laquelle on peut parler :

- D'une zone anodique, où a lieu l'oxydation du métal,
- D'une zone cathodique, où se produit la réduction du dioxygène,
- D'une circulation des électrons dans le conducteur métallique,
- D'une diffusion des ions obtenus dans la solution, avec conduction électrolytique

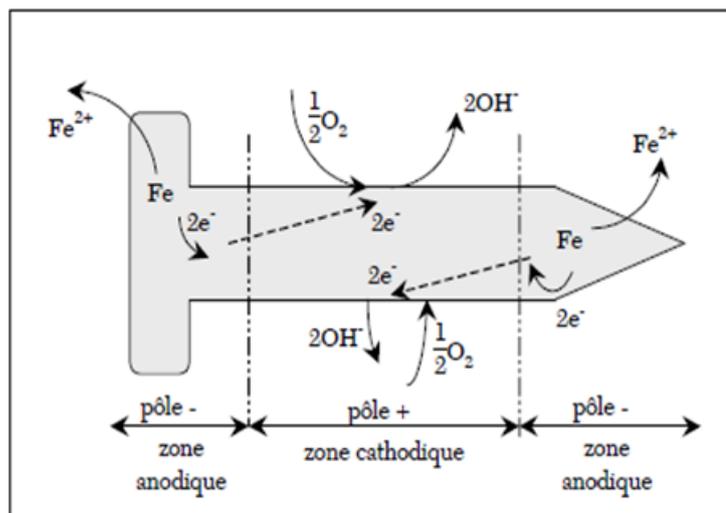


Figure IV.1 : Modèle de la micro-pile [13]

IV.3.2.1. Classification des différents types de corrosion humide

Le mécanisme de corrosion appartient toujours au schéma triphasé à trois composants de la micro-pile précédente.

- **Corrosion uniforme** : C'est l'aspect de la corrosion le plus souvent rencontré en pratique, puisque le métal est attaqué à la même vitesse de corrosion sur toute la surface.
- **Corrosion localisée** : C'est la corrosion qui se produit à des endroits anodiques spécifiques sur des surfaces ou des structures métalliques. Ce type de corrosion provient d'hétérogénéité dans le matériau.

Les différents types de corrosion localisée sont :

- Corrosion par piqûres
- Corrosion intergranulaires (intercrystallines)
- Corrosion sous contrainte
- Corrosion avec érosion
- Corrosion galvanique
- Corrosion par crevasses

- **Corrosion bactérienne** : Fréquente dans les réservoirs, tuyaux et pompes utilisés dans l'industrie alimentaire : ce sont les bactéries qui déterminent les différents niveaux d'oxygène et donc la corrosion.
- **Corrosion par aération différentielle** : Les pièces métalliques sont souvent affectées par des fluides avec différents niveaux d'oxygène ; pièces posées sur le sol, pièces peintes ou enduites d'un seul côté, tuyaux. Dans ce cas, différentes pressions partielles

d'O₂ provoquent différents potentiels redox, qui forment l'anode et la cathode puis déclencher le mécanisme de corrosion. Le O₂ atteignant la partie

- métallique l'empêche de s'oxyder dans les zones où l'oxygène arrive, mais provoque une oxydation dans les zones les moins aérées.

On définit trois domaines

Domaine de corrosion : Le métal est thermodynamiquement attaqué il se corrode c-a-d se transforme en espèce dissoute Fe²⁺, Fe³⁺ dans le milieu environnant

Domaine d'immunité : Le métal Fe est thermodynamiquement inattaqué aucune modification de sa surface sous l'action d'un milieu ambiant.

Domaine de passivité : Le métal attaqué peut être protégé d'une couche d'oxyde ou hydroxyde protectrice

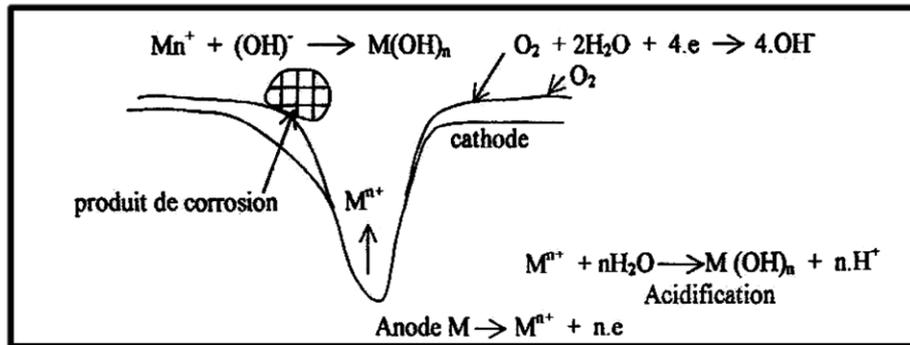


Figure IV.2 : Réactions intervenant lors de la formation d'une piqûre sur un métal en milieu neutre [14]

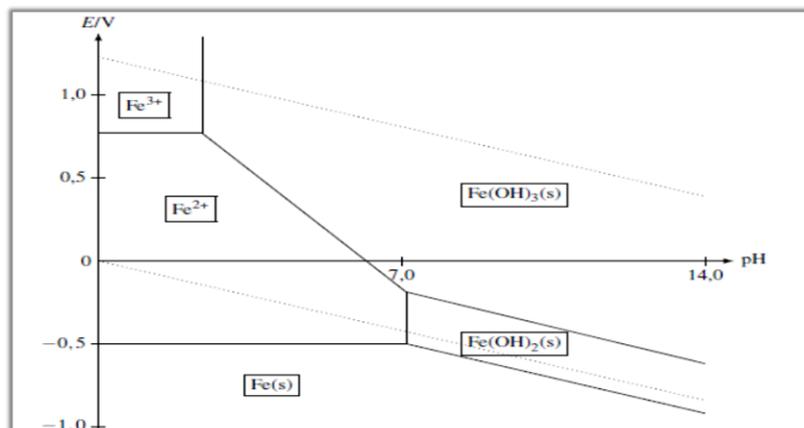


Figure IV.3 : Diagramme E-pH du fer [15]

IV.4. Protection par revêtement non métallique.

IV.4.1. Protection par revêtement métallique

Les revêtements métalliques sont généralement utilisés pour protéger l'acier de la corrosion atmosphérique. En plus de leur effet anti-corrosion, les revêtements métalliques ont généralement aussi une fonction décorative. Ils sont également utilisés comme protection contre l'usure.

Les revêtements métalliques peuvent être obtenus :

1-par électrolyse d'une solution contenant le cation du métal à déposer (électrozingage, chromage, nickelage, etc.)

2-par galvanisation qui est l'immersion de la pièce à protéger directement dans un bain de métal fondu.

Lorsque le métal protecteur est plus facilement oxydable (meilleur réducteur) que le métal à protéger (cas du zinc sur le fer par exemple), ce dernier restera protégé tant qu'il reste en contact avec la couche protectrice ainsi, un défaut de revêtement est sans conséquence sur la corrosion.

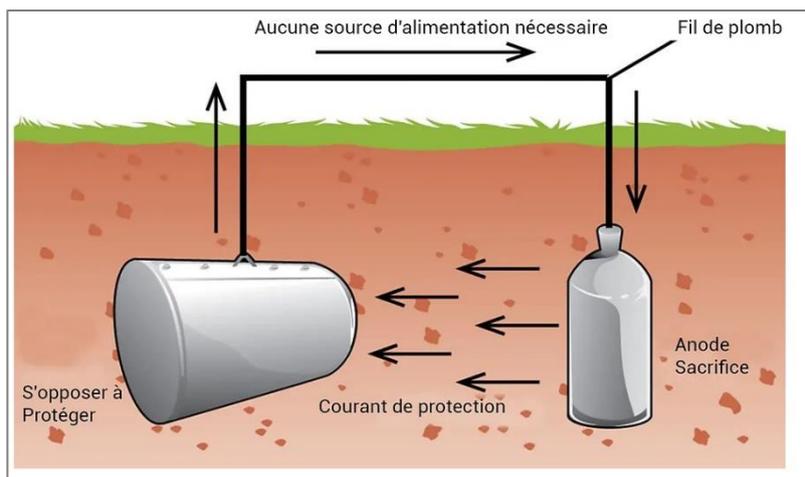
Lorsque le métal protecteur est plus difficilement oxydable (moins bon réducteur) que le métal à protéger (cas du nickel sur le fer par exemple) le moindre défaut dans la couche protectrice engendrera une corrosion galvanique.

IV.4.2. Protection par utilisation d'une anode sacrificielle

On peut protéger le fer en utilisant une anode sacrificielle, c'est -à-dire en associant, par contact électrique le fer avec un métal(M) plus réducteur que lui. Le métal pourra jouer le rôle d'anode et ce à la place du fer qui fera fonction de cathode (il y aura alors réduction du dioxygène dissous sur le fer). On rencontre très souvent cette méthode de protection sur les bateaux, les canalisations (pipe-lines) en acier.

IV.4.3. Protection cathodique à courant imposé (méthode active)

Dans certain domaine de potentiel, on se trouve dans la zone d'immunité du fer. A ce potentiel, le fer n'est pas attaqué, car le métal est la forme stable de l'élément. En reliant la plaque d'acier à un générateur et en imposant la tension **E** ou le courant désiré **i**, on amène le fer dans sa zone d'immunité, lequel se trouve alors protégé contre la corrosion. Ainsi, dans le cas de la protection cathodique, le métal à protéger est relié au pôle négatif (cathode) d'un générateur de courant continu. Le pôle positif est relié à une anode inerte (platine) ou sacrificielle (zinc, magnésium.). Cette technique est utilisée pour la cathodisation des conduites enterrées.



Figures IV.4 : Protection par utilisation d'une anode sacrificielle [16].

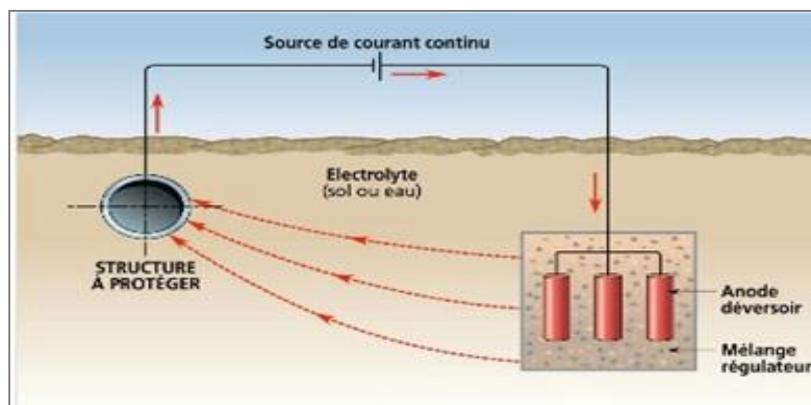


Figure IV.5 : protection cathodique à courant imposé [16].

IV.4.4. Protection anodique

La protection anodique (ou de passivation) consiste à former par voies électrochimique (ou éventuellement chimique) une couche d'oxyde protectrice à la surface du métal à protéger au moyen d'un générateur qui débite un courant permettant la formation de la couche de passivation. Cette méthode est notamment utilisée dans la protection de l'aluminium : par électrolyse d'une solution acide entre une anode d'aluminium et une cathode en acier, on génère une couche d'aluminium de quelques micromètres d'épaisseur, qui est ensuite traité thermiquement et par une solution de colorants afin d'en colmater les pores on obtient ainsi l'aluminium anodisé.

IV.4.5. Protection par inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion sont des composés chimiques que l'on ajoute en faible quantité dans le milieu corrosif pour ralentir voire stopper le processus de corrosion d'un métal. Ces

molécules forment une barrière empêchant le transfert des molécules corrosives vers le métal. Elles sont également susceptibles de renforcer une barrière préexistante tel qu'un oxyde.

En général, les inhibiteurs sont classés selon leur mode d'action. On distinguera ainsi :

- Les inhibiteurs cathodiques et anodiques ;
- Les inhibiteurs induisant une précipitation ;
- Les inhibiteurs organiques.

IV.4.6. Protection chimique superficielle

Pour isoler le fer de l'air humide, la couche protectrice est créée par une réaction chimique comme :

La phosphatation (ou parkérisation) des aciers, en plongeant les pièces dans des immersions d'acide phosphorique H_3PO_4 ,

L'utilisation de l'aluminium anodisé (dans la visserie, la boulonnerie et la construction automobile).

CHAPITRE V
STRUCTURE DES MÉTAUX ET ALLIAGES ET (TD)

STRUCTURE DES MÉTAUX ET ALLIAGES

V.1. Structures de base des métaux

L'observation des métaux et alliages explique qu'ils ont une coordination interne nommée structure. L'utilisation de certaines méthodes d'investigation nous permet de connaître les détails de la structure. On peut distinguer :

- la structure macrostructure ou macrographique
- la structure microstructure ou micrographique
- la structure cristalline

V.1.1. Structure macrostructure

L'examen macrographique utilise l'œil ou la loupe et il met généralement en exergue :

- La grosseur et la forme des grains
- Les traitements mécaniques tels que laminage et forgeage.
- La structure des dendrites qui est un cristal ramifié, en forme d'arbre
- La répartition des inclusions ou des cavités

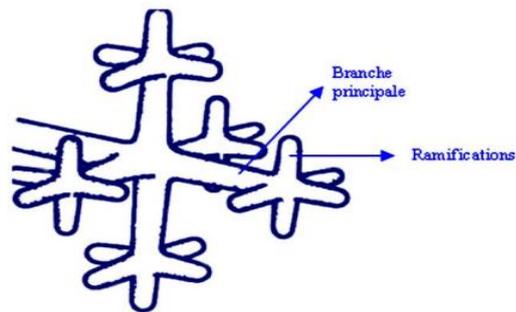


Figure V.1 : Représentation schématique d'une dendrite [18]

V.1.2. Structure microstructure

La microstructure des métaux, s'étudie au microscope optique à réflexion après polissage de l'échantillon et attaque chimique. Le polissage produit un état de surface comparable à celui d'un miroir et l'attaque chimique de la surface polie révèle les différences d'orientation cristallographique et de composition chimique. Les joints de grains et autres inhomogénéités apparaissent sous forme de lignes ou de zones noirs (figure V.2).

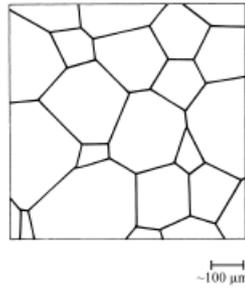


Figure V.2 : Observation des microstructures des joints de grains d'un métal pur [1].

V.1.3. Structure cristalline des métaux

Les liaisons métalliques sont des liaisons moyennement fortes et non directionnelles. Les atomes auront donc tendance à s'entourer d'un grand nombre de premiers voisins et donc de former des ensembles relativement compacts, ce qui explique la densité élevée des métaux. C'est pour cette raison que dans les métaux, les structures cristallines se limitent aux trois systèmes suivants :

V.1.3.1. Système cubique centré

La maille du réseau est cubique. Les atomes sont disposés à chaque sommet du cube et au centre. La maille élémentaire comporte 2 atomes : 1 au centre du cube et qui donc compte pour 1 et les 8 qui sont au sommet qui comptent pour $1/8$: $8 \times 1/8 = 1 + 1 = 2$.

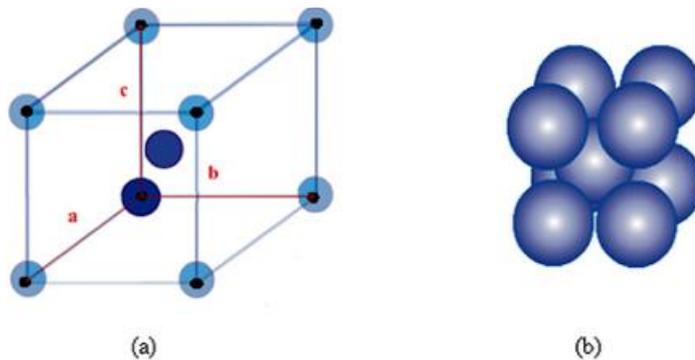


Figure V.3 : Structure cubique centrée (CC) [18]

- (a) maille élémentaire - les points noirs entourés d'un cercle bleu représentent les nœuds du réseau. Les ronds bleus foncés représentent le motif de la maille cubique = atomes ($n = 2$)
- (b) représentation des atomes

V.1.3.2. Système cubique à faces centrées

Les atomes sont dressés au sommet du cube et au centre de chaque face. Chaque ion d'un sommet se relié à huit cubes et chaque ion face appartient à deux cubes. C'est le cas du fer, de l'aluminium, du cuivre, etc.

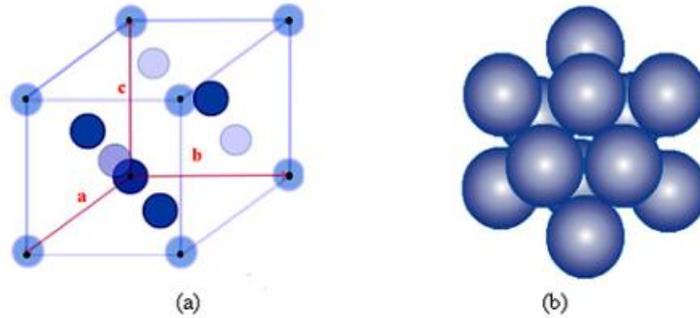


Figure V.4 : Structure cubique faces centrées (CFC) [18]

- (a) maille élémentaire - les points noirs entourés d'un cercle bleu représentent les nœuds du réseau. Les ronds bleu foncé représentent le motif de la maille cubique= atomes (n=4)
- (b) Représentation des atomes.

V.1.3.3. Système hexagonal compact

La maille du réseau est un prisme à base hexagonale. Les atomes sont disposés à chaque sommet et au centre de chaque base ainsi qu'à trois points régulièrement disposés sur la base médiane. Chaque ion d'un sommet appartient à six hexagones et chaque ion d'une base appartient à deux hexagones.

$$\frac{c}{a} = 1.633 \quad (\text{V.1})$$

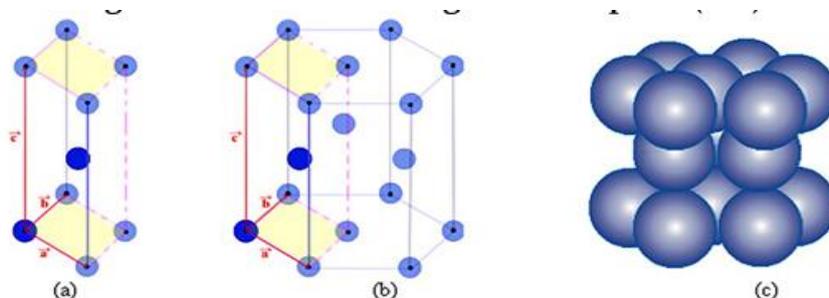


Figure V.5 : Structure hexagonale compacte (HC) [18]

- (a) maille élémentaire : prisme à base losangique. Les ronds bleu foncé représentent le motif de la maille hexagonale = atomes (n = 2)
- (b) maille de la structure hexagonale compacte (HC) -
- (c) Représentation des atomes.

V.2. Sites cristallographiques

Les espaces libres laissés entre les ions sphériques dans les réseaux cristallins, constituent les sites interstitiels. C'est dans ces régions que pourront se glisser des ions de faibles dimensions.

Les atomes voisins de ces sites forment un polyèdre. Ainsi, dans le système cubique simple, le site situé au centre du cube est appelé site cubique. De même (figure IV.6), dans le système cubique à faces centrées, on trouvera des sites octaédriques et tétraédriques.

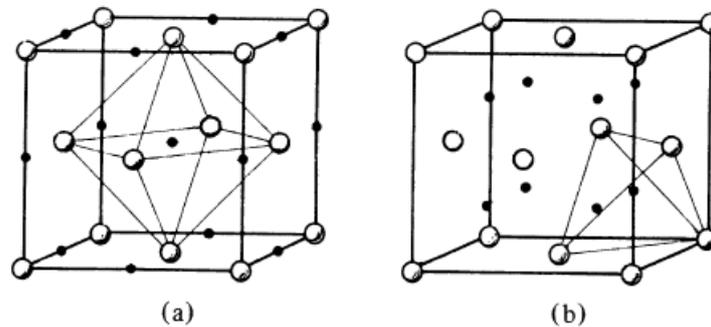


Figure IV.6 : Sites interstitiels dans la structure *cfc*: (a) sites octaédriques; (b) sites tétraédriques. Les sites interstitiels sont représentés par des points noirs [1].

V.2.1. Sites octaédriques

Sont formés par six sphères (Figure V.6 a) disposées suivant les sommets d'un octaèdre. Le dépôt de la couche *B* sur la couche *A* (Figure V.7) laisse vacant 50% des creux de la première couche. Ces creux constituent des sites octaédriques.

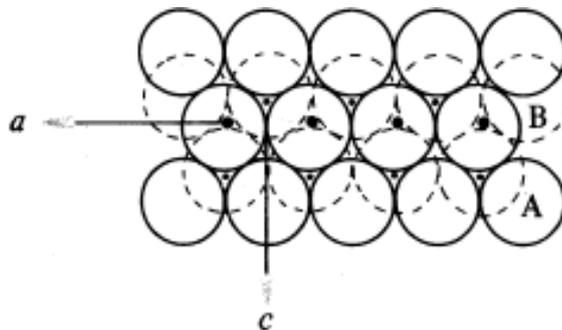


Figure V.7 : Empilement compact de couches de sphères identiques : 2 plans d'atomes a empilement compact avec indication des atomes de la troisième couche. On remarque, sur cette deuxième couche, la présence de deux types de creux *a* et *c* [1].

V.2.2. Sites tétraédriques

Sont formés par empilement compact de quatre sphères (Figure V.6 b) dont les centres constituent les sommets d'un tétraèdre. Les sites tétraédriques se forment lorsqu'on dispose une seconde couche sur un plan d'entassement maximum (Figure V.7). Chaque sphère de la couche B est en contact avec trois sphères de la couche A. Ces quatre sphères délimitent un interstice tétraédrique. Il existe également des sites tétraédriques et octaédriques dans les deux autres types de structure cristalline que nous avons analysés.

- **Nombre des sites octaédrique pour une maille CFC**

$$Z_{\text{site}} = N_s(1/8) + N_a(1/4) + N_f(1/2) + N_i(1)$$

N_s : nombre de sites au sommet

N_a : nombre de sites au milieu de chaque arête

N_f : nombre de sites aux faces

N_i : nombre de sites au centre interne

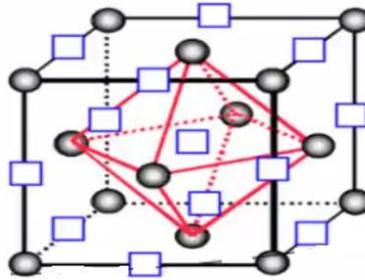


Figure V.8 : Position des sites octaédriques [19].

- **Calcul du rayon d'un site interstitiel octaédrique**

$$Z_{\text{site}} = 0(1/8) + 12(1/4) + 0(1/2) + 1(1) = 4$$

Donc il y a 4 coordonnées réduites : 1 (centre de la maille) et 3 (arête de la maille)

Centre de la maille $(1/2, 1/2, 1/2)$

Arête de la maille $(1/2, 0, 0)$, $(0, 1/2, 0)$ et $(0, 0, 1/2)$

Soit r_0 le rayon de la cavité sphérique défini par le site octaédrique et r le rayon de l'atome.

$$a = 2r_0 + 2r \Rightarrow r_0 = \frac{a}{2} - r$$

$$a\sqrt{2} = 4r$$

$$r_0 = (\sqrt{2} - 1)r = 0.414r$$

L'habitabilité du site octaédrique est

$$r_0 = 0.414 r \quad \text{(IV.I)}$$

- **Nombre des sites tétraédriques pour une maille CFC**

Les sites tétraédriques sont les centres des 8 cubes d'arête $a/2$

$Z = 8$ sites tétraédriques par maille

Les 8 sites forment un cube simple d'arête $a/2$

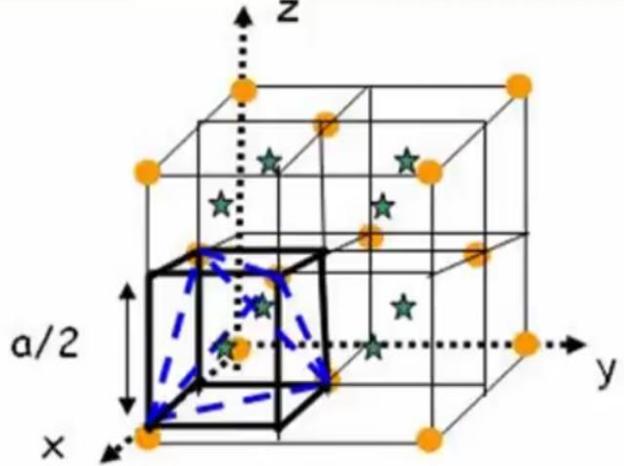


Figure V.9 : Position des sites tétraédriques [19]

- **Calcul du rayon d'un site interstitiel tétraédrique pour une maille CFC**

La diagonale du petit cube d'arête $a/2$ est $d = \frac{a\sqrt{3}}{2}$

Soit r le rayon de l'atome r_T le rayon du site tétraédrique

$$d = 2r + 2r_T \Rightarrow r_T = \frac{a\sqrt{3}}{2} - r \text{ et } a\sqrt{2} = 4r$$

$$r_T = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1\right) r = 0.225 r$$

$$\mathbf{r_T = 0.225 r} \quad \mathbf{(V.2)}$$

V.3. Exercices d'application (TD)

Exercices 1

Le zinc cristallise dans un système hexagonal. Les paramètres de maille détectés aux rayons X sont $a = 266,5 \text{ pm}$ et $c = 494,7 \text{ pm}$.

1. En déduire une valeur du rayon atomique du zinc en supposant le cristal compact dans un plan horizontal.
2. S'agit-il d'un empilement idéal ?
3. En déduire la masse volumique du zinc, sachant que la masse molaire de celui-ci est de $65,38 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice 2

Étude d'un alliage

Le dihydrogène peut agir sur le zirconium pour obtenir un hydrure dans lequel le métal occupe les nœuds d'un réseau cfc et où les atomes d'hydrogène s'insèrent dans le réseau métallique.

1 Définir les deux types de sites et calculer leurs rayons en fonction du rayon métallique.

2 Pour l'atome d'hydrogène, le rayon attribué est de $0,037 \text{ nm}$, et pour le zirconium de $0,162 \text{ nm}$.

Déterminer le type de site compatible avec ces exigences.

3 En fait, les atomes H se logent dans tous les autres sites : en déduire la formule de l'alliage

Exercices 3

Alliage du Titane

En aéronautique l'alliage le plus utilisé $\text{Al}_2\text{Ni}_y\text{Ti}_z$, le Ti la variété β : qui cristallise dans une structure cubique CFC

Les atomes Al occupent la totalité des sites octaédrique

Les atomes Ni occupent la totalité des sites tétraédrique

$$a = 0.589 \text{ nm}$$

1/ Représenter la maille en perspective

2/déterminer la formule de l'alliage

3/Calculer le taux de compacité et la masse volumique

4/ Comparer avec la masse volumique de l'acier $\rho = 7800 \text{ Kg :m}^3$

Données :

$$r_{\text{Ti}} = 0.147 \text{ nm}$$

$$r_{\text{Al}} = 0.143 \text{ nm}$$

$$r_{\text{Ni}} = 0.104 \text{ nm}$$

$$M(\text{Al}) = 27 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Ni}) = 58.7 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Ti}) = 48 \text{ g/mol}$$

Corrigés des exercices

Exercices 1

1/Dans le système hc, les boules sont tangentes suivant l'arête de la maille hexagonale donc on

a : $a = 2R_{Zn}$, soit

$$R_{Zn} = 133.2 \text{ pm}$$

2/Le rapport $\frac{c}{a}$ vaut environ 1.856, la valeur idéal correspond à 1.633 donc c'est un peu trop grand par rapport à a , le réseau est légèrement étiré selon l'axe vertical.

3/La maille hexagonale contient 6 atomes de zinc c'est-à dire une masse m vérifiant

$$m = \frac{6M_{Zn}}{N_A}$$

Dans le même temps , le volume de la maille vaut six fois la surface du triangle équilatéral de base multiplié par la hauteur

$$V_{maille} = 6 S_{\text{triangle}} c = 6 \cdot a \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{a}{2} c = 6 \frac{\sqrt{3}}{4} a^2 c = a^3 \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

$$\rho = \frac{m}{V_{maille}} = \frac{6 M_{Zn}}{N_A 3 a^2 c \sqrt{3}}$$

$$\rho = \frac{4 M_{Zn}}{N_A a^2 c \sqrt{3}} \approx 7140 \text{ Kg m}^{-3}$$

Exercices 2

Etude d'un alliage

1/Les atomes d'hydrogène diffusent dans le métal (M) et occupent les cavités situées entre les atomes métalliques : les interstices formant le réseau cristallin. L'insertion en site tétraédrique où l'atome d'hydrogène inséré occupe le centre d'un tétraèdre dont les sommets sont formés par des atomes du Zr métallique, et l'insertion en site octaédrique où les atomes de H insérés occupent le centre d'un octaèdre.

✓ -le rayon de la cavité sphérique défini par le site octaédrique

$$Z_{\text{site}} = 0(1/8) + 12(1/4) + 0(1/2) + 1(1) = 4$$

Donc il ya 4 coordonnées réduites : 1 (centre de la maille) et 3 (arête de la maille)

Centre de la maille (1/2, 1/2, 1/2)

Arête de la maille (1/2, 0, 0), (0, 1/2, 0) et (0, 0, 1/2)

Soit r_0 le rayon de la cavité sphérique défini par le site octaédrique et r le rayon de l'atome.

$$a=2r_0+2r \Rightarrow r_0 = \frac{a}{2} - r$$

$$a\sqrt{2} = 4r$$

$$r_0 = (\sqrt{2} - 1)r = \mathbf{0.414r}$$

✓ La diagonale du petit cube d'arête $a/2$ est $d = \frac{a\sqrt{3}}{2}$

Soit r le rayon de l'atome r_T le rayon du site tétraédrique

$$d = 2r + 2r_T \Rightarrow r_T = \frac{a\sqrt{3}}{2} - r \text{ et } a\sqrt{2} = 4r$$

$$r_T = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1\right)r = \mathbf{0.225r}$$

$$2/r_0 = (\sqrt{2} - 1)r = \mathbf{0.414r} = 0.414 \times 0,162\text{nm} = 0.067068 \text{ nm} = \mathbf{67.068 \text{ pm}}$$

$$r_T = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1\right)r = \mathbf{0.225r} = \mathbf{0.225} \times 0,1621\text{nm} = 0.0364725 \text{ nm} = \mathbf{36 \text{ pm}}$$

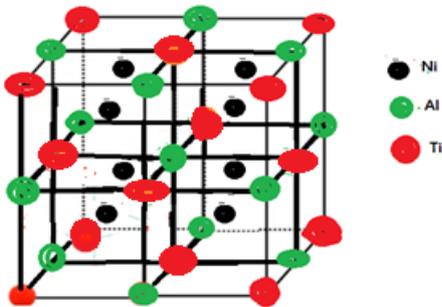
$$R_{\text{hydrogène}} = 0,037\text{nm} = 37\text{pm}$$

L'hydrogène est trop gros pour un site tétraédrique mais peut occuper un site octaédrique

3/Si les **H** sont situés dans les *sites tétraédrique*, il y en a **8** par maille. On a déjà 4 motifs par maille donc **4Zr**. La formule de l'alliage est donc **ZrH2**. C'est un alliage par insertion.

Exercices 3

1/



2/ $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Ti}_z$

$$x : 1+12(1/4) = 4$$

$$y : y=8$$

$$z : 8(1/8)+6(1/2)=4$$

la formule de l'alliage est la suivante :



$$3/\rho = \frac{m}{V} = \frac{4M_{\text{Al}}+8M_{\text{Ni}}+4M_{\text{Ti}}}{N_A a^3} = 6\text{g/cm}^{-3} = 6000\text{Kg/m}^3$$

$$4/\tau = \frac{\frac{4\pi}{3}(4r_{\text{Al}}^3+8r_{\text{Ni}}^3+r_{\text{Ti}}^3)}{a^3} = \mathbf{68\%}$$

$\tau_{\text{Alliage}} < \tau_{\text{Acier}}$

L'intérêt de cet alliage est qu'il est plus léger que l'acier.

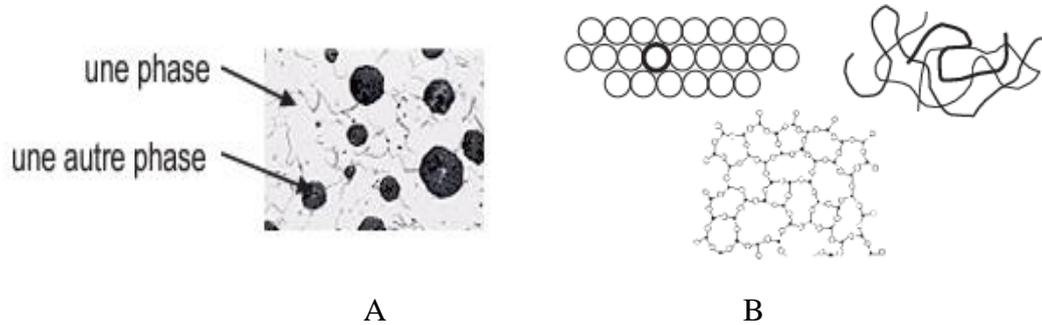
CHAPITRES VI
DIAGRAMMES DES PHASES DES ALLIAGES
ET (TD)

DIAGRAMMES DES PHASES DES ALLIAGES ET (TD)

VI.1. Phases et Composants

Une phase décrit les états du matériau avec des caractéristiques physiques et chimiques uniformes. Les spécificités de cette partie sont structurées et la même disposition atomique.

Un composant est un corps simple (par exemple : Ti, Ag, Cu ...) ou composés (H₂O, AL₂O₃, SiO₂ ...).



Figures VI.1 : (A) Phase, (B) Composant [20]

VI.2. Solutions solides

L'élément de base représente le solvant, l'atome d'ajout dissout sous forme de soluté.

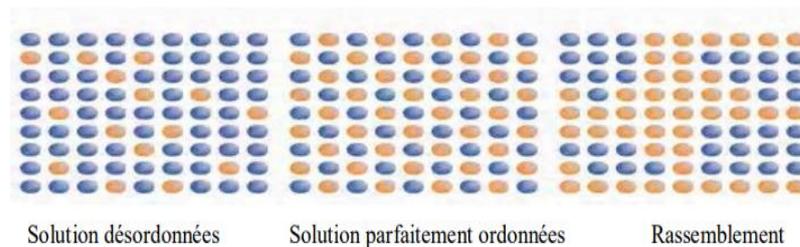
- **Solution solide de substitution**

L'atome du soluté (en rouge) substitue un atome du solvant (en bleu) et dans ce cas la miscibilité est partielle et qui sera totale lorsque le solvant deviendra minoritaire. Pour pouvoir substituer, il faut que les deux atomes adjacents aient des rayons atomiques R_a très proches. Plus les rayons atomiques sont proches plus la solubilité augmente ainsi que le seuil de la saturation.

Ex. : Cu-Zn (Cu est solvant, Zn est le soluté)

Le seuil de la saturation de Zn dans Cu est 35% en masse.

Cu (CFC) + Zn (HC) → Laiton (CFC)



Figures VI.2 : Répartition des solutions solides de substitution [21]

- **Solution solide d'insertion**

Dans le cas d'une solution solide d'insertion le rayon atomique du soluté est inférieur à celui du solvant. ($R_{\text{a Soluté métallique}} < R_{\text{a Solvant métallique}}$), donc le soluté se mettra dans les sites interstitiels du solvant.

Les atomes qui sont capable d'être des solutés inertiels dans une matrice de solvant sont : H, B, C, N et O. Dans ce cas il y aura une modification des paramètres de maille par la distorsion locale et des propriétés physiques et mécaniques

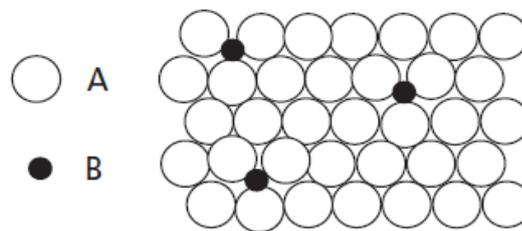


Figure IV.3 : Schéma d'une solution solide d'insertion de B dans A. [4].

VI.3. Courbe de refroidissement

- **Solidification d'un métal pur**

Lorsqu'un métal pur en fusion est refroidi, sous pression constante (pression atmosphérique par exemple) une contraction se met en place pendant le refroidissement, en arrivant à la température de solidification $T_S = T_{\text{fusion}}$ on aura un plateau isotherme. Sur ce plateau aura une transformation du liquide en solide (liq ↔ sol) graduellement pendant un certain temps. Donc en général on aura l'état liquide ensuite sur le plateau il y aura deux phases (liq + sol). Quand on aura fini de solidifier complètement le métal, ce solide va pouvoir refroidir à l'état solide. (Figure VI.4).

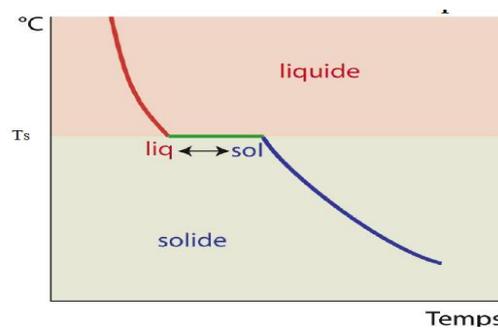
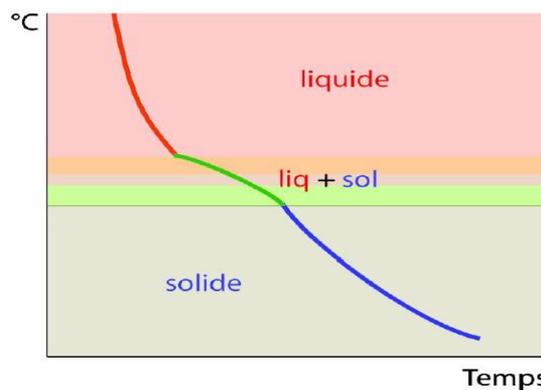


Figure VI.4 : Courbes d'échauffement ou de refroidissements spontané d'un métal pur passant de l'état liquidé à l'état solide (en conditions idéales). [22]

- **Courbe de refroidissement d'un alliage de composition AB**
Exemple Ni et Cu

Si on prend un mélange binaire de 50% en masse de nickel et 50% en masse de cuivre à l'état liquide et on fait un fondu des deux atomes et on fait un suivie thermique par thermocouple, on aura une courbe de refroidissement ou la transition liquide et solide (**liq+sol**) qui n'est pas constante donc non isotherme (intervalle de solidification de couleur verte).

Le nickel a une température de fusion très élevée ($T_{fusion\ du\ Ni} = 1453\ ^\circ C$) alors que la température de fusion de cuivre est plus basse ($T_{fusion\ du\ Cu} = 1083\ ^\circ C$), donc il va y avoir un combat thermodynamique entre les deux pour savoir qui va solidifier le premier et donc on aura des abaissements des températures de fusion en fonction du mélange et on aura la courbe de couleur verte qui est présentée sur la figure VI.5



Figures VI.5 : Courbe de solidification d'un mélange binaire en même pourcentage en masse de Ni et Cu [22]

VI.4. Système à miscibilité totale à l'état solide

VI.4. 1. Condition de miscibilité

Les éléments A et B peuvent être complètement miscibles, à l'état solide, à quatre conditions :

- Les diamètres atomiques des éléments A et B ne diffèrent pas plus que 15%,
- Les éléments doivent avoir la même structure cristalline,
- Les valences des deux éléments doivent être égales (nombre d'électrons sur la couche extérieure de l'atome pouvant faire une liaison avec un autre atome),
- Une électronégativité semblable.

VI.4.2. Diagrammes de phases

Dans le diagramme de phases trois domaines sont délimités par le liquidus et le solidus:

Dans le domaine aux températures supérieures à la ligne liquidus (ligne de saturation du liquide), se présente uniquement une phase qui est le liquide homogène. Le liquidus représente les points correspondant au début de la cristallisation du liquide binaire pendant son refroidissement et la fin de fusion du solide lors de son échauffement

Dans le domaine, entre le solidus et le liquidus, se trouve une phase thermodynamiquement stable qui est constituée de liquide et les cristaux mixtes

Dans le domaine, en dessous du solidus, il n'y a que la phase solide. Le solidus indique le point correspondant à la fin de la cristallisation lors du refroidissement du liquide binaire et au début de la fusion lors du chauffage du solide binaire.

VI.4. 3.Lecture du diagramme d'équilibre (règle de l'horizontale)

Un diagramme d'équilibre permet non seulement de déterminer la limite de solubilité des éléments en fonction de la température ainsi que les domaines de coexistence de deux phases, mais également de calculer les quantités relatives des phases en équilibre isotherme.

La règle de l'horizontale permet de lire directement la composition en concentration pour deux phases au sein d'un domaine biphasé à une température donnée.

A T_0 Le mélange est entièrement liquide (L), la composition du mélange est $C_0\%$ de B et $(100-C_0)\%$ de A. On représente la concentration C_0 par un nombre d'atome en rouge et en bleu. La variance dans ce domaine est égale à deux ($\nu = 2$).

$$\nu = 1 + 2 - \phi \quad (\text{VI.1})$$

où ϕ est le nombre de phases

A T_1 on aura deux phases (L+S), ors le liquidus est une ligne de saturation c'est-à-dire au moment où on la traverse, le liquide se sature il y aura une certaine concentration de saturation. Le solidus est une ligne de saturation également et donnera la saturation du solide. Donc dans le domaine biphasé (L+S), une quantité d'atomes rouge et bleu se sont réorganisées sous forme de solide et une autre quantité d'atome ce qui reste est l'état liquide il ya diffusion d'atomes certains d'eux vont se mettre ensemble pour former un solide. Pendant la

solidification une quantité des atomes vont quitter le liquide pour former un solide, donc on aura une nouvelle concentration dans le solide qui va apparaître et les atomes restant dans le liquide font que la concentration dans le liquide évolue puisque elle perd un certain nombre d'atomes qui sont partie dans le solide et la variance dans le domaine (L+S) est égale 1 ($v = 1$).

A T_2 le liquide va se solidifier et éjecte une quantité des atomes qui sont à l'état liquide sur le solide donc la concentration dans le solide va changer de nouveau et celle du liquide également. Dans le cas où je vais traverser le domaine monophasé j'aurai 100% des atomes initiaux à la concentration C_0 qui sont à l'état solide

Selon la règle des segments inverses on a :

La concentration de liquide

$$C_L = \frac{a}{a+b} = \frac{C - C_S}{C_L + C_S} \quad (\text{VI.2})$$

La concentration de solide S :

$$C_S = \frac{b}{a+b} = \frac{C_L - C}{C_L + C_S} \quad (\text{VI.3})$$

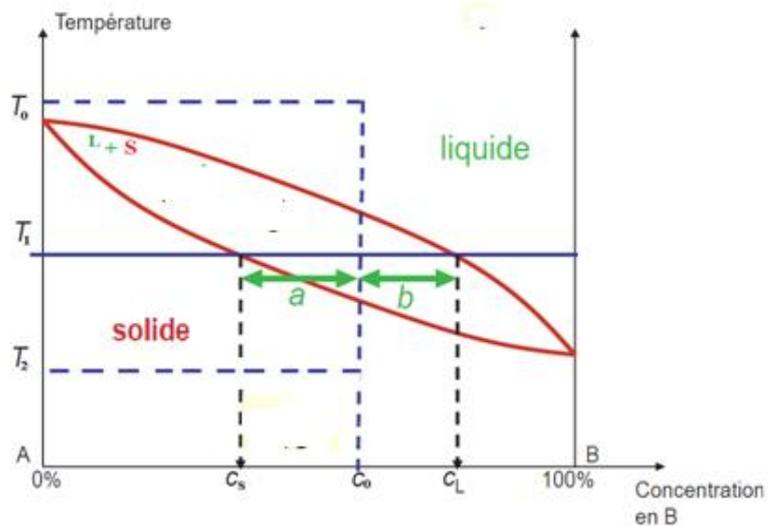


Figure VI.6 : Allure et lecture du diagramme d'équilibre [20]

VI.4. 4. Microstructure d'équilibre

Si on se positionne dans la zone 1 a une concentration C à l'état liquide et par analyse microstructurale, on se rendra compte qu'à l'intérieure il ya 100% du liquide.

Si on commence le refroidissement on entre dans le domaine 2biphasé ($L + \alpha$), on aura dans la partie microscopique un premier solide qui va germer (germination locale) avec des concentrations que l'on lit grâce à la règle de l'horizontale du solide et du liquide respectivement $C_{\alpha 1}$ et C_{L1} .

Dans **la zone 3** les différents germes qui ont pu pousser entre temps vont grossir et on aura une croissance des cristaux qui auront une concentration $C_{\alpha 2}$ et qu'on peut lire grâce a la règle de l'horizontale. Le liquide qui est resté et n'a pas encore complètement solidifier a une concentration C_{L2} . Donc une parité du liquide qui va former un solide diffuse des atomes localement pour former un solide $C_{\alpha 2}$ donc la concentration du liquide est en train de se décaler et le solide est entrain de recevoir de plus en plus d'atome du liquide et par le jeu de cette diffusion, la concentration du solide est en train d'évoluer petit a petit.

Si on descend à T a la fin de la solidification (on traverse la partie biphasé $L+S$ verticalement) zone 4 on aura la dernière trace de liquide entre les cristaux a l'état solide qu'on appelle le joint de grain ce qui va former. Ce qui va former ces joints de grain dans les cristaux sont les frontières des dernières gouttes de liquide qu'on avait dans la phase $L+\alpha$.

Ainsi lorsque la phase liquide dépasse le point $CL2$ a T , la concentration finale en solide sera C car tout le liquide a diffusé dans les cristaux qui ont grossi de plus en plus jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de liquide, c'est à dire qu'on passe au monophasique en dessous. On trouve un solide à 100% avec des grains et des joints granulaires en C .

On appellera le domaine entre la zone 2 et 3 l'intervalle de salification dans cette intervalle la concentration du solide varie de $C_{\alpha 1}$ à C et le liquide sa concentration varie de C a CL_1 , et ceci est dû a la diffusion des atomes du liquide au solide.

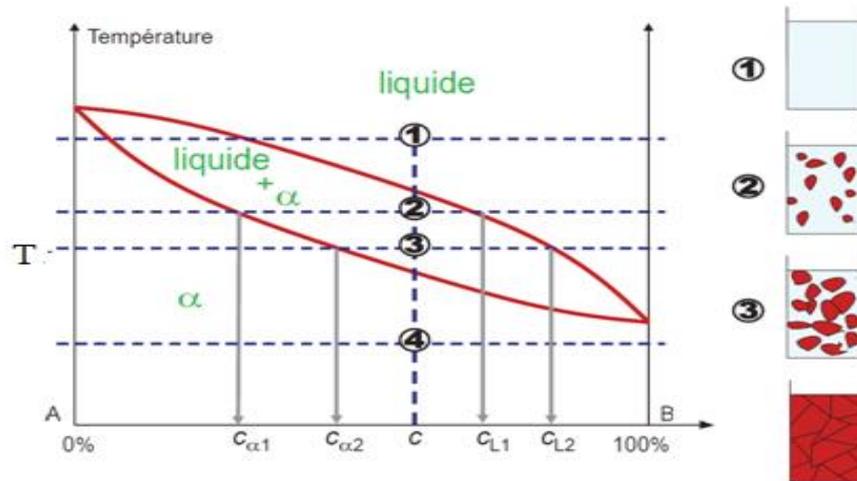


Figure VI.7 : Formation de la microstructure lors d'un refroidissement très lent [20]

VI.5. Système à miscibilité partielle à l'état solide

Lorsque les règles de miscibilité ne sont pas respectées (cas le plus courant), la miscibilité est alors partielle. Par conséquent, le diagramme d'équilibre prend une forme plus complexe

Diagramme eutectique caractérisé par une transformation eutectique,

Diagramme péritectique caractérisé par une transformation péritectique,

Diagramme monotectique caractérisé par une transformation monotectique

VI.5. 1. Diagramme eutectique

Dans le cas d'une solubilité partielle lorsque on refroidit l'élément liquide on aura un liquidus avec un point de jonction on va apparaitre un solidus avec décrochement par rapport a la zone de transition liquide plus solide. Un solvus est une transformation entre un solide et un autre solide.

Le domaine α est une solution solide primaire à $T < T_{\alpha}$

Le domaine β est une solution solide primaire à $T < T_{\beta}$

Le domaine $\alpha+L$

Le domaine $\beta+L$

Entre les éléments A et B il ya des solutions solide $\alpha + \beta$ c.-à-d. un domaine biphasé.

Au point E ou point eutectique, un équilibre s'établit entre trois phases : une liquide et deux solides. A ce point, le liquide se convertit simultanément en deux phases solides ($\alpha + \beta$) en même temps. L'application des règles de lecture conduit à conclure que la phase liquide L, la phase solide α et la phase solide β existent en même temps. Au point eutectique E, la variance vaut donc $v = 2 + 1 - 3 = 0$

Dans ce type de mélange on prend une température eutectique a une concentration eutectique $T_E < T_{f\alpha}$ et $T_{f\beta}$. On peut avoir des alliages de brasage ((uniquement le métal de soudure ou d'apport qui fond, ainsi deux métaux seront soudés et resteront solides) et donc qui va souder deux métaux et qui resterons a l'état solide). Cette application est utilisée pour le brasage de pièces en cuivre dans l'électronique et la plomberie.

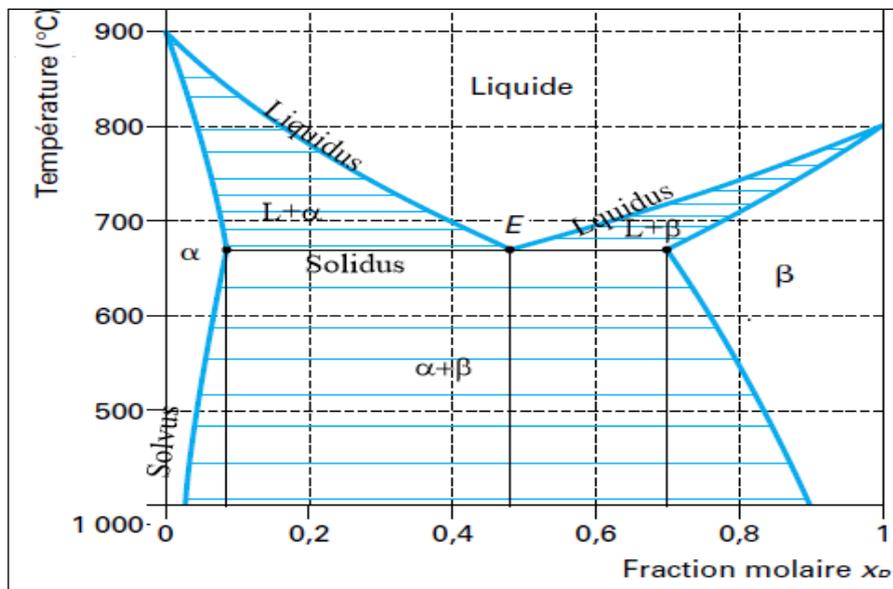


Figure VI.8 : Diagramme eutectique [23]

VI.5.2. Exemple de système eutectique argent-cuivre

On considère que les diagrammes d'analyse thermique des compositions 1 et 4 (Figure VI.9) des constituants purs et de l'alliage eutectique sont du même type, c'est-à-dire qu'ils comportent un arrêt durant toute la transformation.

Les courbes de refroidissement de la composition 2 situées en dehors du plateau eutectique ne présentent qu'un ralentissement de refroidissement comme dans l'exemple 2 de la figure VI.9.(b).

Pour les compositions situées entre les points de solubilité maximale de phases α et β , les courbes de refroidissement présentent, après un ralentissement du refroidissement, un arrêt de durée variable pendant lequel le liquide résiduel se transforme en un solide biphasé eutectique

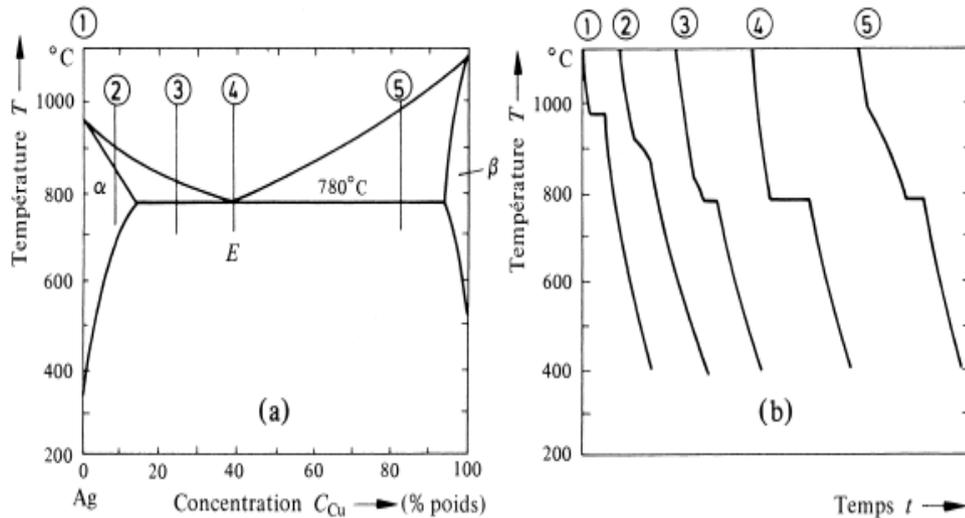


Figure VI.9 : Exemple d'un alliage formant un eutectique : (a) le diagramme d'équilibre de phases du système argent-cuivre, et (b) les courbes d'analyse thermique 1-5 repérées sur le diagramme d'équilibre. [1]

- (1) : polycristal de α pur ;
- (2) : polycristal de solution solide α ;
- (3) solution solide de cristaux α entourés de l'eutectique biphasé ($\alpha+\beta$) ;
- (4) polycristal eutectique ($\alpha+\beta$) ;
- (5) solution solide de cristaux β entourés de l'eutectique biphasé ($\alpha+\beta$).

VI5. 3. Diagramme péritectique

Un diagramme péritectique représente la coexistence des fuseaux l'équilibre liquide-solide α et liquide-solide β inclinés de la même manière par rapport à l'axe des concentrations.

A la composition P_2 , Il existe un équilibre triphasique : deux solutions solide α et β et solution liquide L , et en accord avec la règle des phases et en considérant de nouveau que la pression est fixée, on calcule encore ici une variance nulle pour le point peritectique P . Ce type de diagramme est moins important que le diagramme eutectique. On retrouve un exemple d'un système binaire peritectique dans le diagramme Figure VI.10 (exemple Ag-Pt).

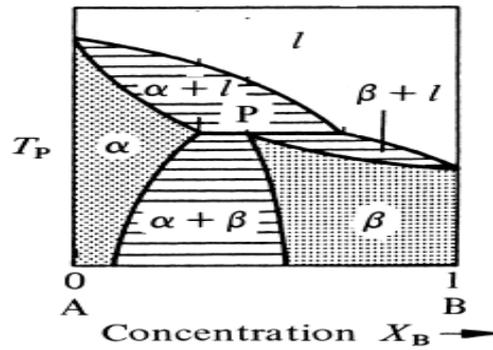


Figure VI.10: diagramme de phase de l'alliage Ag-Pt [1]

VI.5.4. Diagramme eutectoïde

Le mécanisme de la transformation eutectoïde est très ressemblant à la transformation eutectique, mais au cours de cette transformation, c'est une phase solide S_1 qui se transforme simultanément en deux nouvelles phases solides respectivement S_2 , S_3 .

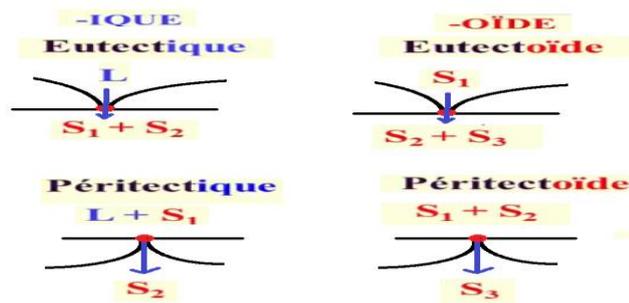


Figure VI.11 : Fiche de transformation eutectique, eutectoïde, péritectique et peritectoïde [24]

VI.5. 5.Exemples d'application

VI.5. 5.1. Alliages métalliques : fer-carbone

Le diagramme d'équilibre fer-carbone regroupe deux types de matériaux qui sont les aciers les fontes, il peut être décomposé en une série de diagrammes simples.

- Le diagramme péritectique à haute température,
- Le diagramme eutectique qui est autour de 4% massive de carbone c'est une zone où la transformation eutectique qui intervient dans le matériau.
- Le diagramme eutectoïde qui est la zone des aciers entre 0.02% à 2% massive de carbone. Dans cette zone il y a le point eutectoïde qui intervient à 723°C et 0.8% massive de carbone dans le fer, il y a une transformation particulière de la solution solide γ qui va former deux phases solides une avec la phase α et l'autre avec Fe_3C .

- **La ferrite**

C'est une solution solide α qui comporte un faible taux de carbone, la ferrite est une maille principale du fer α qui contient quelques atomes de carbone. La ferrite α est de structure cubique centrée ou les atomes de carbone allaient se placer sur les sites interstitiels, ce qui donne un taux de carbone très faible. Notons que le carbone est ajouté au fer, donc nous parlons d'acier.

- **Austénite**

C'est une solution solide γ qui existe à haute température au-dessus de 723°C à 1400°C la solubilité optimale du carbone dans fer à 1130°C est de 2% en masse qui est la limite des aciers. L'austénite est une maille principale du fer gamma γ de structure cubique à faces centrées ou les atomes de carbone allaient se placer sur les sites interstitiels de cette maille de fer. Plus on ajoute le carbone dans le fer plus on va durcir le matériau.

- **Transformation des aciers doux**

Pour un taux de carbone $<0.02\%$ en masse de carbone, à haute température (la partie gauche du diagramme) ; on a 100% d'austénite γ la variance vaut donc deux ($v = 2$).

Lorsque on entre dans le domaine $\alpha+\gamma$, il y aura une nucléation de la phase α à partir des joints de grain de la phase γ c'est-à-dire la phase γ se transforme en phase α . Quand on traverse le domaine ($\alpha+\gamma$) la phase γ sera converti en phase α qui va correspondre à la deuxième frontière ou la variance est égale à un ($v=1$).

Une fois qu'on aura changé 100% l'austénite γ en phase α on va avoir des grains de ferrite α avec une variance qui vaut deux ($V=2$).

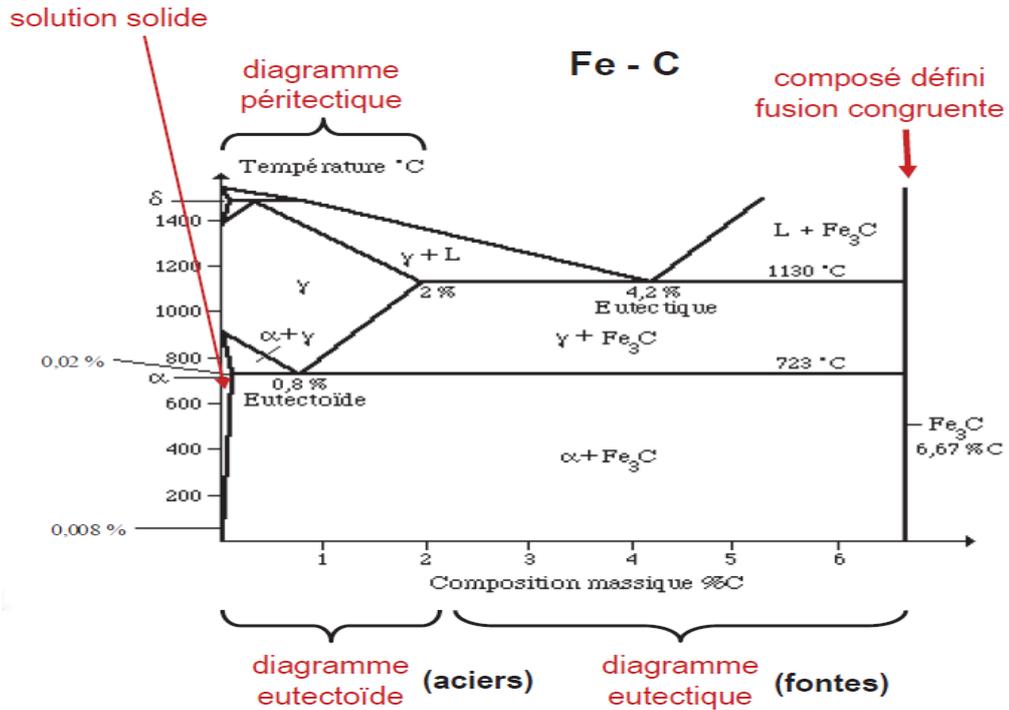


Figure VI.12: Diagramme binaire Fer Carbone zone des aciers [20].

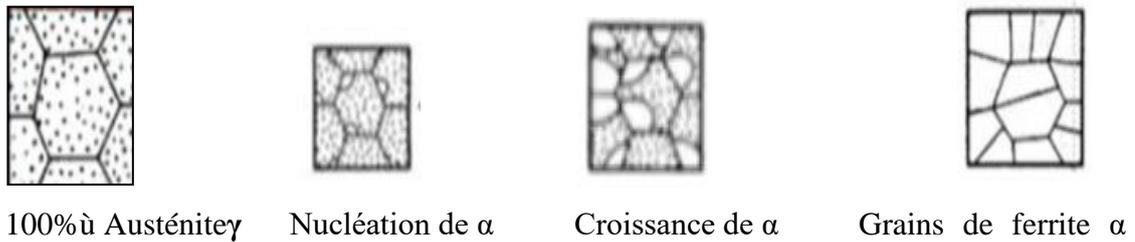


Figure VI.13: Transformation de l'austénite en ferrite α [23]

VI.6. Systèmes comportant des phases intermédiaires

Il apparaît dans quelques diagrammes d'équilibre des composés intermédiaires (appelés intermétalliques dans le cas des métaux), de composition chimique bien définie. Par exemple le diagramme de phases du système cuivre-magnésium (figure. VI.14).

On note dans le diagramme cuivre-magnésium (Figure V.14), qu'il existe successivement trois diagrammes eutectiques distincts entre Cu et $MgCu_2$, entre $MgCu_2$ et Mg_2Cu , et entre Mg_2Cu et Mg. Cette façon de décomposer les diagrammes de phases complexes en une suite de diagrammes simples les rend beaucoup plus faciles à analyser.

Par exemple, lorsqu'il s'agit des alliages riches en cuivre ($0 < X_{Mg} < 0,33$), on ne considère que la partie eutectique Cu–MgCu₂. Les autres eutectiques n'interviennent pas dans cette gamme de concentrations. Le même raisonnement est valable pour les autres régions du diagramme. On remarque également que Cu et MgCu₂ peuvent former des solutions solides, cependant que Mg et Mg₂Cu sont caractérisés par une solubilité très faible.

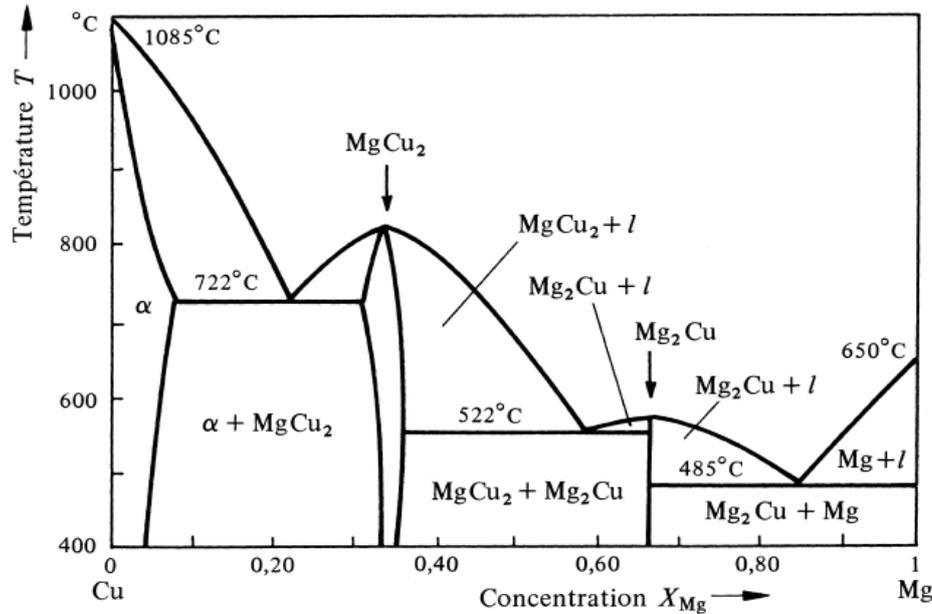


Figure VI.14 : Diagramme d'équilibre de phases du système cuivre-magnésium avec formation de deux composés intermétalliques, MgCu₂ et Mg₂Cu. La concentration X_{Mg} est donnée en fraction molaire [1].

V.6.1. Composé défini

Ce cas est illustré avec le diagramme métallurgique Cuivre (A) – Magnésium, (B). Cu et Mg forment des composés définis dans la phase solide MgCu₂ (figure VI.14). Le composé défini existe selon deux types de comportement : la fusion congruente ou la fusion incongruente.

- **Point fusion congruente**

C'est le point de fusion du nouveau composé AB. A ce point de fusion MgCu₂, il fond en un liquide de même composition que le composé solide. Ce point se caractérise par le croisement d'une droite verticale avec le sommet du liquidus sur les diagrammes solide-liquide.

- **Point de fusion incongruente**

C'est le point de fusion du nouveau composé AB_2 (Au_2Bi sur la figure VI.15). En chauffant, il se décompose avant son point de fusion pour donner une nouvelle phase solide B et un liquide de composition différente de celle de la phase solide B et solide AB_2

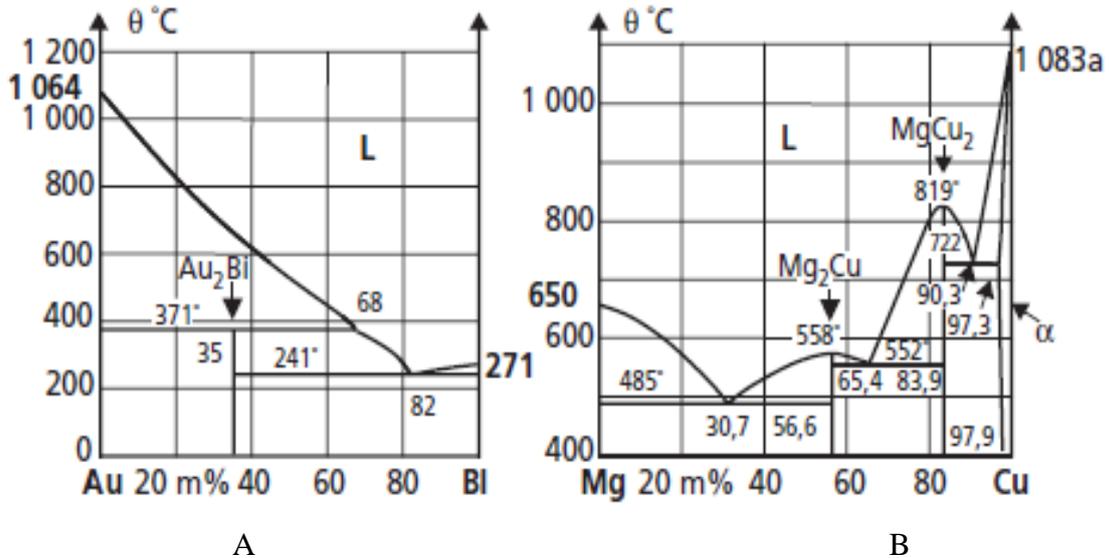


Figure VI.15: Exemples de diagrammes de phases binaires. Composé défini AB à fusion congruente (B), fusion incongruente (A) [4]

VI.7. Exercices d'application (TD)

Exercice 1

Diagramme de phase de Cu-Zn.

Diagramme cuivre-zinc

Considérons le diagramme de phases du système cuivre identifié (par convention) les domaines monophasés.

a) zinc. Les lettres grecques Hachurez les domaines à deux phases. Il faut noter que les domaines monophasés sont toujours séparés par un domaine biphasé sauf en certains points.

b) Les deux laitons commerciaux les plus communs sont :

Le laiton 70/30 : m Cu = 70%

Le laiton 60/40 : m : Cu = 60%

Placez leurs points constitutifs sur le diagramme à 200°C

Qu'est ce qui distingue les deux alliages ? :

c) Quel est approximativement le point de fusion du laiton

d) e) Quelles sont les phases dans le laiton 60/40 à 200°C

e) Quelles sont les phases dans le laiton 60/40 à 800°C

Qu'est il arrivé à l'autre phase ? ? ? 70/30 ?

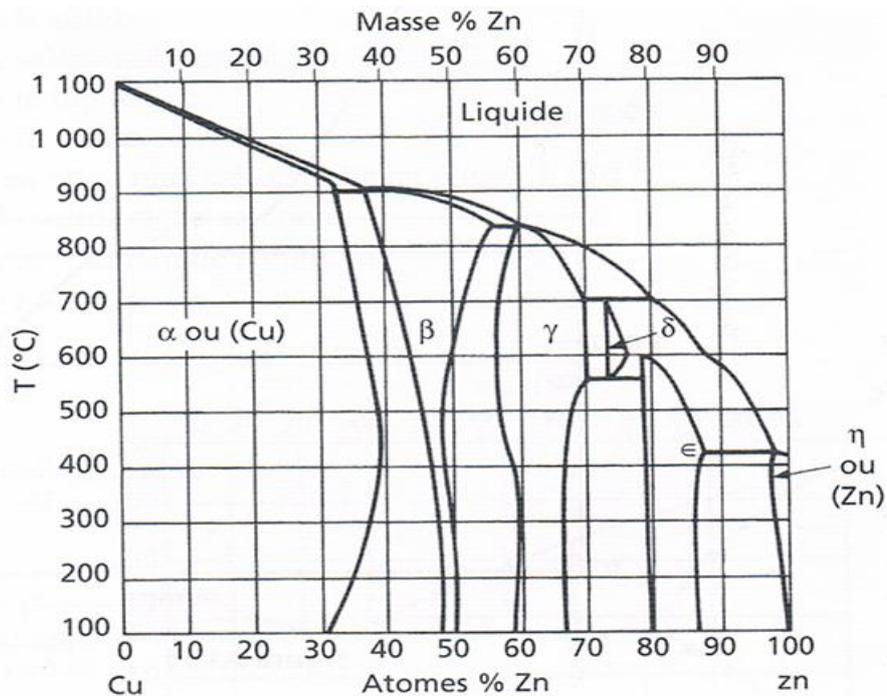


Figure V.14: Diagramme d'équilibre Cu – Zn [23]

Exercice 2

Diagramme de phase de Cu-Sn.

On laisse refroidir lentement 10Kg de 10Sn -90Cu (Bronze) initialement à 1200°C . Pour chacune des températures suivantes : 1100°C, 900°C, 700°C, 300°C, indiquer ; les phases et leur nature, compositions, masses et microstructures.

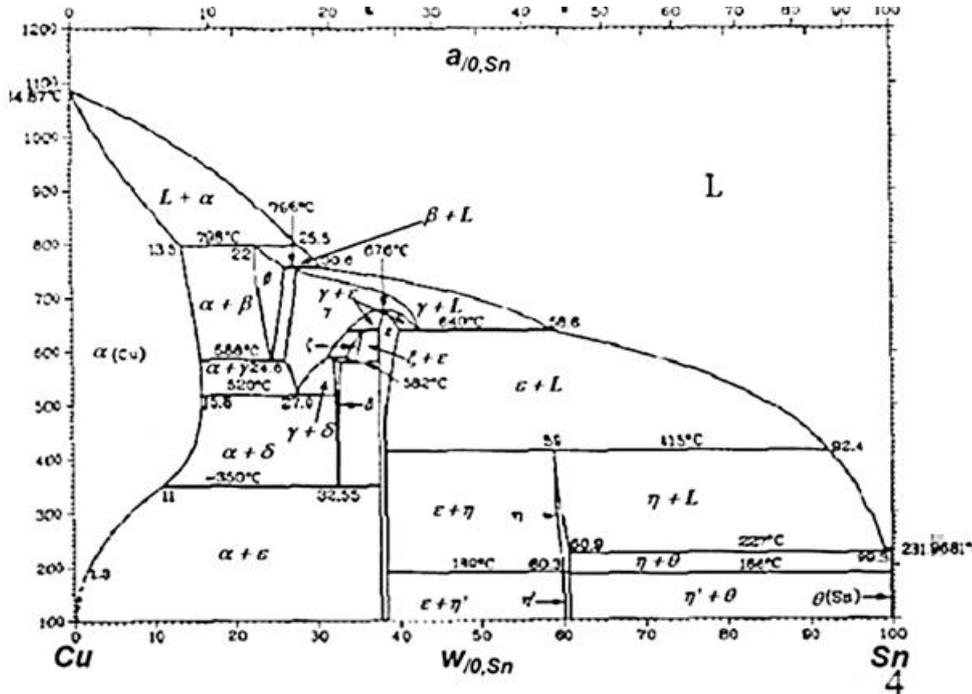


Figure V.15 : Diagramme d'équilibre Cu – Sn [22]

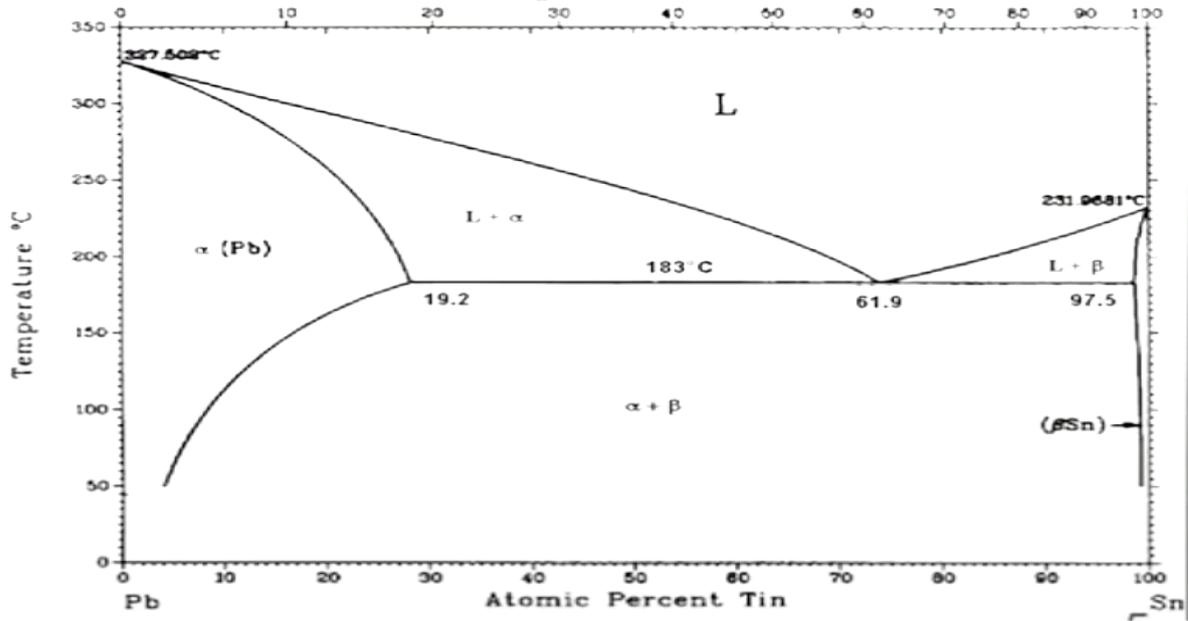
Exercice 3

Une soudure de 60Pb-40Sn est fondue à 300°C, puis on la laisse refroidir très lentement.

1/Donner le nombre de phases, leur nature et leur composition chimique à chacune des températures suivantes : 300°C, 200°C, 100°C et 50°C.

2/Déterminer les quantités de α et de β dans 1 Kg de 60Pb-40Sn à 100°C.

Représenter les microstructures à 300°C, 240°C, 183°C_{+ε} et 183°C_{-ε}



FigureV.16: Diagramme d'équilibre Pb – Sn [22]

Exercice 4

Grâce à sa très faible masse volumique (0,53 g/cm³), le lithium est utilisé, en faible concentration (%m. < 10%), comme élément d'alliage dans l'aluminium pour produire des alliages destinés principalement à l'aéronautique.

Vous disposez du diagramme d'équilibre aluminium – lithium (Al – Li).

- Combien y a-t-il de points eutectiques sur le diagramme Al – Li et quelle est la température qui caractérise chacun de ces points ?
- Quels sont les composés définis présents sur le diagramme Al - Li ? Lesquels sont stoechiométriques et lesquels ne le sont pas ?
- Quelle est la formule chimique de la phase γ ?
- Quelle doit être la composition nominale C_0 (en %m) en Li d'un alliage qui, à 400 °C, contient 50 %m. de phase γ et 50 %m de liquide ?

Les alliages commerciaux Al – Li sont des alliages qui se prêtent au traitement de durcissement structural.

- Quelle est la teneur théorique maximale en lithium (en %m. Li) de ces alliages ?
- À quelle température optimale (en °C) doit être fait la mise en solution solide du lithium, étape qui précède la trempe et le vieillissement ?

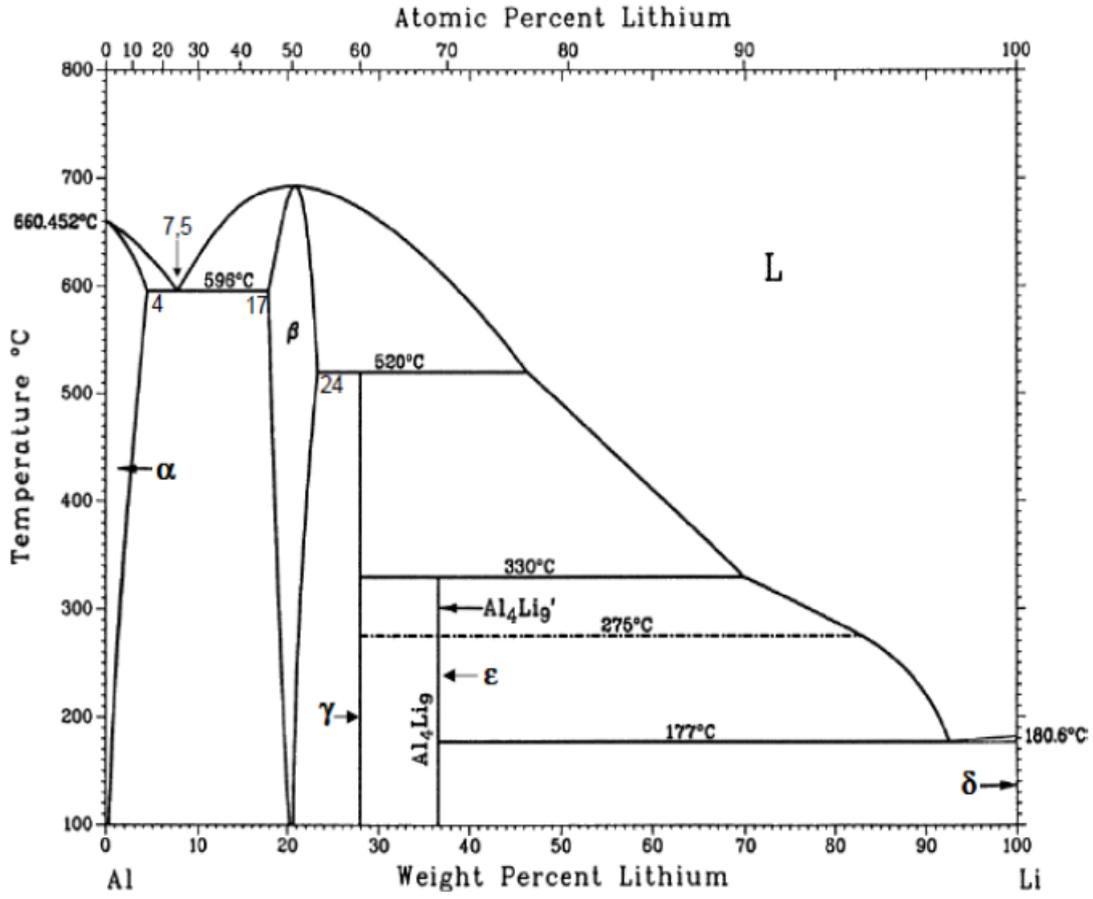


Figure V.17: Diagramme d'équilibre Al-Li [23]

Exercice 5

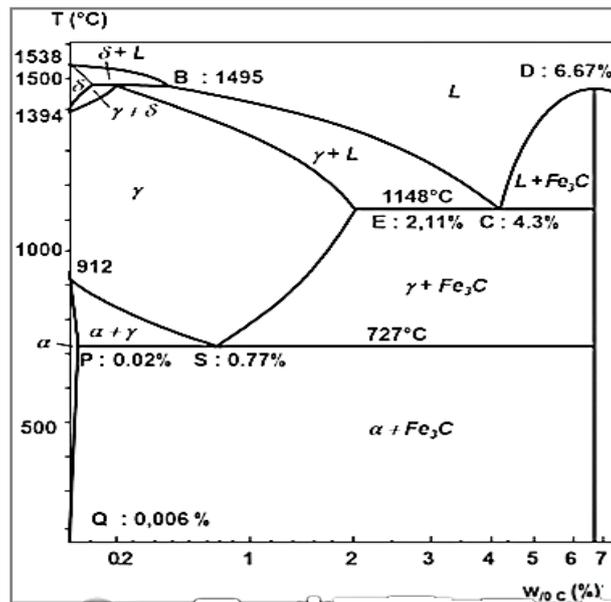


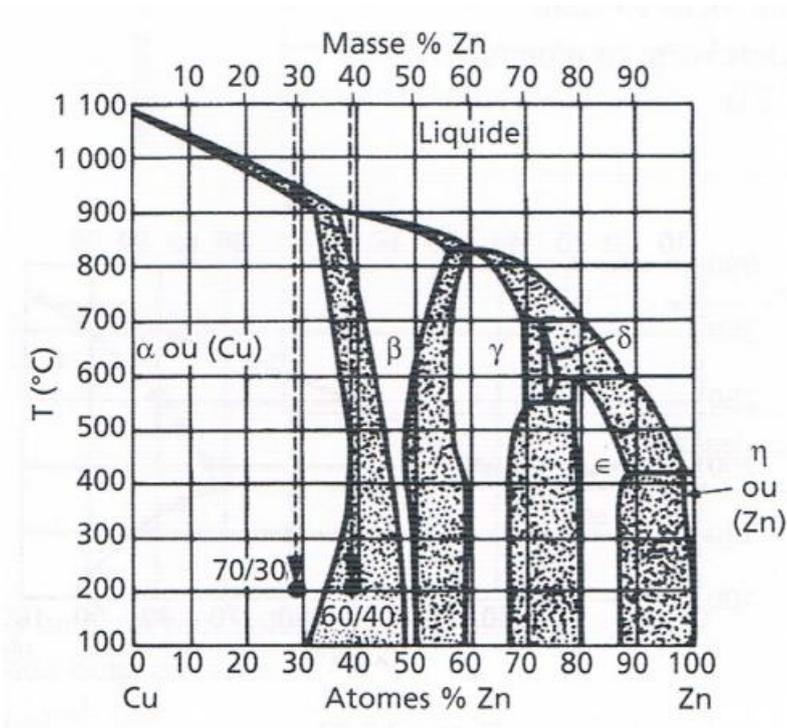
Figure V.18: Diagramme d'équilibre Fe-Fe₃C [23]

Corrigé des exercices

Exercice 1

- La réponse à la première question, voir figure ci-dessous
- Le laiton 70/30 est monophasé, alors que le laiton 60/40 est biphasé
- Le laiton 70/30 commence à fondre à 920°C et est complètement liquide à 950°C. Le laiton 60/40 commence à fondre à 895°C et est complètement liquide à 898°C
- A 200°C : α (solide riche en cuivre) et β (approximativement CuZn).
- A 800°C : β

Le α s'est dissous dans le β



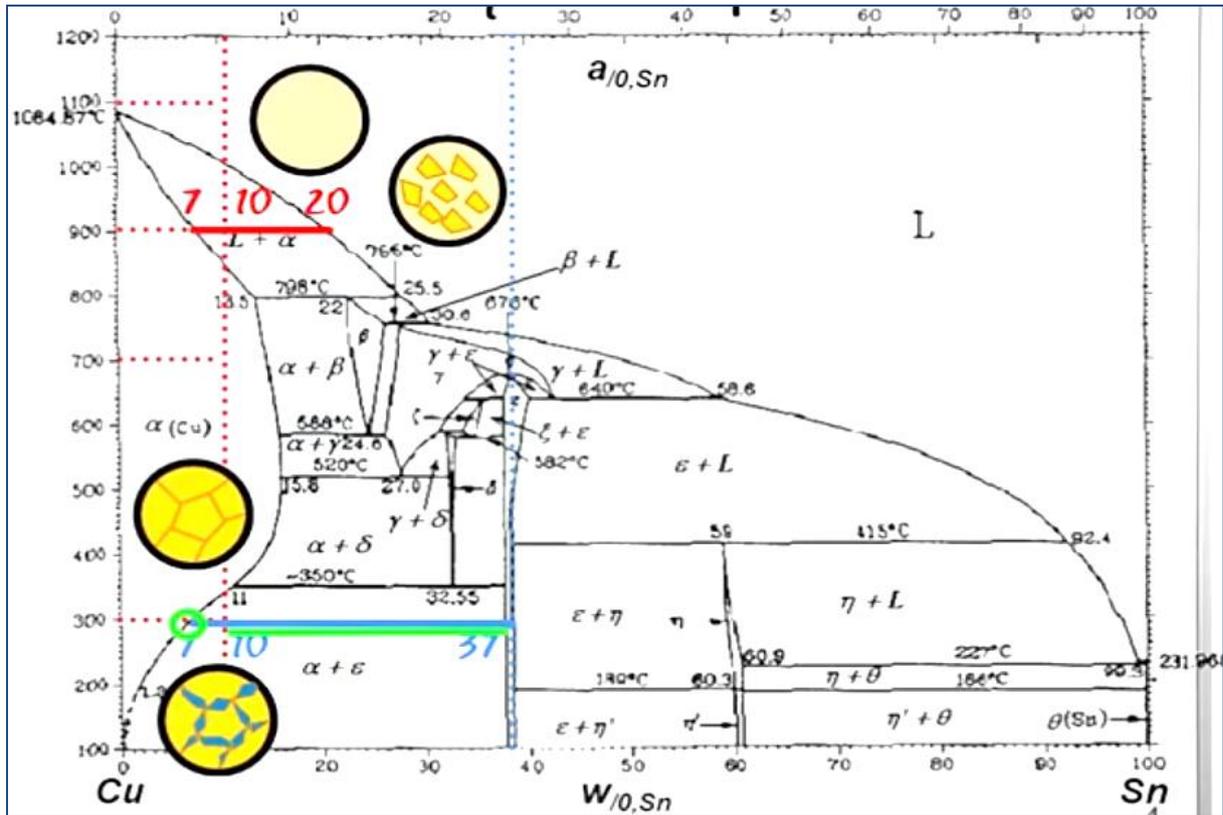
Exercice 2

T(°C)	Nombre de phase	Nature	Composition	m (Kg)
1100	1 insaturée	L : Solution	10Sn -90Cu	10
900	2 saturée	L : Solution liquide α : Solution solide de Sn dans Cu (CFC)	20Sn -80Cu 1Sn -93Cu	2.3 7.7
700	1 insaturée	α : Solution solide de Sn dans Cu (CFC)	10Sn -90Cu	10
300	2 saturée	α : Solution solide de Sn dans Cu (CFC) ϵ : Composé intermétallique Cu ₃ Sn	75Sn -93Cu 37Sn -63Cu	9 1

On a 10Kg d'alliage de Bronze et selon la règle des segment inverses

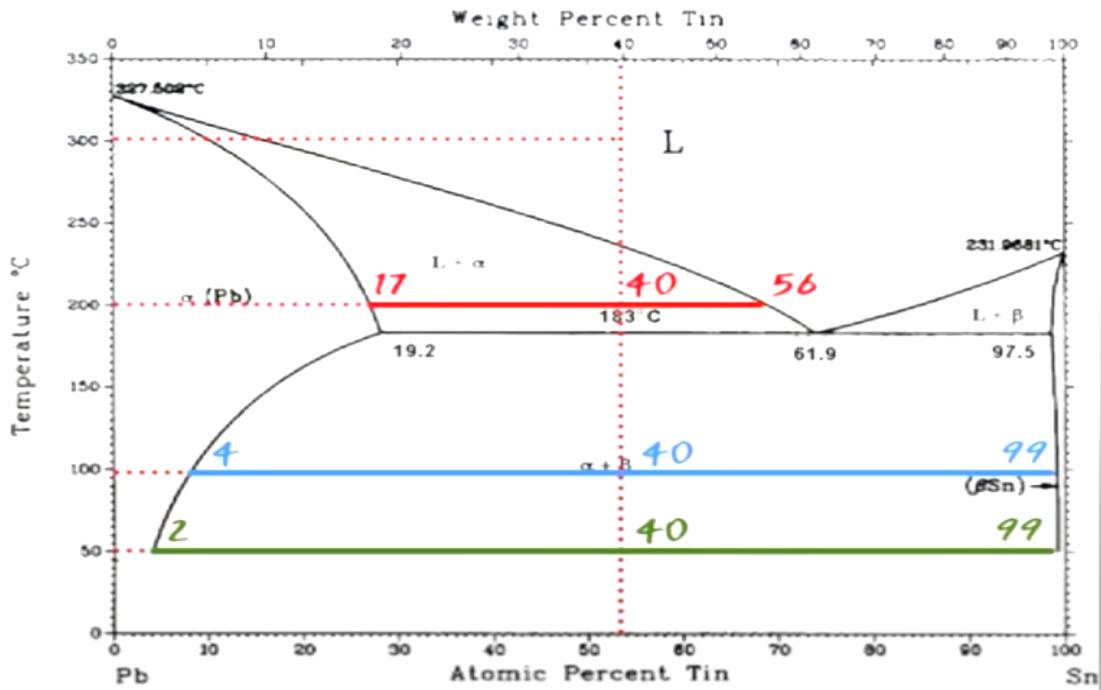
$$m_L = 10 \frac{(10-7)}{(20-7)} = 2.3 \text{ Kg}$$

$$m_{\alpha} = 10 \frac{(20-10)}{(20-7)} = 7.692 \approx 7.7 \text{ Kg} \text{ ou bien } m_{\alpha} = 10\text{Kg} - 2.3\text{Kg} = 7.7\text{Kg}$$



Exercice 3

1/T(°C)	Nombre de phase	Nature	Composition
1100	1 insaturée	L : Solution	60Pb 40Sn
900	2 saturée	L : Solution liquide α : Solution solide de Sn dans Pb (CFC)	44Pb 56Sn 83Pb 17Sn
700	2 saturée	α : Solution solide de Sn dans Pb (CFC) β : Solution solide de Pb dans Sn(QC)	96Pb 4Sn 1Pb99Sn
300	2 saturée	α : Solution solide de Sn dans Pb(CFC) β : Solution solide de Pb dans Sn(QC)	98Pb -2Sn 1Pb -99Sn

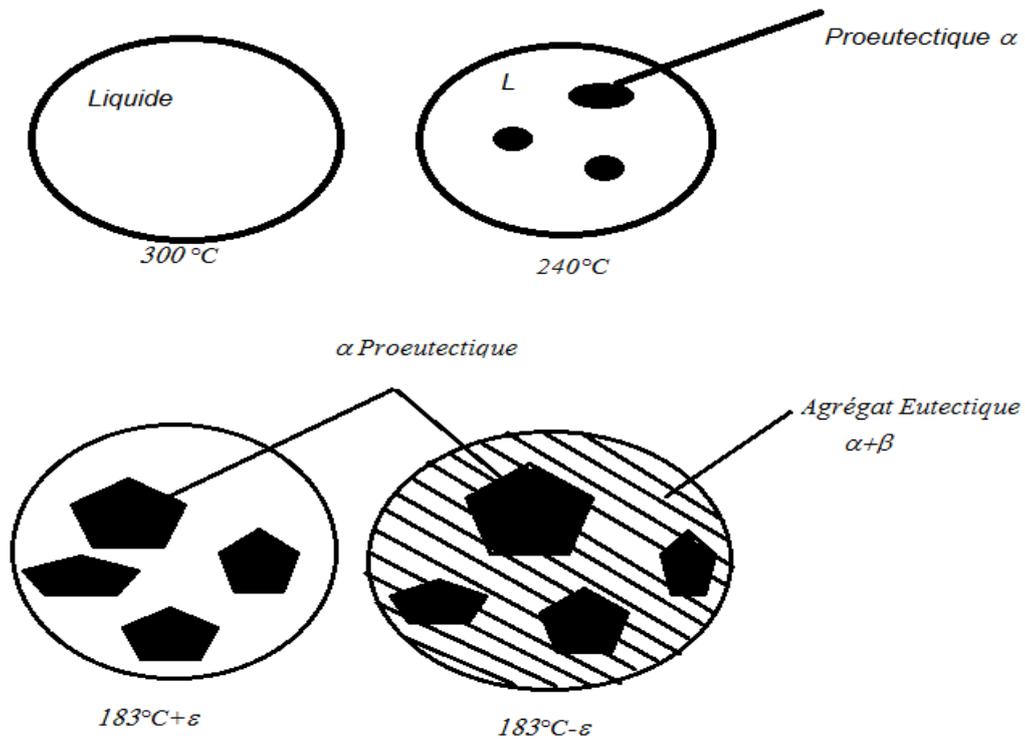


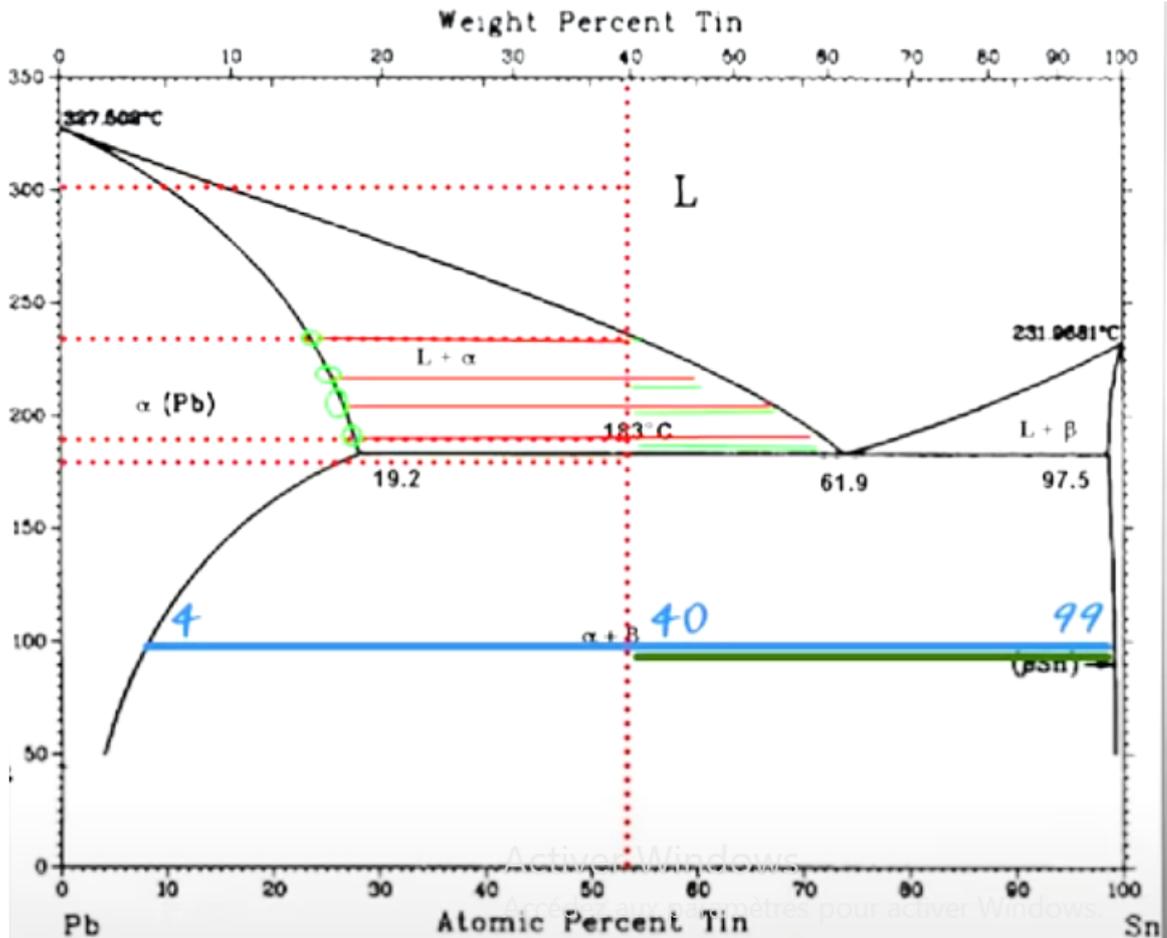
2/

A 100°C :

$$m_{\alpha} = 1 \frac{(99-40)}{(99-4)} = 0.621 \text{Kg}$$

$$m_{\beta} = 1 \text{Kg} - 0.621 \text{Kg} = 0.379 \text{Kg}$$





Exercice 1

a) Nombre de points eutectiques et leur température.

Points.	Température (°C)
1	596
2	177

b) Composés définis et leur stoechiométrie.

Donnez le symbole ou la formule chimique du composé défini et répondez par OUI ou NON pour sa stoechiométrie.

Composé	Stœchiométrie
β	NON
γ	OUI
E (Al ₄ Li ₉)	OUI

c) Formule chimique de la phase.

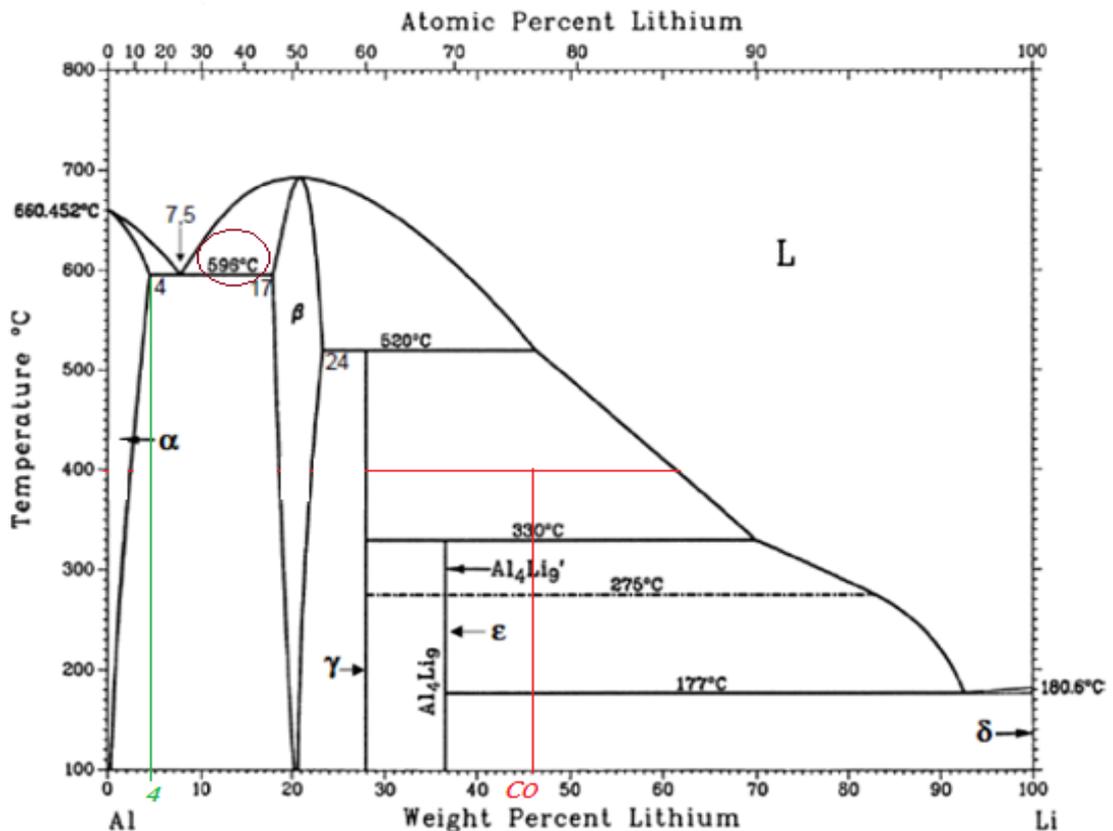
Exprimée en % atomique, la composition de la phase γ est égale à 60 % (Lecture sur l'échelle horizontale du haut de la figure).

Par conséquent, le rapport Al/Li de cette phase est égal à $40/60 = 2/3$.

La formule chimique est donc : **Al₂Li₃**

d) Composition nominale C₀.

$$C_0 = 45 \% \text{m Li}$$



e) Teneur théorique maximale des alliages Al – Li.

C'est la solubilité maximale du Li dans l'aluminium solide (phase α).

Selon le diagramme, on obtient :

$$C_{\text{max}} = 4 \% \text{mLi}$$

f) Température optimale de mise en solution des alliages Al – Li.

Selon le diagramme, on obtient : **T = 596 °C**

CHAPITRE VII
LES GRANDES CLASSES DE CERAMIQUES, LEURS
PROPRIETES SPECIFIQUES ET LEURS
MICROSTRUCTURES.

LES GRANDES CLASSES DE CERAMIQUES, LEURS PROPRIETES SPECIFIQUES ET LEURS MICROSTRUCTURES.

VII.1. Introduction

Les céramiques sont parmi les matériaux les plus anciens utilisés par l'homme. Leur nom provient du grec « Keramos » qui signifie matière cuite.

Une céramique est un matériau inorganique, non métallique polycristallin non naturel obtenu à la suite d'un traitement thermique approprié, présentant une microstructure complexe de grains et de joints de grains [1].

VII.2. Catégorie de céramiques

On distingue deux catégories d'activités industrielles regroupant deux familles de matériaux céramiques.

- Les céramiques traditionnelles (conventionnelles)
- Les céramiques techniques (néo céramiques)

VII.2.1. Les céramiques traditionnelles

Sont en général des silicates ou des aluminosilicates issus de matière première naturelle à base d'argile (kaolin), de quartz (sable) et de feldspath. Cette catégorie de céramique comprend entre autres les verre (vitrage, pyrex) basés sur la silice (SiO_2) et les céramiques vitrifiées (porcelaine, faïence) constituées principalement de phases cristallines sous forme de silicate constitué principalement de phases cristallines sous forme de silicates enrobées dans une matrice essentiellement vitreuse. Des exemples de céramiques traditionnelles telles que : réfractaires, sanitaires, tuiles, briques, tuiles, etc (tableau VII.1).

VII.2.2. Les céramiques techniques

Sont essentiellement des composés non silicatés de grande pureté et pour cela élaborés à partir de matières premières déjà synthétisées. Ces céramiques sont souvent des composés binaires (Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 , B_4C) ou des composé binaires d'élément binaire (mullite, cordiérite...). Les céramiques techniques sont utilisées dans le cycle des combustibles nucléaires, céramiques à applications thermomécaniques ou céramiques à applications électroniques (tableau VII.2).

Les céramiques techniques peuvent être classées en plusieurs familles

- 1- Les oxydes métalliques (Alumine Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3)
- 2- Les carbures (C, SiC, TiC,)
- 3- Les nitrures (AlN, Si₃N₄, TiN.....)
- 4- Les borures (BaB₆, CaB₆, ZrB₂.....)
- 5- Les sulfures (BaS, MgS, TiS)
- 6- Les halogénures (CaF₂, LiF)
- 7 Les composites (des matériaux renforcés avec des **fibres ex**: Composite SiC/SiC)
- 8 les composés ternaires (ex : (pérovskite) CaTiO₃)

Tableau VI.1 : Classifications des céramiques traditionnelles [25]

Type	Utilisation	Composition
Terres cuites Faïences Porcelaine	Briques, tuiles, tuyaux, poteries Sanitaire, vaisselle, carreaux Isolateurs électriques	A base d'argile (aluminosilicates hydratés), quartz et de feldspath.
Verre	Vitres, bouteille, Pyrex Plats résistants aux chocs thermiques	Verre sodocalcique Verre borosilicaté Vitrocéramiques
Réfractaires	Revêtements de cubilot, moule de fonderie	Al_2O_3 , SiO_2
Grès	Carreaux de sol	Surtout SiO_2
Ciments	Bâtiment et génie civil	$CaO+SiO_2+Al_2O_3$

Tableau VI.2 : Classifications et application des céramiques techniques [25]

Fonction	Utilisation	Composition
Electriques et électroniques	Substrats électroniques (isolant) Condensateurs (Ferroélectriques) Filtre, transducteurs	Al_2O_3 , BeO BaTiO ₃ PZT(PB-Zr-Ti-O)
Magnétiques	tête magnétiques, Capteurs	Fe_3O_4 , ZnO- Fe_2O_3
Chimiques	Détecteurs de gaz Catalyseurs Microfiltration	ZnO, Fe_2O_3 , SnO ₂ Zéolite Al_2O_3 , ZrO ₂
Thermiques	Radiateur IR Echangeur de chaleur	ZrO ₂ , TiO ₂ SiC
Mécaniques	Outils de coupe, filières	WC-Co, TiC
Thermo-mécanique	Turbines, moteur	Al_2O_3 , ZrO ₂ ,
Optiques	Réflexion optique	TiO ₂
Biomédicales	Ciments, prothèses dentaires et articulaires	Al_2O_3 , ZrO ₂ , C/C
Nucléaires	Combustibles Protection	UO ₂ Al_2O_3
Militaires	Blindage, détection	Al_2O_3 , SiC

VII.3. Propriétés des céramiques

VII.3.1. Propriétés mécaniques

Les céramiques sont :

- **Élasticité**
- **Ténaces**
- **Ductiles**

Les céramiques ont un module d'élasticité très important et une déformation (ϵ) qui relatif à la contrainte appliquée (σ) jusqu'à la rupture. Ceci est représenté par la loi de Hooke.

$$\sigma = E \epsilon \quad (\text{VII.1})$$

Pour mesurer le comportement à la rupture, on utilise le concept de ténacité qui est la résistance à la croissance rapide des fissures. Pour déterminer la ténacité, il faut introduire une fissure dans une éprouvette et mesurer la résistance à sa propagation. La relation entre la ténacité K_{Ic} et la contrainte de rupture S_r , est la suivante :

$$K_{Ic} = S_r Y \sqrt{a_c} \quad (\text{VII.2})$$

Cette relation implique que sous la contrainte S_r , un défaut de taille $2 a_c$ la fissure se développe brutalement. Y est une constante de calibration fonction des dimensions de l'éprouvette.

La ténacité des céramiques traditionnelles n'est que d'environ 1MPa m en revanche, la plupart des métaux dépassent 40 MPa m. Pour certaines zircons, elle peut atteindre 10 MPa m.

Les céramiques ne sont pas ductiles, elles se cassent subitement sans plastification. Par conséquent, leur comportement est très fragile

VII.3.2. Propriétés chimiques

- Catalyse
- Inertie chimique

Pour la catalyse, on emploie des poudres à très fortes surfaces spécifiques, en particulier les *hydrates d'alumine*. On utilise aussi la *cordiérite*, $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{ MgO} - 5 \text{ SiO}_2$. Les céramiques oxydes étant déjà oxydées, elles résistent beaucoup mieux aux effets corrosifs que certains métaux (résistent aux attaques chimiques).

VII.3.3. Propriétés thermiques

- Réfractarité
- Conductivités
- Dilatation thermique

Les céramiques sont essentiellement connues pour leur caractère réfractaire, c'est-à-dire leur bon comportement à haute température. Généralement, les céramiques sont considérées comme réfractaires lorsqu'elles ont une résistance pyroscopique d'au moins 1500°C. La résistance pyroscopique d'un réfractaire est la température qui correspond à l'affaissement d'une éprouvette conique faite du matériau à étudier d'une valeur donnée

Pour les céramiques, les fortes conductivités seront obtenues pour les structures composées d'éléments simples ou constituées d'atomes de poids voisins. Le graphite aura une excellente conductivité thermique. SiC, BeO et B₄C, matériaux constitués d'éléments de poids atomiques voisins, présenteront de même de très bonnes conductivités thermiques.

Par exemple, SiC a une conductivité de 110 W / m.K.

Les céramiques aux structures plus complexes comme Al₂O₃ ont une faible conductivité.

La dilatation thermique des céramiques (due à l'amplitude des vibrations atomiques de la structure) dépend fortement de la structure interne de celles-ci.

Le **coefficient de dilatation linéaire** α (unité : K⁻¹) est donné par :

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta \theta} \quad (\text{VII.3})$$

l_0 est la longueur initiale du matériau

$\Delta \theta$ Représente une élévation de température

Δl Allongement de la pièce.

Comme les oxydes, la structure des céramiques ioniques est, compacte. Cette structure est responsable de la forte dilatation thermique par exemple Al₂O₃, Zr₂O, MgO.

Les **nitrides** comme AlN ou SiN ont un faible coefficient de dilatation thermique. Les matériaux de type Si₃C₄ sont meilleurs conducteurs de la chaleur que les nitrides, mais possèdent un coefficient de dilatation supérieur.

VII.4. Structures des céramiques

Les principales propriétés des céramiques : propriétés mécaniques, propriétés thermiques, propriétés physiques et propriétés chimiques sont principalement contrôlées par la nature de leurs liaisons atomiques, leur structure cristalline et leur microstructure.

VII.4.1. Liaisons atomiques

Les céramiques se distinguent par les liaisons atomiques hybrides ioniques et covalentes. Les céramiques présentent soit un caractère principalement ionique (grande différence d'électronégativité) soit un caractère covalent prédominant (faible différence d'électronégativité).

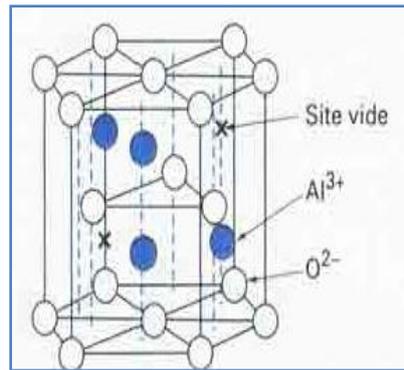
La composante covalente, très énergétique, est responsable de la grande solidité (duretés élevées), de la grande rigidité (hauts modules de Young), du caractère réfractaire (hautes températures de fusion ou de décomposition) et de la stabilité dimensionnelle (faibles coefficients de dilatation) en particulier des carbures et des nitrures.

Les deux types de liaisons ioniques et covalentes impliquent tous les électrons de valence des éléments présents. Ainsi, l'absence d'électrons libres dans la céramique signifie que seules les vibrations du réseau permettent le transfert d'énergie thermique. De plus, la conductivité électrique est presque entièrement garantie par la diffusion de lacunes ou d'ions. Les céramiques sont connues pour être de mauvais conducteurs (diélectriques) de la chaleur et du courant électrique. Certaines céramiques présentent des propriétés semi-conductrices (Si, Ge, GaAs, SiC.....) en raison du faible écart entre leur bande de valence et leur bande de conduction (étroitesse de la bande d'énergie interdite).

VII.4.2. Structures cristallines des céramiques

Les structures cristallines des céramiques dépendent directement du caractère prédominant des liaisons atomiques.

Des liaisons majoritairement ioniques adoptent un empilement le plus dense possible de telle sorte que chaque ion est entouré par le plus grand nombre d'ions de charge opposée. Ainsi la plupart des oxydes se présentent comme des empilements compacts d'oxygène avec divers ions métalliques localisés dans certains sites octaédriques.



Figures VII.1 : Structure hexagonale de l'alumine
Empilement compact d'ions O^{2-} avec des ions Al^{3+} dans 2/3 des sites octaédriques [26]

Des liaisons principalement covalentes, l'arrangement des atomes dépend du nombre de liaisons disponibles. La structure typique engendrée par des liaisons covalentes est celle du diamant la plus dure des substances connues, il s'agit d'une structure non compacte où le carbone est au centre d'un tétraèdre. Le carbure de silicium SiC (figure. VII.2) et le nitrure de silicium Si_3N_4 ont des structures de ce type.

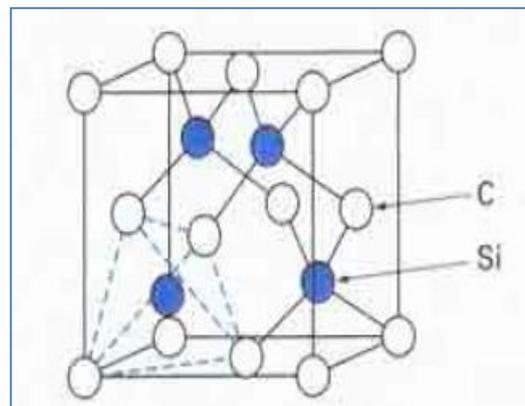


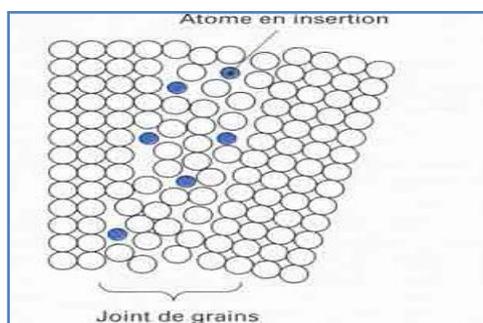
Figure VII.2 : Structure cubique du carbure de silicium [25]
Chaque Si est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont 4C

VII.4.3. Microstructure

La microstructure des céramiques provient de l'assemblage de petits cristaux ou grains, d'une taille de quelques centièmes de millimètre différemment orientés les uns par rapport aux autres. La jonction entre grains voisins est assurée par une interphase : le joint de grains. Cette microstructure dépend, dans une large mesure de la pureté des matières utilisées et des méthodes d'élaboration.

La taille, des grains et surtout la structure (amorphe ou cristalline) des joints de grains influent considérablement sur les comportements mécaniques et thermiques de ces matériaux.

Le joint de grain est l'interphase de structure amorphe où se sont concentrés des éléments s'intégrant difficilement dans le réseau cristallin des grains.



Figures VI.3 : Représentation de joint de grains [26]

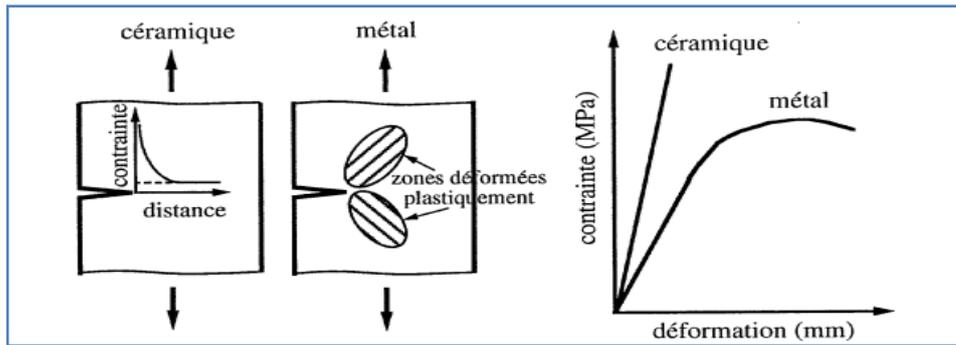
VII.5. Relation entre structure microstructure et propriétés

La plupart des céramiques sont formées des premiers éléments du tableau périodique (Li, C, N, O, Mg, Al, Si) et sont donc des matériaux relativement légers. Leur masse volumique est d'environ 2 à 4,103 kg.m⁻³, ce qui est similaire à l'aluminium et beaucoup plus faible que les autres métaux courants. Néanmoins, des céramiques techniques, telles que celles à base d'oxyde de zirconium ZrO₂ ou de carbure de tungstène WC, sont plus denses.

Les liaisons chimiques de type iono-covalent sont des liaisons fortes qui accordent une grande énergie de cohésion. Les céramiques ont de ce fait un point de fusion élevé, une grande inertie chimique et résistent bien à la corrosion.

Les céramiques ont une grande rigidité et dureté en raison de la force des liaisons chimiques, d'autre part, elles sont fragiles en raison des structures fortes et orientées des composés difficiles à déformer. En conséquence, la céramique se casse avant de pouvoir se déformer en raison d'un manque de plasticité. Ils se cassent d'une manière complètement différente des métaux ductiles. La contrainte en tête de fissure dans les céramiques est toujours très élevée, tandis qu'une zone de déformation plastique se forme devant la fissure et empêche sa propagation dans le métal (Figure VII.4).

La rupture de la pièce céramique s'effectuera de façon catastrophique dès que la contrainte atteindra une valeur suffisante pour que la fissure traverse le matériau.



Figures VII.4 : Comportement mécanique de matériaux fragile et ductile. Courbes déformation-contrainte pour un essai de traction [6].

La résistance mécanique d'une céramique n'est pas une propriété intrinsèque du matériau qui la compose. La contrainte à la rupture dépend de la microstructure et particulièrement des défauts où une fracture peut s'amorcer. La probabilité de trouver des défauts critiques augmente avec la dimension de la pièce et le comportement mécanique sera différents selon la forme du matériau.

Le comportement fragile des céramiques, qui conduit à une rupture brusque sous une contrainte ou lors d'un choc, limite leur utilité. Une façon de réduire la fragilité consiste à concevoir des matériaux qui empêchent ou retardent la croissance des fissures, tels que les composites céramique-céramique.

CHAPITRE VIII
ELABORATION DES CERAMIQUES

ELABORATION DES CERAMIQUES

VIII.1. Introduction

Les propriétés inhérentes aux céramiques (caractère réfractaire, dureté, fragilité) rendent leur fabrication délicate. Leur manque de plasticité interdit les mises en forme par emboutissage, forgeage ou laminage. En fin, leur dureté limite les possibilités d'usinage qui se réduisent au tronçonnage et à la rectification par de meules diamantées [26].

Les céramiques traditionnelles adoptent généralement le procédé de coulée (barbotine), *Les céramiques techniques* sont le plus souvent obtenues par frittage ou électrofusion.

VIII.2. Différentes méthodes d'élaboration

L'organigramme général de fabrication d'une céramique comporte plusieurs étapes comme la montre la figure VII.1.

Il existe deux méthodes pour parvenir à la synthèse des matières premières qui précède la première étape de cette figure. [24]

•Préparation par voie solide

Dans cette méthode on utilise des matières premières de base pulvérulentes (oxydes, carbonates, nitrates). Celles-ci sont ensuite mélangées et broyées avant de subir l'opération de **chamottage** ou **calcination**. Cette dernière consiste à faire subir aux matériaux pulvérulents un cycle thermique au cours duquel ils vont, réagir, par des phénomènes de diffusion en phase solide pour former la phase cristalline recherchée. À la fin de la **calcination**, le matériau constituant de base de la céramique est disponible [24] .

•Préparation par voie chimique.

La préparation par des méthodes chimiques à pression atmosphérique normale comprend des techniques de synthèse pour former des précipités ou des gels à partir de solutions homogènes contenant les cations souhaités, suivies d'une calcination de ces précipités pour former la phase et la microstructure souhaitées

Par exemple, $BaTiO_3$ est un matériau spécialement essentiel dans l'industrie, de la céramique électroniques et peut être synthétisé par de telles techniques.

Dans la majorité des cas, ces méthodes de synthèse permettent d'obtenir des poudres dont les caractéristiques (finesse, homogénéité, frittabilité...) sont nettement supérieures à celles obtenues par **chamottage**. [24]

- **Synthèse hydrothermale**

La synthèse hydrothermale diffère des autres voies « chimiques » d'élaboration d'oxydes métalliques par les conditions de température et de pression mises en œuvre.

Cette élaboration se fait par dissolution des précurseurs suivie d'une précipitation. L'influence des facteurs pression et température est de favoriser la cristallinité des particules solides. [26]

Une fois cette synthèse réalisée, la poudre doit être activée. L'étape suivante est l'étape de mise en forme, suivie de l'étape de frittage. Le dernier processus est l'étape de finition et de contrôle.

VIII.3. Etapes principales de la fabrication des céramiques

La fabrication de pièces céramiques est conduite en quatre étapes successives :

- ✓ Une étape préliminaire de préparation et d'activation des poudres.
- ✓ Une étape de mise en forme de la pièce
- ✓ Une étape de finition et de contrôle

VIII.4. Préparation et activation des poudres

Cette première étape débute généralement par une opération de **broyage** d'une poudre de départ déjà synthétisée en vue d'obtenir des particules les plus fines possibles. En effet, une grande surface spécifique de la poudre assure une meilleure réactivité lors du frittage. De plus la porosité finale après frittage est proportionnelle à la taille initiale des poudres qui influent sur les propriétés mécaniques de la pièce finie.

1. L'attrition

C'est la technique de broyage la plus utilisée avec des billes d'acier ou d'alumine en milieu aqueux sa durée peut varier de 3 à plus de 24h. Les ajouts de frittage sont incorporés à la poudre de départ pendant cette opération. Ils modifient l'énergie de surface des poudres afin de rendre réactives au moment du frittage. Ce procédé permet d'obtenir des microcristaux (grain inférieur à 1 μm).

2. Purification

C'est l'élimination de la contamination en fer par lavage à l'acide chlorhydrique ou fluorhydrique.

3. Lavage et séchage

Le séchage par pressage (obtention de galettes) garantit l'homogénéité physique et chimique des particules. Des techniques plus récentes permettent d'obtenir directement des poudres submicroniques de très bonne qualité à des prix plus réduits comme les procédés sol-gel(hydrolyse), les procédés de coprécipitation et de lyophilisation, la pyrolyse et la décomposition sous laser.

4. Liants organiques

Selon le type de pièce à réaliser, une plus ou moins grande quantité de liants organiques est incorporée à cette poudre soit en milieu aqueux en fin de broyage, soit par simple malaxage en phase humide après broyage et séchage.

Dans le premier cas, le mélange se présente sous forme d'une suspension colloïdale très fluide (Barbotine) ou la teneur massique en poudre céramique atteint 60 à 75%. Dans le deuxième cas, la poudre est ajoutée à une résine thermoplastique telle que polystyrène ou polyéthylène. On obtient par malaxage une pâte malléable à plasticité élevée ayant une teneur en liant organique (résine) de l'ordre de 15 à 25% en masse, soit 40 à 50% du volume de la pâte.

VIII.5. Mise en forme

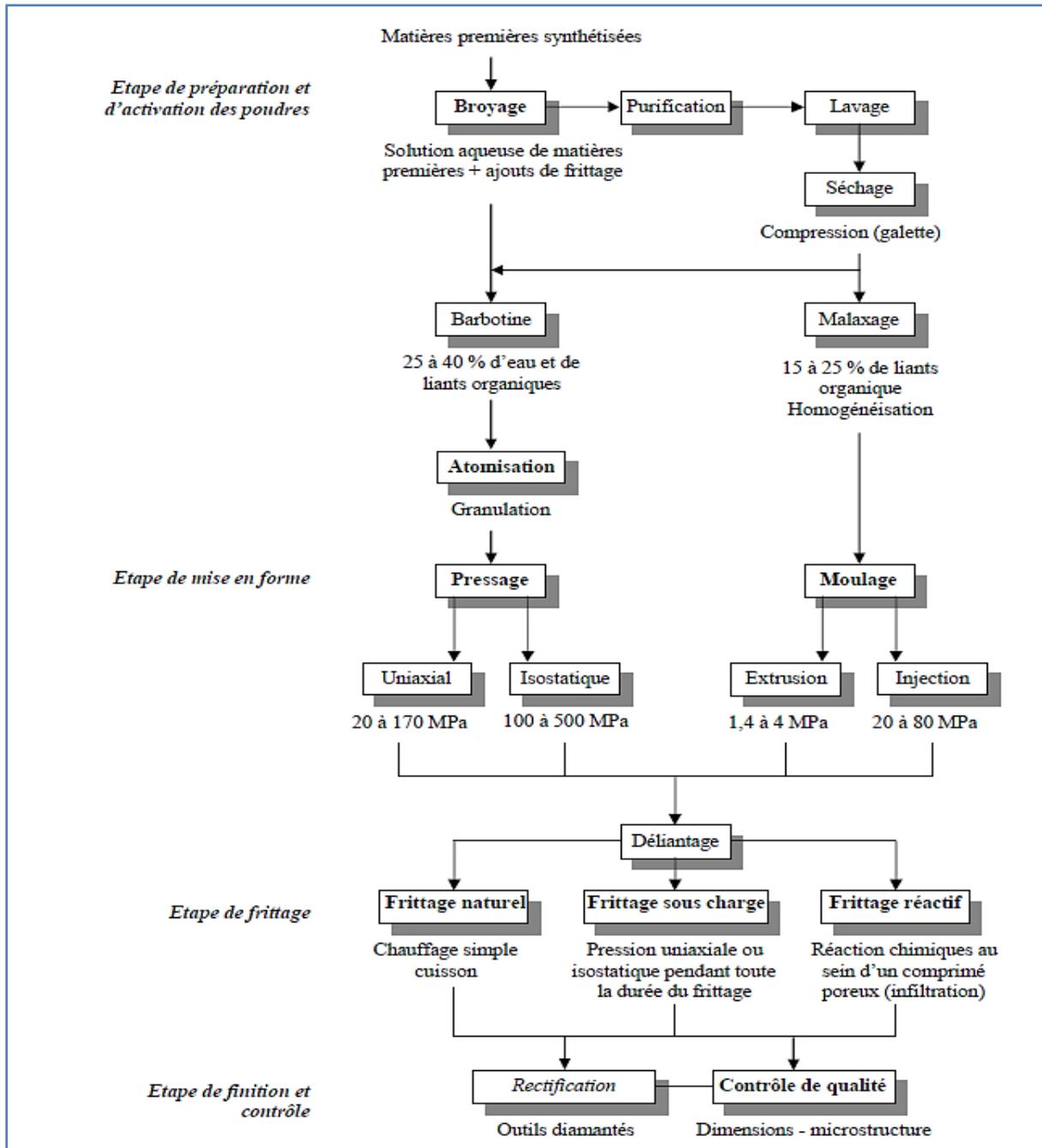
Il existe deux grands procédés de mise en forme (Figure VIII.1).

Les poudres obtenues par atomisation sont adaptées aux techniques de pressage uniaxial ou isostatique en phase sèche.

VIII.5.1. Techniques de pressage

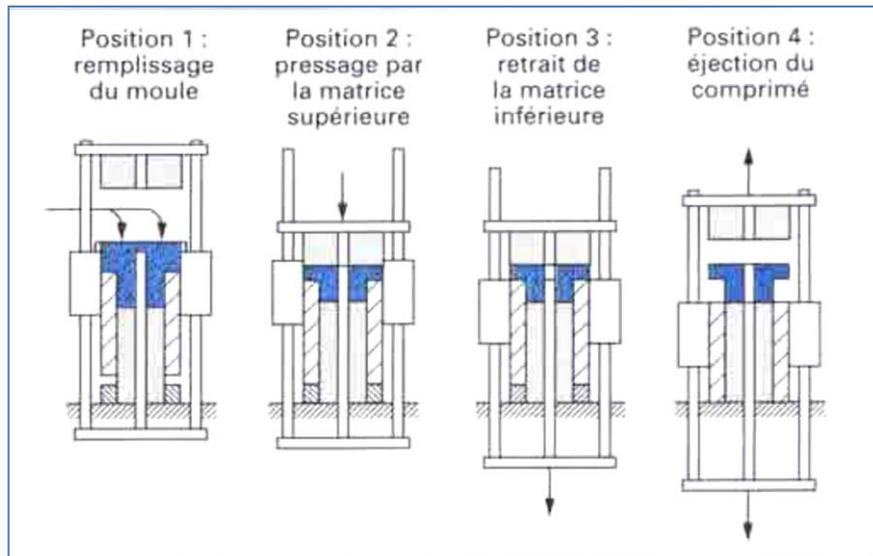
•Pressage uniaxial

En pressage uniaxial, la pression est appliquée à la poudre atomisée par piston à simple ou à double action plongeant dans une matrice (Figure VIII.2 A). Le frottement interparticulaire génère des élévations locales de température permettant une fusion limitée des liants organiques et un soudage partiel des granulés entre eux. On obtient un comprimé qui présente une cohésion suffisante pour être manipulé et transféré dans le four. Cette technique est utilisée pour la fabrication en grande série de pièces de forme simple.

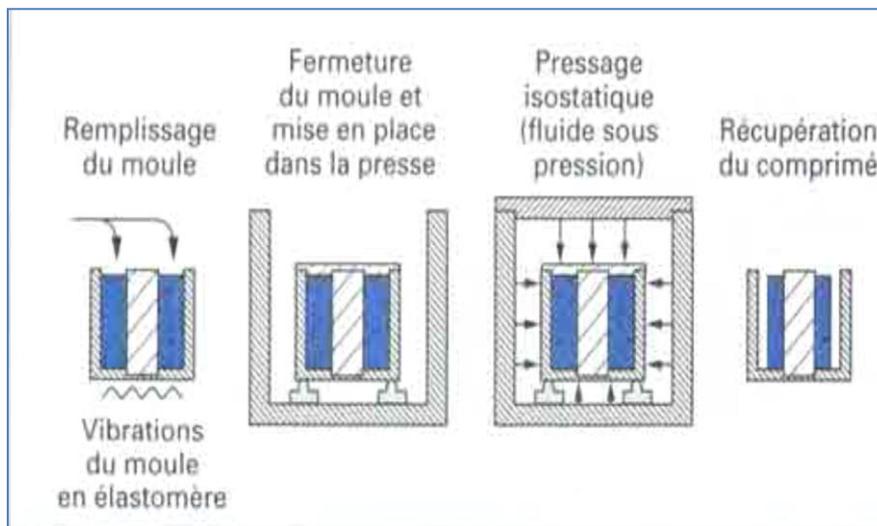


L'opération de rectification est facultative.
Les pourcentages indiqués sont massiques.

Figures VIII.1: Etapes principales de la fabrication des céramiques a usage thermomécaniques [25].



A



B

Figures VIII.2: Technique de pressage : A-uniaxial, B- isostatique [27]

- **Pressage isostatique**

Le pressage isostatique se fait pour des pièces plus complexes, ce qui permet d'éviter des hétérogénéités de compactage causées par le frottement de la poudre sur des parois de la matrice. Dans ce cas, la poudre est contenue dans un moule déformable (caoutchouc) et la pression est transmise par l'intermédiaire d'un liquide (Figure VIII.2 B).

VIII.5.2. Techniques de moulage

A partir d'une pâte malléable plastique à forte densité de poudre céramique, des techniques d'extrusion à travers une filière ou d'injection dans un moule sont pratiquées à des températures comprises entre 80 et 150°C. Le polymère est ensuite éliminé par exsudation à basse température ou pyrolyse au moment du frottage. Ces procédés sont réservés à des pièces complexes de faible épaisseur (pièces de filtration).

Les produits élaborés par ces différents procédés conduisent à des microstructures différentes en raison de leurs propres ajustements granulométriques additifs et méthodes de compactage des particules de poudre.

VIII.6. Procédés de frittage

Le frittage est précédé d'une opération de déliantage de la pièce à cru ou la totalité des différents liants organiques sont évacués par pyrolyse soit par chauffage vers 600°C dans une étuve, soit directement lors du frittage (cuisson). Il s'agit d'une opération délicate dans la mesure où les liants sont souvent composés de plusieurs produits organiques ayant des températures de décomposition différentes. Les montées des températures sont effectuées très lentement à des vitesses de l'ordre de 50 à 100°C /h afin d'évacuer ces liants sans endommager la pièce (fissuration).

- **Frittage naturel**

C'est technique de frittage la plus courante, il s'agit d'un chauffage simple (cuisson) à haute température d'une poudre préalablement comprimée. La teneur en ajouts de frittage est habituellement élevée pour activer la densification du produit tout en limitant les risques de croissance exagérée de grains. C'est un procédé économique mais la pièce finale conserve une porosité résiduelle notable. Cette porosité peut être réduite en mélangeant des poudres de différentes granulométries au moment du pressage, les petites particules se coinçant dans les espaces laissés par les plus grosses.

- **Frittage sous charge**

Pour obtenir une densification complète (porosité résiduelle nulle), un frittage sous charge est utilisé. La mise en forme et la cuisson sont alors réalisées par la même opération. La poudre atomisée est simultanément compactée dans une matrice (pression uniaxiale) et chauffée pendant toute la durée du frittage. La compression isostatique à

chaud permet de réduire encore la taille des défauts contenus dans le matériau et d'améliorer l'homogénéité par une meilleure répartition des contraintes pendant le frittage. La durée du frittage est également nettement plus courte ce qui évite la croissance des grains et améliore les propriétés mécaniques.

- **Frittage réactif**

Ce procédé exploite des réactions chimiques partielles ou totales au sein d'un comprimé poreux porté à une température donnée. Aucun ajout n'est nécessaire pour obtenir le frittage. Il peut s'agir d'un mélange de poudre qui vont réagir entre elles ou d'une imprégnation des canaux poreux d'un comprimé par un gaz ou un liquide. C'est un procédé peu coûteux qui ne nécessite pas de préparation poussée des poudres.

VIII.7. Finition et contrôles

Après cuisson, la pièce a acquis ses propriétés définitives et ne peut être travaillée qu'au moyen d'outils diamantés (rectification par meules diamantées, polissage par suspension diamantée sur un feutre, perçage par carottage avec refroidissement).

La fiabilité et les performances des céramiques passent par des contrôles dimensionnels (rugosité) et microstructuraux (taille de grains, structure des joints de grains) ainsi par la détection des défauts éventuels (hétérogénéité de pressage ou de frittage, microfissure, impureté, écaillage)

Les contrôles dimensionnels sont effectués par de techniques de métrologie (interférométrie). Les contrôles microstructuraux nécessitent le polissage et l'attaque chimique ou thermique de surface pour révéler les joints de grains. La détection des défauts fait largement appel aux techniques de contrôle non destructif.

La rugosité Ra moyenne des états bruts de frittage est habituellement de l'ordre de 1 à 2 μ m. Les observations microscopiques montrent souvent une forme arrondie des grains superficiels (figure VII.3A) résultant d'un mécanisme d'évaporation –condensation à haute température durant le frittage. Une opération de rectification brise et élimine les grains superficiels de l'état brut de frittage et réduit la rugosité à environ 0.3 à 0.5 μ m.

Les surfaces rectifiés (figure VIII.3.B) montrent des aspérités anguleuses avec de nombreux microclivages, des sillons d'abrasion associés à de la déformation plastique et une intense microfissuration qui fragilise les aspérités.

Le polissage des surfaces (figure VIII.3 C) élimine les aspérités et permet d'obtenir des rugosités inférieures à $0.1\mu\text{m}$. La microfissuration superficielle disparaît et seule subsiste la porosité résiduelle.

VIII.7.1. Détection de défauts superficiels

La détection de défauts superficiels se fait par des techniques de ressuage ou de microscopie classique.

Le ressuage est une technique qui consiste à réduire la pièce d'un liquide pénétrant et colorant ou ayant une certaine fluorescence sous un éclairage adéquat. Cette fluorescence est d'autant plus marquée que la quantité de liquide piégé dans un défaut est plus importante. Universellement utilisée pour les produits clairs comme l'alumine ou la zircone, cette technique est plus délicate pour les céramiques foncées telles que le carbure ou le nitrure de silicium.

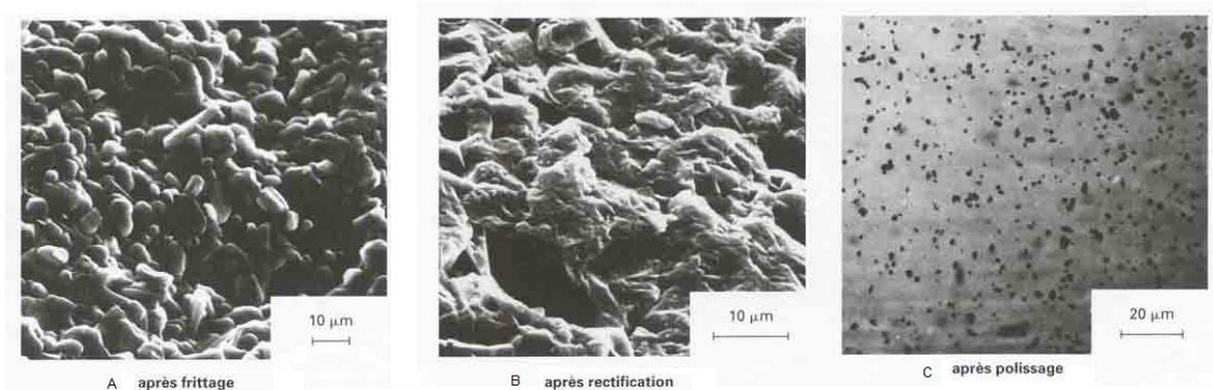


Figure VIII.3: Observation en microscopie électronique de l'état de surface d'une alumine [25]

VIII.7.2. Détection de défauts internes

La détection de défauts internes nécessite de techniques plus élaborées comme les ultrasons (méthodes des échos pulsés ou de balayage) ou la microscopie acoustiques (en immersion). Les examens aux rayons X et la thermographie infrarouge (rayonnement thermique absorbé par le défaut conduisant à une émissivité locale moindre du matériau) pour citer les principales.

Ces différentes techniques de détection ne peuvent malheureusement pas atteindre des sensibilités inférieures à la centaine de micromètres, ce qui est souvent insuffisant étant donné la sensibilité des céramiques à des défauts encore plus petits.

Les caractéristiques morphologiques des matériaux, telles que la porosité ou la taille des grains, se mesurent par analyse quantitative d'images en microscopie.

CHAPITRE IX
CERAMIQUES POUR L'ELECTRONIQUES

CERAMIQUES POUR L'ELECTRONIQUES

IX.1. Introduction

Les composants fabriqués en technologie céramique assurent de nombreuses fonctions électroniques "passives" : interconnexion, capacité, résistance, inductance, (température, force, déplacement, gaz, etc.), etc.

Dans les céramiques pour l'électronique, ce sont directement les propriétés liées à la structure du matériau et aux possibilités de transformation de ces propriétés, en particulier, des substitutions qui sont le plus souvent exploitées, de même que la possibilité offerte par la technologie céramique de réaliser des microstructures complexes formées éventuellement de l'assemblage de matériaux distincts [24].

IX.2. Technologie céramique et composants électroniques

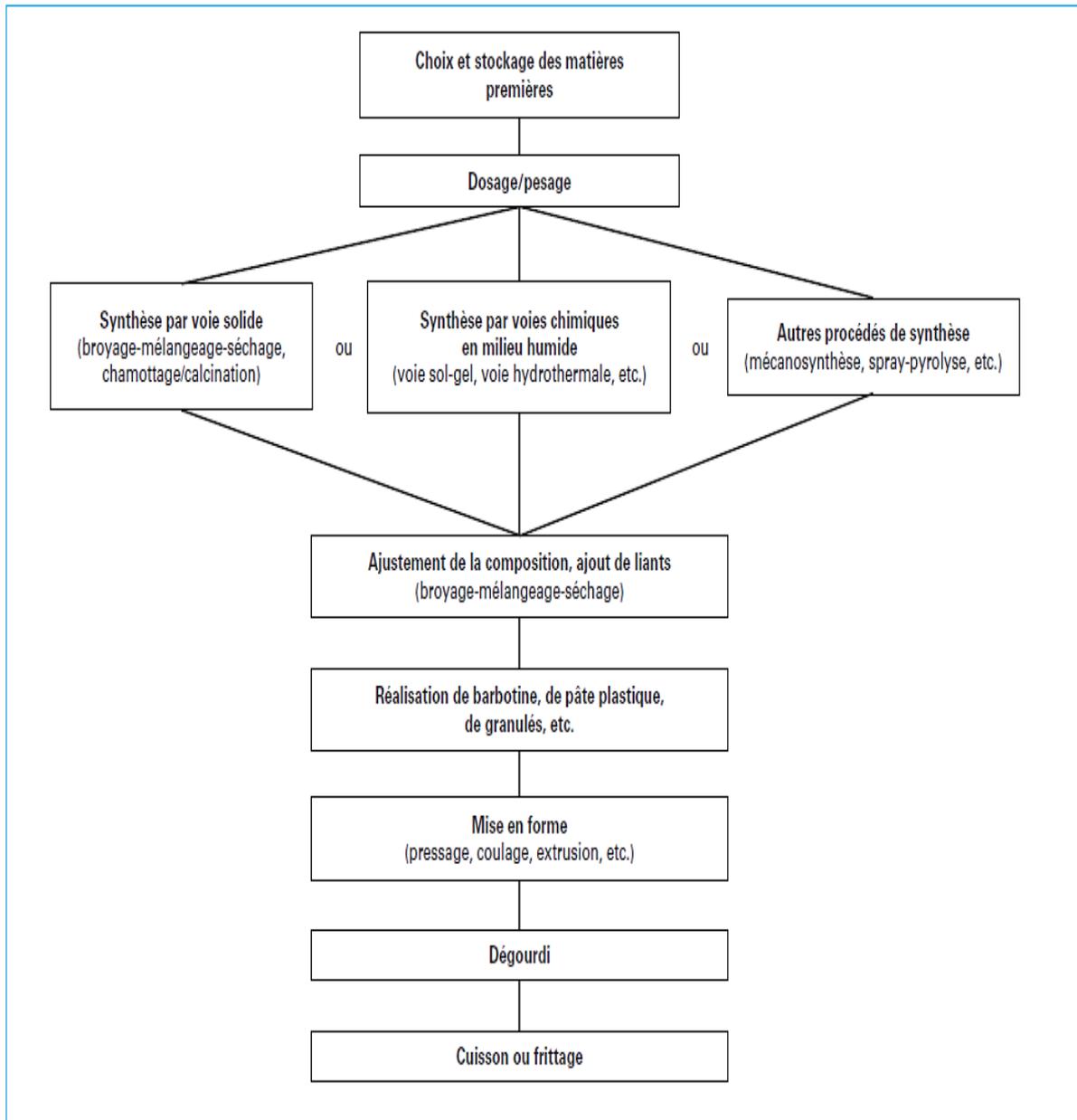
Les composants électroniques sont généralement classés en deux familles : les composants actifs et les composants passifs. Le domaine des composants passifs (tableau 1 IX) est particulièrement celui des composants d'interconnexion, d'encapsulation, des condensateurs, des piézo-électriques, des résistances linéaires et non linéaires, de la connectique, etc.

Tableau IX 1: Exemples de fonctions assurées par les composants passifs [24]

Fonction électronique ou électrotechnique	Composant
Capacitive	Condensateurs
Résistive	Résistances Lignes à retard Potentiomètres
Capteurs	Capteurs de gaz Capteurs de température
Composants piézo-électriques	Capteurs de pression Capteurs de déplacement Générateurs de tension Moteurs piézo-électriques

IX.3. Organigramme général de fabrication de céramiques pour l'électronique

L'organigramme général de fabrication d'une céramique pour l'électronique peut être décrit en termes identiques à ceux définissant la fabrication d'une céramique traditionnelle (figure IX.1)



Figures IX.1 : Principales étapes de la fabrication d'un composant électronique passif céramique [24].

IX.4. Propriétés des matériaux céramiques

IX.4.1. Propriétés directement exploitées dans la fonction composants électroniques

Les céramiques sont utilisées pour plusieurs fonctions ; on parle d'ailleurs fréquemment de « céramiques fonctionnelles ». Les céramiques fonctionnelles sont utilisées pour l'électrotechnique et les applications électroniques.

Par exemple, le titanate de baryum peut être isolant et diélectrique pour ses applications en tant que condensateur ou bien semi-conducteur (et dans ce cas toujours diélectrique, et l'utilisateur du composant devra tenir compte de sa capacité lors de la définition du circuit électronique où il est utilisé) pour ses applications en tant que thermistance.

IX.4.1.1. Propriétés intrinsèques du matériau

IX.4.1.1.1. Rigidité diélectrique

La rigidité diélectrique d'une céramique est directement liée à sa microstructure : elle dépend de la porosité et l'homogénéité de taille des grains, la présence de défauts de microstructure. Elle est d'autant plus grande que l'épaisseur du matériau est faible (un volume croissant de matériau augmente la probabilité de présence de défauts aléatoires). Elle est généralement de l'ordre de 4 à 5 V/ μm pour des épaisseurs de matériau supérieures à quelques dixièmes de millimètres et sensiblement plus importante pour des épaisseurs inférieures (pouvant même atteindre plusieurs centaines de volts par micromètre pour une épaisseur de quelques dixièmes de micromètre). De telles valeurs permettent d'utiliser les céramiques sous de faibles épaisseurs, de un à quelques dizaines de micromètres dans le cas des matériaux diélectriques pour condensateurs, ou bien permettent dans le cas de circuits d'interconnexion sur substrats, par exemple d'alumine ou de nitrure d'aluminium, d'espacer les conducteurs de 50 μm seulement. De même, c'est cette rigidité diélectrique élevée qui permet d'appliquer des champs électriques de quelques volts par micromètre lors de la polarisation électrique de céramiques piézoélectriques.

Les matériaux piézo-électriques du type BaTiO₃ sont utilisés pour la fabrication des accéléromètres et les capteurs et émetteurs d'ultrasons, les transducteurs, les claviers à touches, les microphones compact (appareils portables), micro-moteurs, pilotage des microscopes à effet tunnel [24].

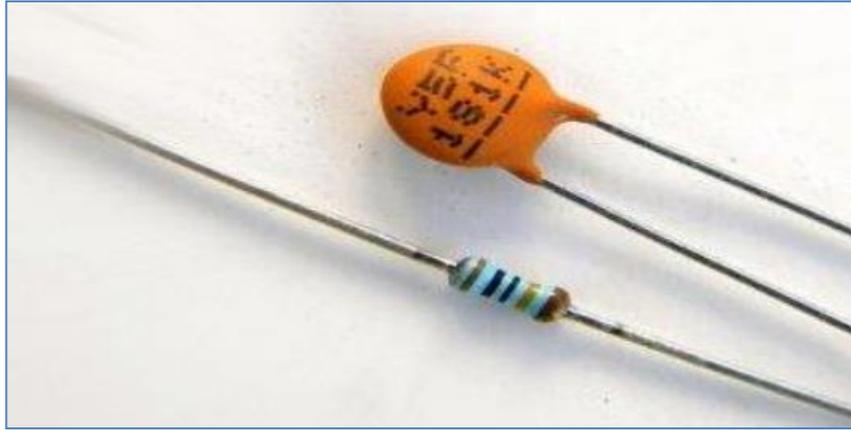


Figure IX.2 : Résisteur et condensateur en céramique [27]

IX.4.1.1.2. Résistivité et semi conductivité.

A-Résistivité

Par exemple, du **titanate de baryum pur** présente une résistivité supérieure à $10^{13}\Omega$ cm. C'est également l'ordre de grandeur des résistivités des matériaux utilisés pour des applications condensateurs ou d'interconnexion, qui doivent avoir une valeur dans tous les cas supérieurs à $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$.

B-Semi-conductivité

Beaucoup d'applications des céramiques utilisent les propriétés de semi-conduction que l'on a données aux matériaux. Il s'agit alors d'une **semi-conduction extrinsèque** : les matériaux sont modifiés par substitution d'une partie de leurs éléments par des atomes substitués. En termes de niveaux énergétiques, les bandes de conduction et de valence du matériau hôte ne sont pas modifiées. Les dopants introduisent des niveaux intermédiaires différents.

- **Dopage de type n**

Un dopant est appelé **donneur** s'il possède une valence supérieure à celle de l'élément qu'il remplace, ce qui a pour conséquence que le matériau devient alors un conducteur possédant des électrons libres, donc de type n.

Exemple de l'oxyde de zinc ZnO dopé avec du cobalt et dont les grains semi-conducteurs forment une des phases des varistances ou des pérovskites BaTiO₃ ou SrTiO₃ dont les sites A (Ba²⁺ ou Sr²⁺) sont substitués par des ions trivalents ou le Ti⁴⁺ par des ions pentavalents et

dont les grains semi-conducteurs sont également une des phases en présence dans les thermistances à coefficient de température positif (CTP) (dans le cas de BaTiO₃) ou dans les condensateurs à structure dite à couche d'arrêt aux joints de grains.

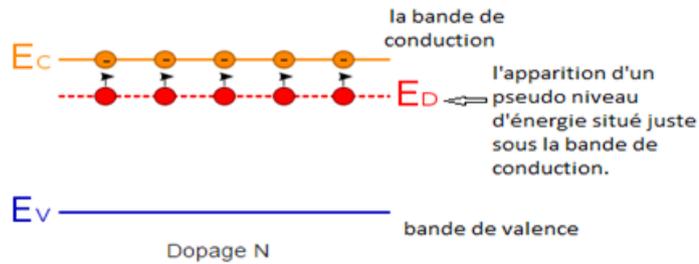


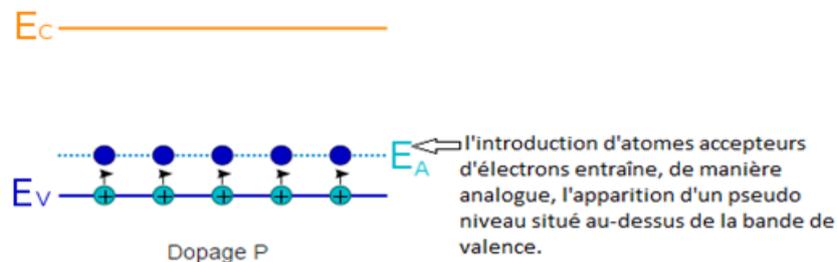
Figure VIII.3 : Dopage de type N [28]

• Dopage de type P

Inversement, un dopant est appelé **accepteur** s'il possède une valence inférieure à celle de l'élément qu'il remplace, et le matériau hôte devient un conducteur possédant des trous positifs et donc de type p.

Certains matériaux céramiques sont des semi-conducteurs intrinsèques purs (semi-conducteur **non dopé**) avec une bande de valence complète et une bande de conduction vide très proche. À des températures supérieures à 0 K, les électrons de la bande de valence peuvent être excités et se déplacer dans la bande de conduction.

Par exemple du carbure de silicium SiC qui est utilisé comme élément chauffant ou comme varistance.



Figures VIII.4 : Dopage de type p [28]

Pour protéger les circuits électriques contre des surtensions accidentelles, on utilise des résistances non linéaires en tension ou varistances, à base d'oxyde de zinc. Les résistances non

linéaires en température ont une résistance variant fortement dans un certain domaine de température. Elles servent soit de capteurs de température, soit de régulateur thermique ou de protection contre la surchauffe. Il existe les résistances à coefficient de température positif (CTP) à base de titanate de baryum dopé et les résistances à coefficient de température négatif (CTN) à base de manganite de nickel.

Une autre classe de matériaux semi-conducteurs est utilisée en électronique : les semi-conducteurs non stoechiométriques, avec des défauts ou un excès de cations

Par exemple, l'**oxyde de nickel** NiO peut aisément perdre des atomes de nickel par rapport à sa composition chimique exacte NiO, et est alors un composé sous-stoechiométrique par défaut de nickel, que l'on note $Ni_{1-x}O$. Inversement, l'**oxyde de zinc** ZnO peut présenter un excès de zinc et sera noté $Zn_{1+x}O$. On peut de même trouver $Co_{1-x}O$, ZrO_{2-x} , TiO_{2-x} , $Cr_{2+x}O_3$, etc.

Comme cette non-stoechiométrie dépend de la pression partielle d'oxygène, cette dernière peut être évaluée par la mesure de la résistivité. Cela n'est qu'un des nombreux exemples d'application de cette famille de semi-conducteurs, utilisée encore comme électrode pour la décomposition photochimique de l'eau, pour réguler la richesse du mélange air-combustible d'un moteur automobile, comme capteurs de gaz, comme résistances non linéaires, comme capteurs d'humidité, comme électrodes, etc.

IX.4.1.1.3. Propriétés magnétiques

Les oxydes de fer, ou ferrites, sont utilisées pour leur propriétés magnétiques :

Ferrites doux (perméabilité magnétique élevée, on peut retourner facilement le champ magnétique résiduel) dans les inductances, les transformateurs, les calculateurs (composant permettant d'orienter le signal émis ou reçu par une antenne, et ainsi d'avoir une antenne servant simultanément à l'émission et à la réception)

Ferrites durs (le champs magnétique résiduel peut difficilement s'annuler) : aimants permanents de moteurs électriques, de fermetures magnétiques, matériau absorbant les micro-ondes

Tableau IX.2. Compositions de céramiques pour l'électronique [24]

Fonction	Matériaux	Ajouts dopants Ou phases distinctes ou traitement spécifique	Propriétés maîtrisées et utilisées dans la fonction composant	Applications
Capacitive	BaTiO ₃ TiO ₂	BaSnO ₃ SrTiO ₃ + défauts d'oxygène Ta, Ba, Nb...	Semi-conduction du matériau + réoxydation Semi-conductions n et p, couches d'arrêt aux joints de grains	Condensateurs de type 3 à couches d'arrêt de surface Condensateurs de type 3
Diélectriques pour hyperfréquences	Zr _{1-x} Sn _x TiO ₄	NiO, Fe ₂ O ₃ , La ₂ O ₃	Fréquence de résonance et stabilité en température Permittivité relative (= 75 à 80) Facteur de surtension en hyperfréquences ($\gg 10\,000$)	Résonateurs diélectriques pour hyperfréquences
Magnétiques	Zn _{1-x} M _x OFe ₂ O ₃ M = Ni, Mn ou Cu		Perméabilité initiale, pertes, cycle d'hystérésis	Ferrites doux : pots pour filtres, noyaux pour transformateurs ou alimentation à découpage...
Substrats Interconnexion	SiC	BeO	Caractéristiques diélectriques Coefficient de dilatation thermique	Diélectriques pour hyperfréquences Substrats d'interconnexion
Capteurs de gaz	MgCr ₂ O ₄ – TiO ₂ NiO – ZnO CuO – ZnO	Semi conduction des deux matériaux associés entraînant des hétérojonctions N- P		Capteurs d'humidité

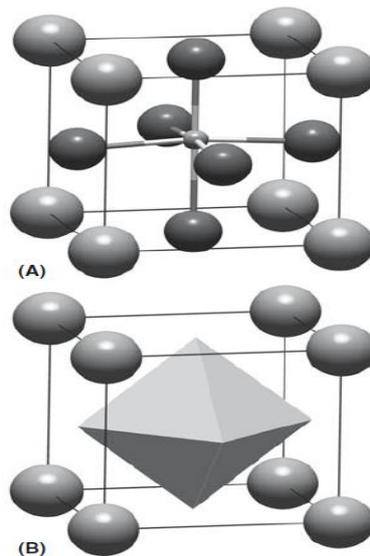
IX.5. Céramiques à structure pérovskite

Le nom pérovskite a été décrit pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe [29].

Les pérovskites ont la formule générale ABO_3 (A : atome chargé +2, B : atome chargé +4), où les cations et les anions forment effectivement un arrangement cubique à faces centrées, avec un grand octaèdre au centre de la cellule, mais pas de tétraèdres disponibles

La structure de pérovskite idéale est un simple cube, que nous appelons généralement une structure de pérovskite. La pérovskite minérale est $CaTiO_3$ est en fait orthorhombique à température ambiante et devient cubique au-dessus de 900°C . Les autres céramiques à structure pérovskite comprennent $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ et $KNbO_3$, chacune communément désignée par ABO_3 . Ils s'utilisent principalement en tant que diélectriques pour la fabrication de condensateurs multicouches, thermistances, transducteurs.

La structure pérovskite est illustrée à la figure IX.5 a. L'anion O^{2-} et le plus gros cation (A^{2+}) ont des rayons similaires, de sorte que la structure n'est pas uniquement déterminée par O^{2-} . Le plus gros cation et l'anion se combinent pour former un arrangement avec le plus petit cation, B^{4+} , placé dans les interstices octaédriques d'oxygène. Les octaèdres relient alors ensemble en partageant les coins comme illustré à la Figure IX.5 b.



Figures IX.5 : La structure cristalline de la pérovskite. Le réseau est cubique simple avec plusieurs cations capables d'occuper l'octaèdre central. (a) modèle atomique ; (b) le polyèdre

[30].

Tableau IX.3 : Quelques céramiques à structure pérovskite et leurs applications dans les composants électroniques passifs [24].

Fonction	Matériaux	Ajouts dopants Ou phases distinctes ou traitement spécifique	Propriétés maîtrisées et utilisées dans la fonction composant	Applications
Capacitive	Pérovskites au plomb : $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\dots$	$\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3$ $\text{Pb}(\text{Li}_{0,4}\text{W}_{0,6})\text{O}_3$ $\text{Li}_2\text{O}\dots$	Permittivité Pertes diélectriques Résistivité ou résistance d'isolement	Condensateurs de type 2 à très forte permittivité et à faible stabilité en température
Capacitive	$\text{SrTiO}_3, \text{MgTiO}_3$ CaTiO_3	Terres rares ou Bi_2O_3	Permittivité Pertes diélectriques Résistivité ou résistance d'isolement Coefficient de température de la permittivité	Condensateurs de type 1 (à coefficient de température défini)

CHAPITRE X.
CERAMIQUES THERMOMECHANIQUES

CERAMIQUES THERMOMECHANIQUES

X.1. Introduction

Ce chapitre s'intéresse aux céramiques à usages thermomécaniques. Ces céramiques sont destinées à des applications dans des environnements sévères où le matériau doit résister à des contraintes élevées (haute température, milieu oxydant).

La céramique thermomécanique telle que la zircone, ZrO_2 , le carbure de silicium SiC et le nitrure de silicium Si_3N_4 et même l'alumine Al_2O_3 qui ont été envisagées, entre autres pour des pièces de moteur (turbines à gaz, moteurs Diesel) exploitant leur résistance à la chaleur, leur caractère isolant thermique (ce qui permet de réduire considérablement les pertes vers les circuits de refroidissement) et leur résistance à l'usure [25].

X.2. Comportement thermomécanique

La variation des propriétés de la céramique avec la température est le principal obstacle limitant son utilisation. Cette limitation s'exprime soit directement à travers l'évolution des propriétés thermiques du matériau, soit indirectement en affectant les propriétés mécaniques [26].

À température élevée, les céramiques présentent des déformations de type viscoélastiques (fluage) ou interviennent des mécanismes de diffusion, de glissements aux joints des grains, de cavitation inter-granulaire.

En cas de changement brusque de température (choc thermique), des contraintes se développent au sein de la céramique. Ces contraintes résiduelles d'origine thermique perturbent le comportement du matériau et sont à l'origine de certains traitements comme la trempe.

X.2.1. Propriétés mécaniques thermiques

Les deux principales propriétés thermiques sont la conductivité thermique et le coefficient de dilatation linéaire.

X.2.1.1. Conductivité thermique

La conductivité thermique λ d'un matériau est sa capacité à transmettre un flux de chaleur par unité de surface et s'exprime en $W/m \cdot K$. Les céramiques possèdent en général de faibles conductivités thermiques. Cependant, des céramiques formées de structures composées d'éléments simples ou d'atomes de poids voisins présentent de fortes conductivités thermiques ; c'est le cas du diamant et du graphite ainsi que SiC (échangeurs thermiques).

X.2.1.2. Dilatation

Le coefficient de dilatation linéique représente l'allongement relatif de la pièce $\Delta l/l_0$ sous l'effet d'une élévation de température ΔT et s'exprime donc en K^{-1} . Les oxyde fortement ioniques (structure compacte) comme l'alumine Al_2O_3 , présentent de fortes dilatation thermiques. La zircone ZrO_2 possède ainsi un coefficient de dilatation linéique comparable à celui des métaux et convient donc dans les assemblages avec les aciers. Les céramique à structures majoritairement covalentes tels que SiC ou Si_3N_4 montre de faibles dilatations thermiques (absorption des vibrations atomiques dans les sites interstitiels) [26]. Dans tous les cas, le coefficient de dilatation linéique augmente régulièrement avec la température.

X.2.1.3. Résistance aux chocs thermiques

Dans le cas de variation brutale de température (choc thermique), la distribution des contraintes à l'intérieur du matériau dépend du signe de variation de la température.

Le refroidissement brutal de la pièce ($\Delta T > 0$ ou choc descendant) conduit à une surface en tension et un cœur en compression. En effet, la contraction brutale de la couche superficielle est contrariée par le cœur solide beaucoup plus volumineux et encore chaud qui l'oblige à conserver sa dimension initiale. Inversement, le réchauffement brutal de la pièce ($\Delta T < 0$ ou choc ascendant) mène à une surface en compression et un cœur en tension.

L'étude des chocs thermiques par refroidissement (les plus critiques pour les céramiques) a été abordée sous deux aspects complémentaires : l'aspect thermoplastique et l'aspect énergétique. La première approche définit des critères d'initiation de fissures : la rupture du matériau intervient lorsque la différence de température imposée dépasse une différence de température critique. La deuxième approche établit des critères de propagation de fissures dans un matériau déjà fissuré : l'endommagement résulte alors de l'évolution des défauts préexistants en fonction de la différence de température imposée [25].

X.3. Renforcement des céramiques (composites à matrice céramique CMC).

Un matériau composite est un solide issu de l'assemblage d'au moins deux matériaux distincts, qui bénéficie de par cette association de propriétés différentes de celles de ses constituants pris isolément. Il se compose généralement d'une structure primaire, le renfort, enrobée d'une matrice assurant la cohésion du matériau [31].

Les matériaux composites se divisent en trois catégories selon la nature de la matrice : les composites à matrice organique (CMO), les composites à matrice métallique (CMM) et enfin les composites à matrice céramique (CMC) [32].

Les différents CMC sont désignés sous la forme de deux intitulés séparés par une barre oblique (C/C, C/SiC, SiC/SiC...) le premier désignant le matériau de la fibre/le second celui de la matrice. Lorsque la matrice comporte des phases supplémentaires c'est le composant principal de la matrice qui est mentionné.

Les CMC ont été évolués pour des conditions extrêmes : températures élevées, environnements oxydants, contraintes mécaniques et même irradiation

X.3.1. Applications et atouts des CMC

Ces composites, peuvent être utilisés comme matériaux de structure à haute température. Leurs domaines d'application sont actuellement principalement l'aéronautique, l'aérospatial et l'énergie nucléaire. Ils peuvent subir des contraintes allant de simples vibrations à des contraintes multiaxiales. Enfin, dans le domaine du nucléaire, ils peuvent être soumis à des irradiations [32].

X.3.2. Présentation des composites céramiques à fibres longues

Cependant, les céramiques étant fragiles et un troisième élément est inclus dans ces composites pour les « défragiliser ». Il s'agit d'une interface fine et facile à découper entre les fibres et la matrice. Cette interphase rend le composite plus résistant et « endommageable » qui empêche sa rupture catastrophique.

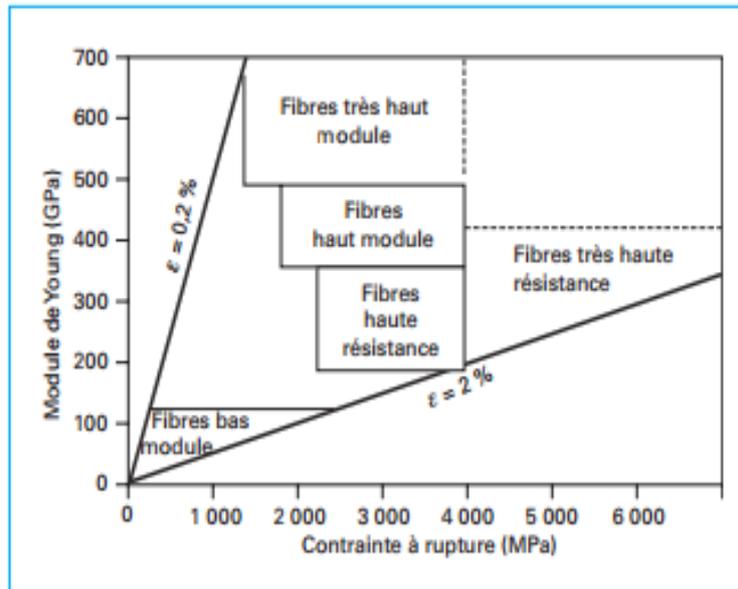
L'ensemble des fibres utilisées dans les CMC appartiennent à la famille des fibres inorganiques minérales. Au sein de cette famille, on distingue trois grands types de fibres :

- les fibres de carbone ;
- les fibres en carbure de silicium ;
- les fibres oxydes, principalement, alumine, basalte et mullite.

Le choix des fibres composant la préforme dépend de diverses considérations telles que la résistance à la température, le module élastique, le coefficient de dilatation, la résistance à l'oxydation et au fluage, mais également le coût.

- **Fibres de carbone**

Les fibres de carbone constituent la majorité des fibres utilisées pour renforcer les composites à matrice céramique. Ceci est dû à leurs propriétés mécaniques et thermiques largement modulables qui proviennent de la variété des précurseurs à partir desquels elles sont produites et des traitements thermiques et mécaniques des fibres.



FigureX.1: Classement des diverses fibres de carbone : les droites qui limitent le domaine de ces fibres correspondent aux déformations à rupture minimales (0,2 %) et maximales (2 %) [28].

- **Fibres à base de carbure de silicium**

Les améliorations de ces fibres correspondent à trois générations successives :

- 1- les fibres de première génération sont composées d'une phase amorphe Si-C-O au sein de laquelle sont présents des nanograins de SiC ;
- 2-les fibres de deuxième génération se distinguent des premières par un faible taux d'oxygène et sont essentiellement constituées de nanograins de SiC et de carbone graphitique ;
- 3-les fibres de troisième génération ont une composition proche de celle du carbure de silicium pur.

- **Fibres oxydes à haute teneur en alumine**

L'emploi de ces fibres en tant que renfort dans les composites à matrice céramique a été longtemps limité en raison de leur faible stabilité en température, leur faible tenue au fluage et leur sensibilité aux impuretés qui génèrent une cristallisation locale responsable de la chute de leurs caractéristiques mécaniques, même à assez basse température. Elles sont obtenues à partir

d'un précurseur constitué le plus souvent d'une solution aqueuse, d'un sel basique d'aluminium associé à des particules d'alumine submicroniques et/ou à un polymère organique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.P., Mercier, Gerald Zambelli, Wilfried Kurz, Introduction a la science des materiaux, 3eme eddition, 2002.
- [2] D. Aliaga, B. Dubost , Matériaux aéronautiques d'aujourd'hui et de demain, Toulouse Cedex 05 – France, 2014.
- [3] <https://www.rocdacier.com/cours-alliages>.
- [4] M. Dupeux. Aide- mémoire Science des matériaux. Université Joseph Fourier de Grenoble, Dunod, 2005.
- [5] M. Colombié, Matériaux métalliques, 2e édition. DUNO, Paris, 2008.
- [6] D. Barry, S. Morin & V. Naegelin. Composite à matrice métallique et céramique, Ecole de technologie supérieure, vol. Université de Québec, p. 27, 2015.
- [7] M. Guymont. Structure de la matière, belin, 2003.
- [8] <http://dlecorgnechimie>. Architecture de la matière condensée, Cours
- [9] Jean Barralis, G. Maeder. Précis de métallurgie, élaboration, structures-propriétés, normalisation - collection : les précis AFNOR./Nathan - Éditeur Nathan, 1997.
- [10] J.-P. Baïlon, J.-M. Dorlot .Des Matériaux, Presse Internationales Polytechniques, Montréal, 3ème éd., 736p, 2000.
- [11] D. François, les endommagements des matériaux, EDP Sciences 2004.
- [12] N. Perez. Electrochemistry and corrosion science, Kluwer Academic Publishers, Print 2004.
- [13] J. SARRAZIN , M. I VERDAGUER. L'oxydoréduction : concepts et expériences.. Ellipses, Paris, 1991
- [14] S. BENSADA, Cours de corrosion , Ed. n° 5267 ? Office des publications universitaire: 01-2015.
- [15] B. FOSSET, J.-B. BAUDIN, Chimie tout-en-un, Dunod, Paris, 2013
- [16] <https://www.esccglobalgroup.com>.
- [17] <https://protectioncathodique.net/principes-et-applications/generalites/systemes-de-protection-cathodique>.
- [18] A. RASKIN, Rappels atomistiques, structure des metaux, des alliages et des ceramiques, Support de Cours, Université Médicale Virtuelle Francophone, 2009-2010
- [19] G. Murry. Aide- mémoire Métallurgie : Métaux. Alliages. Propriétés. Usine nouvelle 2 eme édition. DUNO, Paris 2010.

- [20] <https://clarolineconnect.univ-lyon1.fr/clarolinepdfplayerbundle/pdf/3112927>
- [21] S. Zemmouri, mémoire de magister physique des matériaux, faculté des sciences, Université de –Batna, 2012.
- [22] P. Millet, support de Cours, diagrammes de Phases, Société Francophone de Biomateriaux Dentaires 2010
- [23] J. Hertz, Technique de l'ingénieur, Matériaux | Étude et propriétés des métaux, 10 décembre 1999.
- [24] M. Dupeux, J. Gerbaud. Exercices et problèmes de sciences des matériaux. Edition DUNOD 2010.
- [25] J. Denape, Technique de l'ingénieur, céramiques à usages mécaniques et thermomécaniques, 1996.
- [26] W.D. Kingery, H.K. Bowen et D.R. Uhlmann, Introduction to ceramic . J. Wiley editor, 1032, 1976.
- [27] Matériaux isolants céramiques en électrotechnique. Techniques de l'ingénieur Traité - D 274 Paris, 1997.
- [28] http://www.optiqueingenieur.org/fr/cours/OPI_fr
- [29] J.J. Rousseau, Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Cours DUNOD PARIS 2000.
- [30] C. Barry Carter, M. Grant. Norton, Ceramic materials, science and engineering, 2007.
- [31] G. Camus, Matériaux composites à matrice céramique et à renfort par fibres longues, Techniques de l'Ingénieur 2006.
- [32] S. Donaldson, , & D. Miracle,. *ASM Handbook Volume 21 : Composites*. ASM International, 2001.