

Chapitre I.

Rappel : Structures cristallines parfaites et imparfaites

1. Atome et liaison chimique

1.1. Structure de l'atome

L'atome est construit d'un ensemble de particules élémentaires ayant des charges électriques différentes. Il est constitué d'un noyau composé de protons et de neutrons, entouré d'électrons. Le nombre d'électrons dans l'atome neutre définit le nombre atomique Z. L'atome a une charge globale nulle car le nombre d'électrons (négatifs) correspond au nombre de protons (positifs).

1.2. Liaison chimique

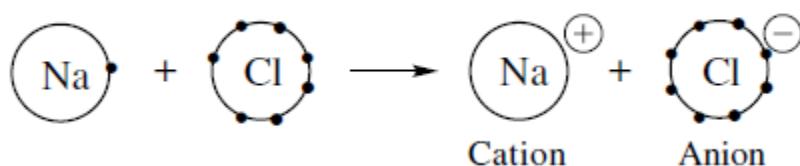
La formation d'ensembles polyatomiques stables appelés molécules implique que les atomes soient capables de s'unir pour former des agrégats dont l'énergie est plus faible que celle des atomes séparés. La liaison chimique est un concept indispensable pour expliquer la cohésion de la matière et elle a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

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

1.2.1. Liaison ionique

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

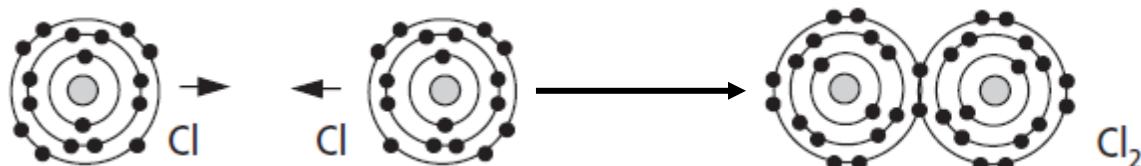
La **liaison ionique** résulte de l'association d'ions positifs et d'ions négatifs. Ainsi, lors de la réaction d'un métal alcalin avec un halogène, on observe le transfert d'un électron du métal alcalin vers l'halogène qui entraîne la formation d'un cation et d'un anion.



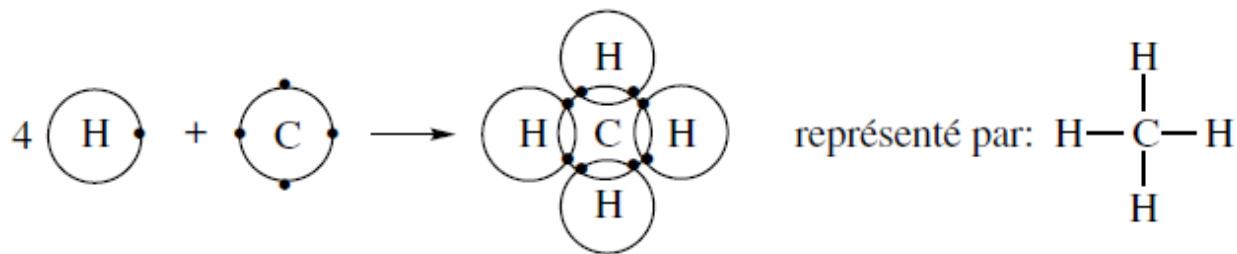
1.2.2. Liaison covalente

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

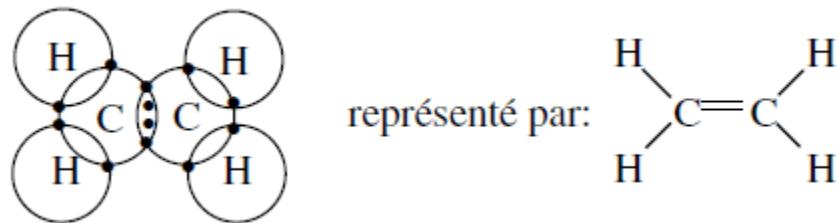
Dans le cas de la liaison covalente simple, les deux atomes mettent une paire d'électrons en commun. Ainsi, la molécule de dichlore Cl_2 est construite à partir de deux atomes de chlore Cl .



La liaison covalente simple se représente par une barre. A partir d'un atome de carbone (quatre électrons dans la couche externe) et de quatre atomes d'hydrogène, on obtient la molécule de méthane.

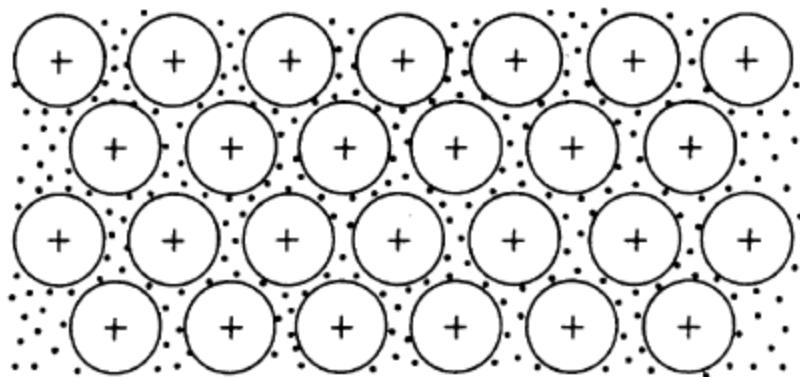


Des liaisons multiples se forment lorsque plusieurs paires d'électrons sont mises en commun. C'est le cas de la liaison double carbone-carbone de l'éthylène qui fait intervenir deux paires d'électrons.



1.2.3. Liaison métallique

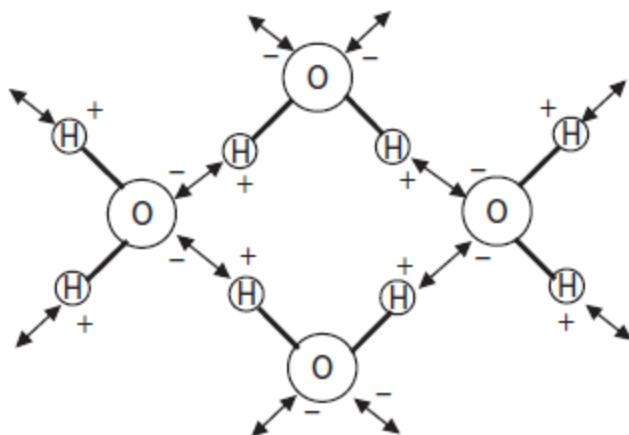
La **liaison métallique** est caractérisée par une structure d'ions positifs noyés dans un gaz d'électrons. Ce gaz d'électrons assure la liaison entre les ions positifs. La liaison métallique est une liaison forte qui agit de manière identique (isotrope) dans toutes les directions de l'espace. Ce type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



1.2.4. Liaisons secondaires

Les liaisons secondaires sont de simples attractions électrostatiques entre charges électriques de signes opposés. Elles apparaissent entre les pôles positifs (+) et négatifs (-) de molécules à répartitions de charges inhomogènes ou polarisables. Elles agissent à plus longue distance, mais avec une intensité plus faible que les liaisons fortes.

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



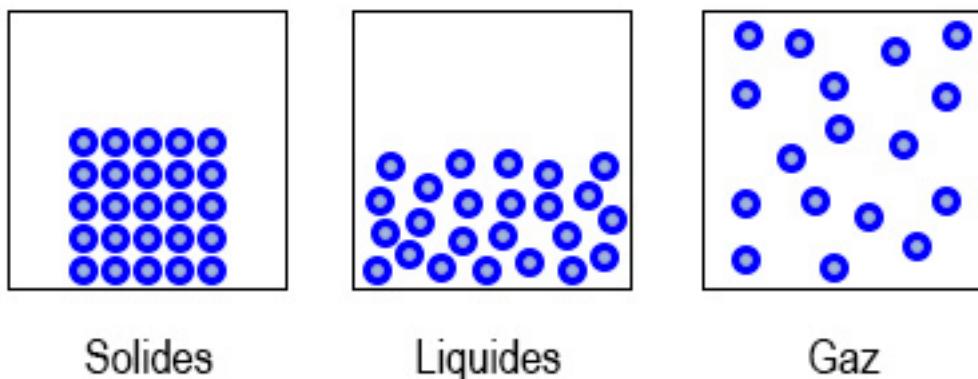
2. Structure cristalline

2.1. Etats physiques de la matière

La matière peut exister sous trois états physiques distincts : *solide, liquide ou gaz*. Ces différents états physiques proviennent essentiellement des effets de la température sur la microstructure.

- À température élevée, la matière est à l'état gazeux, état caractérisé par une distance importante entre atomes ou molécules disposés alors en désordre.
- À température plus basse, les forces d'attraction interatomiques ou intermoléculaires peuvent provoquer le passage à l'état liquide. Les atomes ou molécules sont en désordre, mais à courte distance.

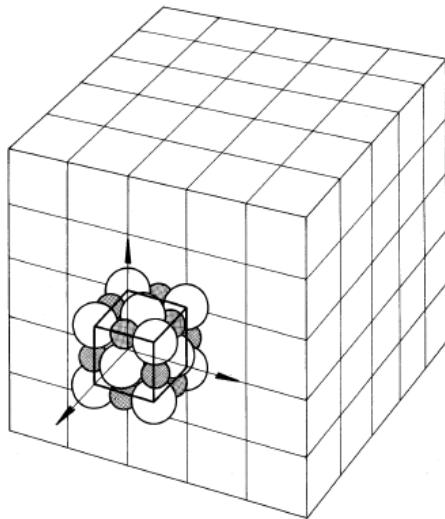
- À température encore plus basse, les forces d'attraction interatomiques devenant encore plus prépondérantes, la matière peut passer à l'état solide cristallisé. Les atomes sont alors ordonnés et à courte distance.



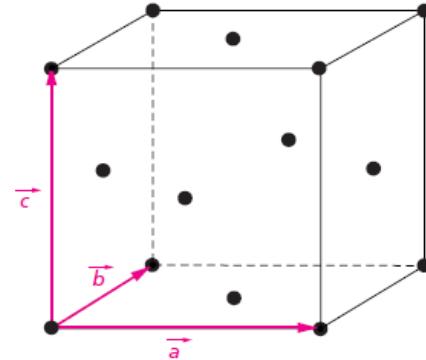
2.2. Description de l'état cristallin

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

- Un **réseau spatial** est constitué par un ensemble de points (nœuds), de dimension infinie, obtenu par translation dans l'espace de trois vecteurs non coplanaires, \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} , qui déterminent les directions et les distances entre les nœuds du réseau. Dans le cristal, chaque nœud du réseau possède un environnement identique pour une direction donnée.
- Le **motif** constitue l'élément de base dont la répétition suivant le réseau spatial engendre le cristal. Le motif peut être un atome ou un groupe d'atomes ayant une orientation et une géométrie bien déterminées.
- La **maille** contient le motif d'atomes qui se répète. Les mailles ont donc un volume de forme géométrique simple (cube, parallélépipède) dont la répétition dans l'espace engendre le réseau et le cristal. Les valeurs absolues a , b et c des trois vecteurs qui forment les arêtes de la maille sont appelées les paramètres de la maille.



Exemple d'un réseau spatial

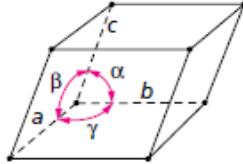
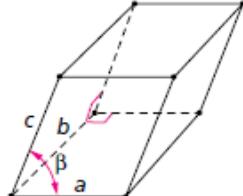
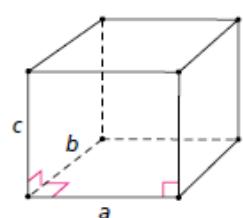
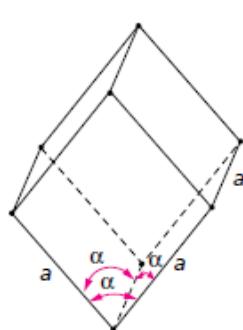
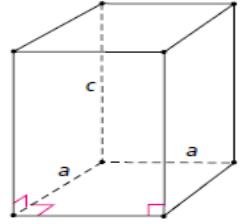
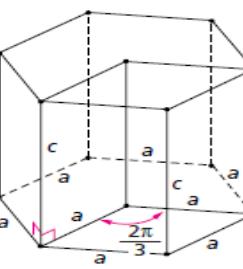
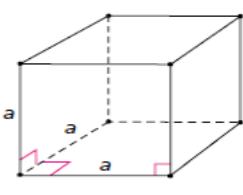


Exemple d'une maille

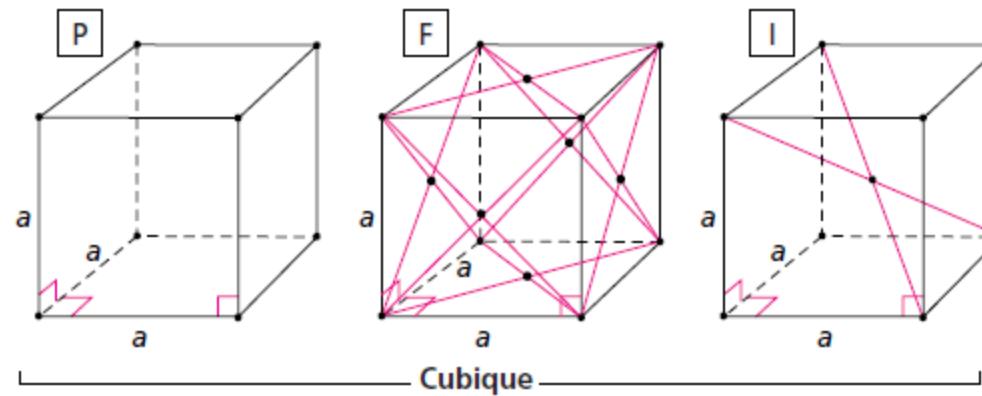
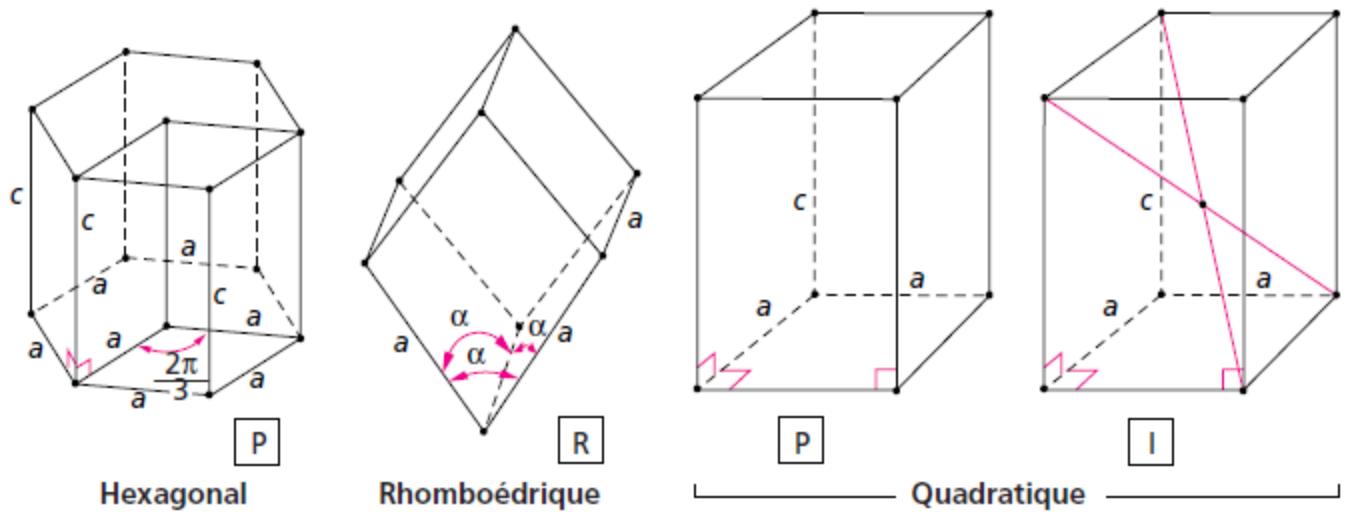
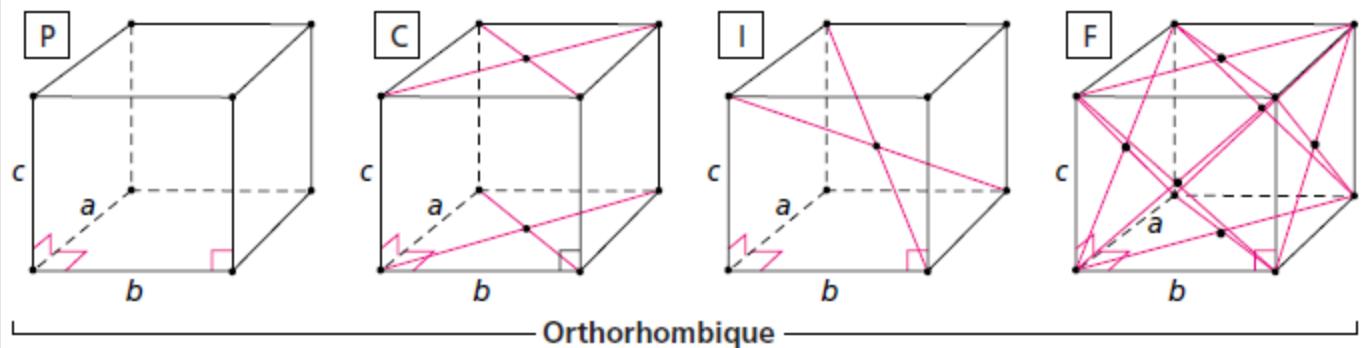
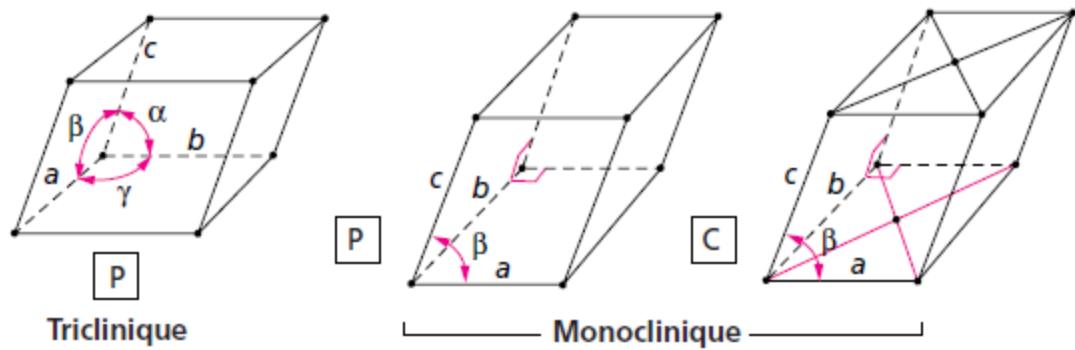
2.3. Systèmes cristallins et réseaux de Bravais

On dénombre *sept systèmes cristallins* qui diffèrent entre eux par leurs éléments de symétrie. Ce sont les systèmes triclinique, monoclinique, orthorhombique, hexagonal, rhomboédrique, quadratique et cubique.

Les distances a , b , c et les angles α , β , γ sont appelés les *paramètres* de la maille.

| Système | Forme d'une maille caractéristique | Exemple |
|----------------|--|---|
| triclinique | $a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha$ (tous $\neq 90^\circ$) |  K ₂ Cr ₂ O ₇ |
| monoclinique | $a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ |  AsFeS |
| orthorhombique | $a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |  BaSO ₄ |
| rhomboédrique | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ |  calcite CaCO ₃ |
| quadratique | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |  rutile TiO ₂ |
| hexagonal | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$ |  graphite |
| cubique | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |  NaCl |

Pour obtenir les quatorze réseaux de Bravais, il est nécessaire de tenir compte les variantes centrées et à faces centrées qui s'ajoutent à certains systèmes cristallins primitifs.



3. Défauts de la structure cristalline

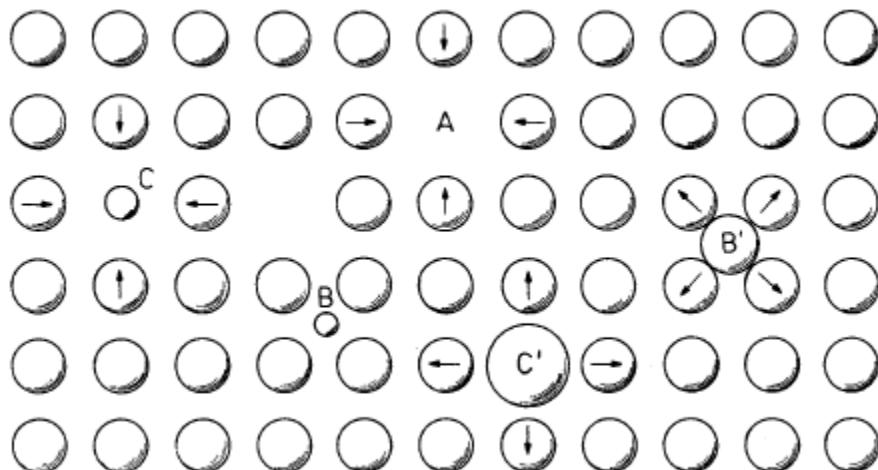
L'arrangement atomique cristal réel s'écarte localement de la structure du cristal idéal, décrit auparavant, en raison de la présence de défauts dans la structure cristalline. Ceux-ci modifient de manière considérable les propriétés des matériaux.

3.1. Défauts ponctuels

Lorsqu'un défaut existe à l'échelle d'un atome, on parle alors d'un *défaut ponctuel*.

3.1.1. Lacunes et atomes étrangers

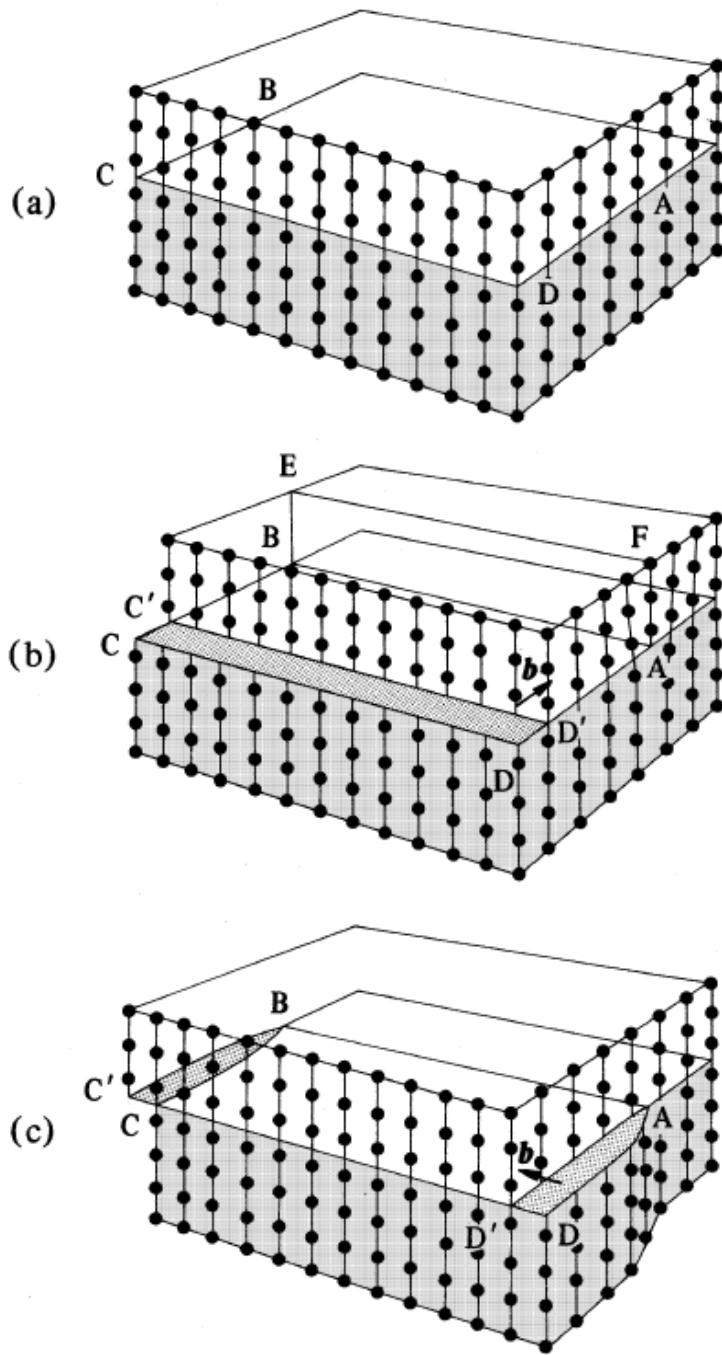
- La **lacune** caractérise l'absence d'un atome d'un site normal du réseau cristallin (A).
- L'**interstitiel** apparaît lorsqu'un atome étranger de petite taille (B) s'insère dans les espaces vides du réseau cristallin. Lorsqu'un atome constitutif du cristal est placé en insertion, on a affaire à un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



3.2. Défauts linéaires ou dislocation

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

- (a) Cristal parfait
- (b) Dislocation coin
- (c) Dislocation vis

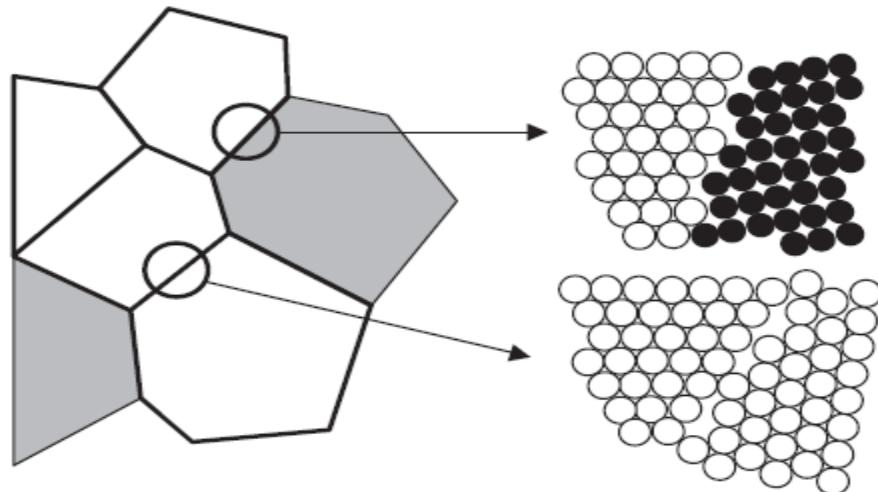


3.3. Défauts bidimensionnels

Les défauts de surface peuvent être divisés en joints de grains et en macles.

3.3.1. Joints de grains

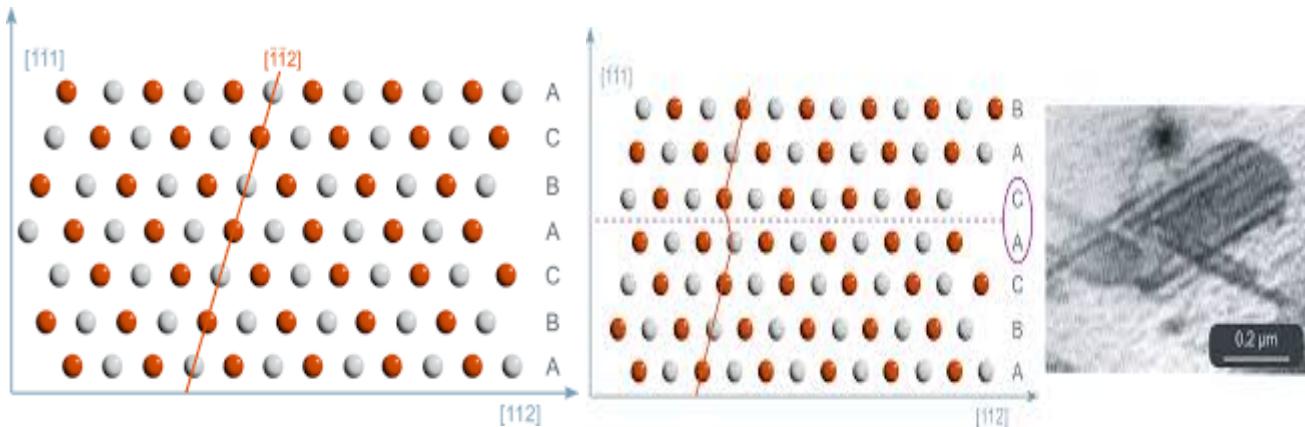
Les matériaux cristallins couramment utilisés sont généralement formés d'un ensemble de petits cristaux (de grains). Les surfaces d'accrolement de grains adjacents sont des joints de grains. Ils assurent la cohésion des cristaux d'orientations différentes. Dans ces joints, les atomes occupent des positions intermédiaires entre les nœuds des réseaux adjacents sans que les liaisons atomiques soient rompues.



Joints de grain

3.3.2. Les macles

Les macles sont des défauts dans l'ordre d'empilement des couches denses des atomes. Dans un réseau cfc, l'ordre d'empilement des plans compacts est théoriquement ABC ABC ABC. Au cours de la solidification d'un métal ou de la recristallisation d'un solide, cet ordre peut s'inverser : par-dessus une couche A, par exemple, il y aura une couche C au lieu d'une couche B, ce qui produit une faute d'empilement. L'empilement global des couches devient ABC ACB.



3.4. Défauts volumiques

On distingue trois types de défauts volumiques.

3.4.1. Les pores

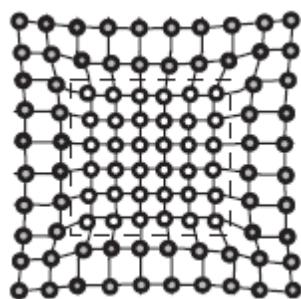
Ce sont des cavités fermées à l'intérieur d'un cristal ou d'un polycristal.

3.4.2. Les inclusions

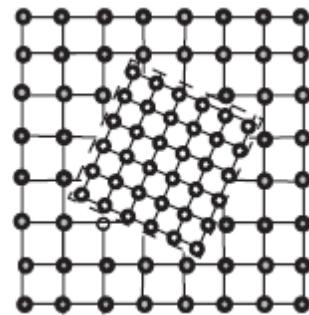
Ce sont des particules d'un solide de nature différente enrobées dans le solide principal ou matrice.

3.4.3. Les précipités

Ce sont des particules solides de petite taille entièrement enrobées à l'intérieur d'un grain qui constitue sa matrice.



Précipité cohérent



Précipité incohérents

Chapitre II.

Matériaux métalliques

1. Transformations de phase

1.1. Définitions et concepts fondamentaux

Les **matériaux** sont les solides utilisés par l'homme pour la fabrication d'objets qui constituent le support de son cadre de vie. Tous les secteurs de l'activité humaine dépendent des matériaux, de la fabrication d'un circuit intégré à l'édification d'un barrage hydroélectrique. Ils apparaissent dans notre corps pour renforcer ou se substituer à nos biomatériaux endommagés.

1.1.1. Les trois classes de matériaux

Les matériaux sont classés suivant différents critères comme par exemple leur composition, leur structure ou leurs propriétés. Dans ce cours, nous faisons la distinction entre trois grandes classes de matériaux. Cette classification est basée sur la nature des liaisons et sur les structures atomiques :

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

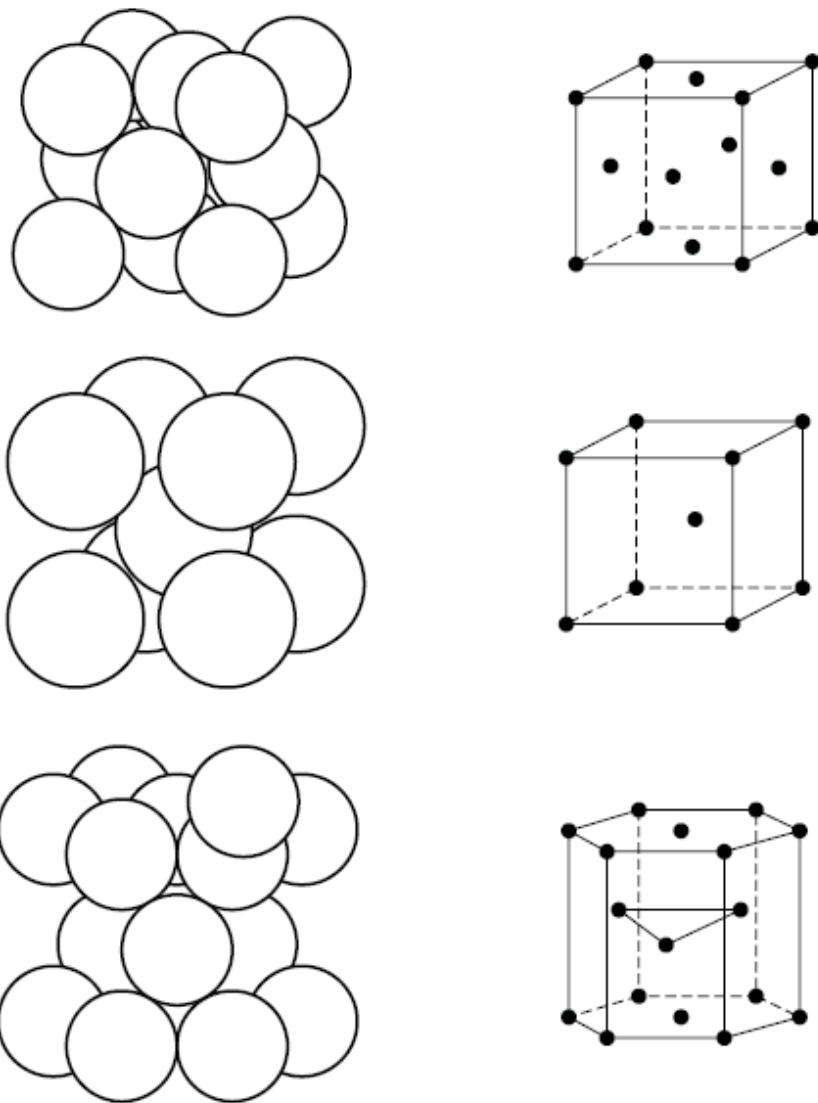
1.1.2. Matériaux métalliques

A température ambiante, la plupart des métaux sont des solides atomiques. Les métaux les plus utilisés sont le fer, l'aluminium et le cuivre. En métallurgie, un métal est pur lorsqu'il est présent à au moins 99% dans le composé. Les alliages métalliques sont, en général, les combinaisons de deux ou de plusieurs métaux comme dans le cas des laitons (alliages de cuivre et de zinc), mais ils peuvent également contenir des éléments non métalliques. Parmi ce type d'alliage on trouve, par exemple, la plupart des aciers (alliages fer-carbone).

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

1.1.3. Structure des métaux

La liaison métallique est une liaison forte non orientée et les atomes des métaux ont tendance à adopter l'arrangement le plus compact possible. Les métaux forment des cristaux dont la structure élémentaire est relativement simple : maille cubique à faces centrées (fcf), maille cubique centrée (cc) et maille hexagonale compacte (hc).



1.2. Phénomène de la solidification

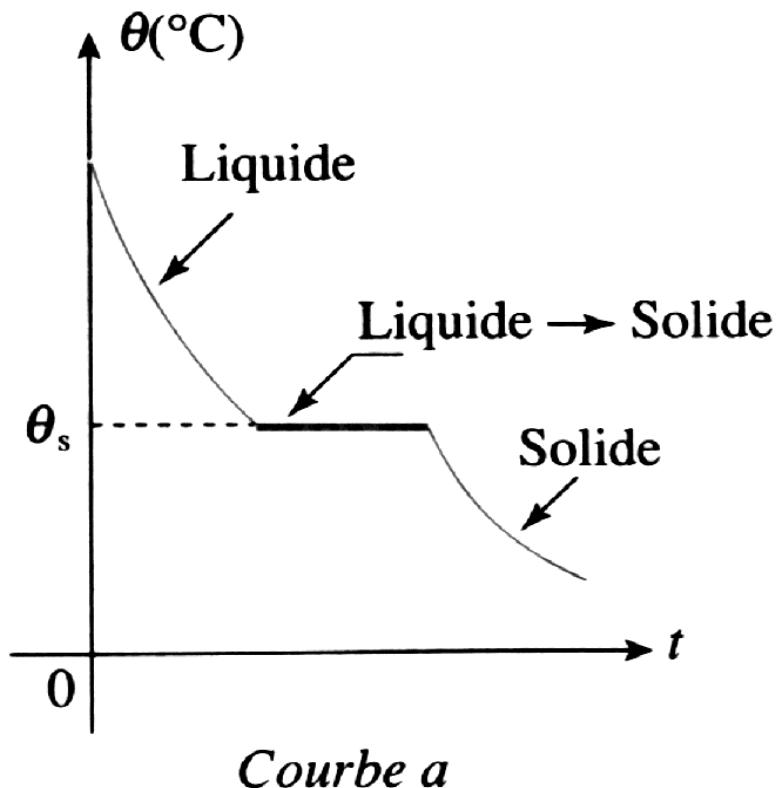
1.2.1. Solidification d'un métal pur

Le passage de la phase liquide à la phase solide s'appelle un changement de phase. Lorsqu'un métal pur en fusion est refroidi, sous pression constante (pression atmosphérique par exemple), le changement de phase s'effectue toujours à une température fixe : le point de fusion qu'est la température de solidification. Au point de fusion, les deux phases liquide et solide coexistent. La courbe « température- temps » présente, dans le cas idéal, un palier à la température de solidification.

La durée du palier dépend de la quantité de matière à transformer. Pendant ce palier, la transformation s'effectue, selon la réaction réversible :



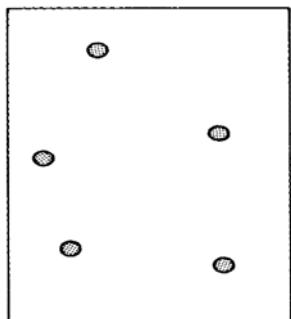
Où ΔH (en joules ou en calories) est l'**enthalpie de transformation**, appelée ici **chaleur latente de fusion ou de solidification**.



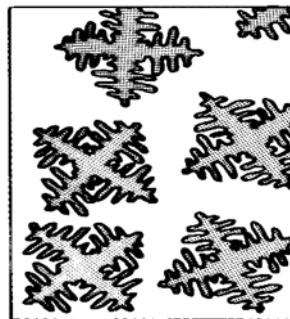
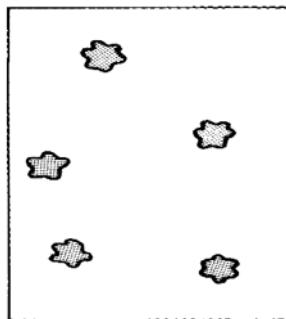
1.2.1.1. Solidification par germination

La germination d'une phase nouvelle résulte des fluctuations atomiques ou moléculaires qui se produisent dans la phase en transformation et il apparaît ainsi au hasard des îlots nanooptiques instables, les germes. L'amorçage d'une nouvelle phase est, en général, facilité par la présence des particules étrangères de taille microscopique (impuretés) qui sont toujours présentes en quantité plus ou moins importante dans la phase en transformation. Ainsi, la germination est dite homogène si les germes apparaissent spontanément au gré des fluctuations thermiques. Au contraire, la germination hétérogène nécessite la présence de corps étrangers.

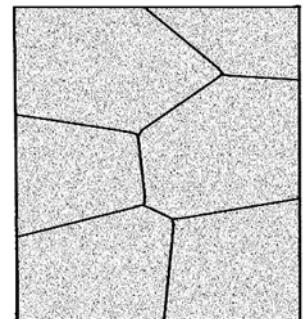
Les germes croissent progressivement pour former des grains. Si les conditions thermodynamiques restent favorables, la transformation se fait dans tout le volume disponible. On observe généralement la formation de dendrites qui, dans les métaux purs, ne sont plus visibles en fin de solidification.



Germes



Dendrites



Solaire

1.2.1.2. Solidification par croissance

Après formation d'un germe stable, la croissance de la nouvelle phase se fait par adjonction d'atomes ou de molécules à l'interface qui délimite la phase mère de la phase en formation. Il se produit un flux d'atomes ou de molécules de la phase mère vers la phase en développement. En effet, une interface très accidentée à l'échelle atomique(rugueuse) est favorable à l'absorption et une interface lisse lui est défavorable, et le mécanisme de croissance varie en fonction de la structure de l'interface.

1.2.2. Solidification des alliages

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

1.2.2.1. Structure microscopique d'un alliage

Un *alliage* est, en général, composé de deux ou de plusieurs constituants et comporte une ou plusieurs phases. Une *phase* est une partie du système dans laquelle la composition (nature et concentration des constituants présents) et l'organisation atomique (structure cristalline ou amorphe...) sont fixées.

1.2.2.2. Formes des alliages

- Alliages homogènes

Certains alliages montrent une structure uniforme. Ce sont des **alliages homogènes**, ils ne possèdent qu'une seule **phase**. On distingue :

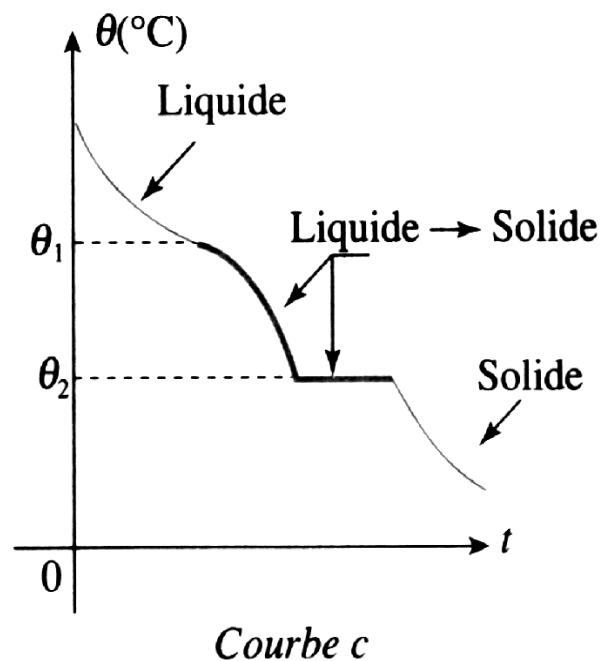
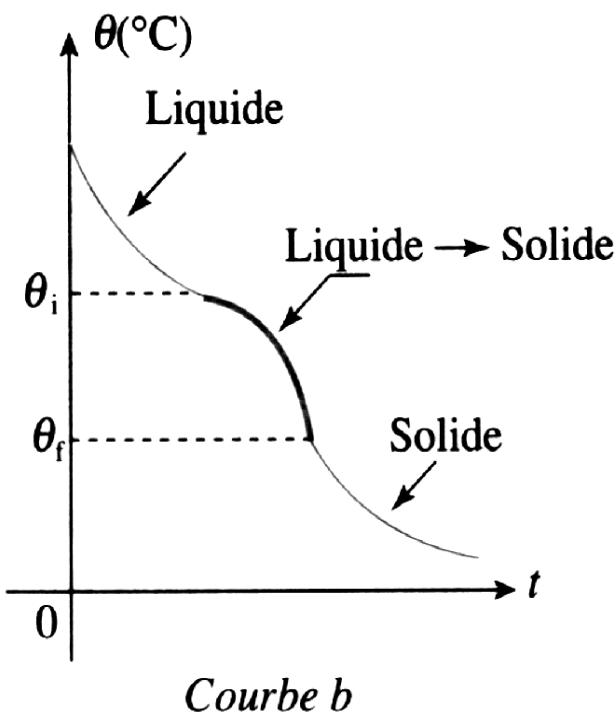
- les **solutions solides** : les deux éléments se dissolvent l'un dans l'autre.
- les **combinaisons chimiquement définies (CCD)** : ce sont des combinaisons chimiques de deux éléments, donc des corps purs. Ils sont représentés par une formule chimique (ex. la cémentite Fe₃C).

-Alliages hétérogènes

D'autres alliages comportent plusieurs phases. Ce sont des **alliages hétérogènes**. Ce sont des juxtapositions de différentes phases pouvant être : des métaux purs, des solutions solides et des combinaisons chimiquement définies.

1.2.2.3. Solidification des alliages binaires.

Lorsqu'on étudie des alliages, les courbes de solidification deviennent beaucoup plus complexes. Elles comportent alors plusieurs sections de courbes raccordées par des points d'inflexion (b). Parfois, elles comportent également des paliers de solidification isotherme (c).



1.2.2.4. Les solutions solides

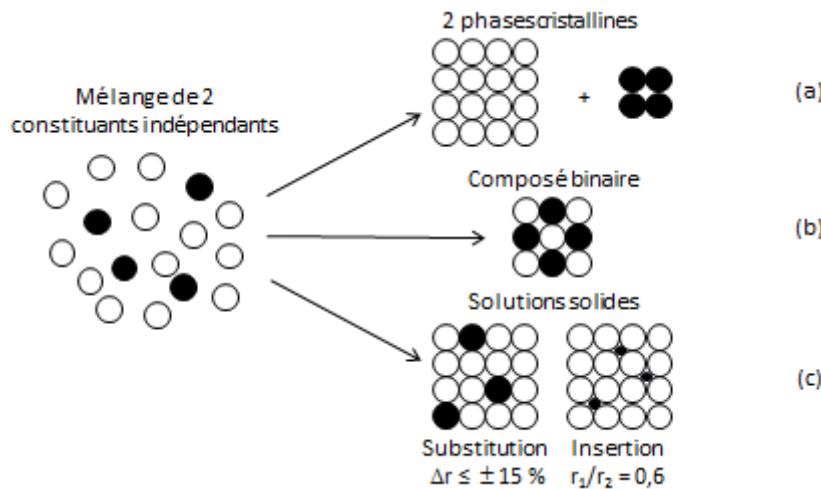
Le mélange de deux éléments A et B à l'état solide forme une **solution solide** dont l'élément mineur est le **soluté**. Dans le cas de solution solide *cristalline*, on parle de solution si la structure de la phase formée par le constituant principal A n'est pas modifiée par l'adjonction du soluté B, bien que la composition chimique globale soit différente. Il existait des solutions solides d'insertion et des solutions solides de substitution.

-Les solutions solides d'insertion

Elles sont obtenues lorsque les atomes du soluté B sont suffisamment petits pour se loger dans les sites intersticiels de la maille de la matrice A. Une condition nécessaire mais non suffisante : il faut que le rapport des diamètres atomiques soit compris entre 0.41 et 0.59.

-Les solutions solides de substitution

Elles sont obtenues lorsque les atomes du soluté B prennent la place d'atomes de la maille de la matrice A. Une condition nécessaire mais non suffisante : il faut que le rapport des diamètres atomiques soit entre 0.85 et 1.15.



1.3. Diagramme de phases

1.3.1. Règle des phases

Dans un système donné, il existe un nombre limité de variables que l'on peut choisir arbitrairement. Dans les systèmes qui intéressent la science des matériaux et les équilibres liquide-solide et solide-solide, l'influence de la pression est négligeable : ce paramètre n'est donc pas considéré comme une variable. À l'équilibre, le nombre V de variables indépendantes est fixé par l'équation de *Gibbs* :

$$V = N - \varphi + 1$$

Où N est le nombre de composants et φ , le nombre de phases en présence. Les variables considérés sont la température T et les compositions C_1, C_2, \dots, C_i des phases.

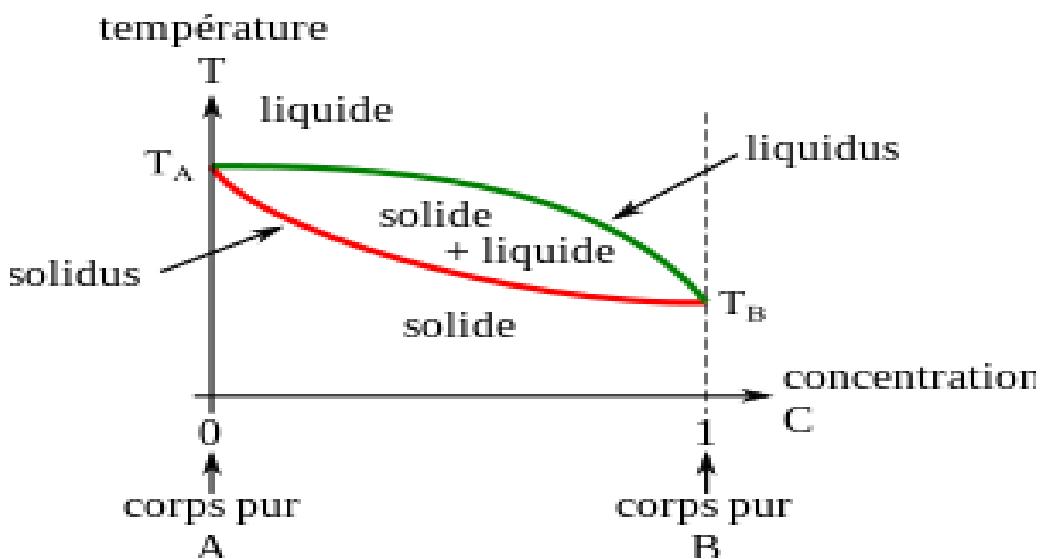
Dans un système binaire ($N = 2$), le nombre de variables indépendantes V est égal à $(3 - \varphi)$. Trois cas sont possibles :

a) $\varphi = 1$. Il n'y a qu'une seule phase, et sa composition est celle de l'alliage. La composition C et la température T sont deux variables indépendantes : le système est *bivariant* ($V = 2$) ;

- b) $\varphi = 2$. Les trois variables C_1 , C_2 et T sont fixés dès que l'une des trois est imposée. Le système est *monovariant* ($V = 1$) ;
- c) $\varphi = 3$. Le système est alors invariant ($V = 0$) : l'équilibre entre les trois phases ne peut avoir lieu qu'à une température déterminée, à laquelle les trois compositions C_1 , C_2 et C_3 sont fixes.

1.3.2. Diagramme de phases binaires

Pour un système binaire (deux composants, $N = 2$), un diagramme de phases permet de représenter les domaines de stabilité des phases et les conditions d'équilibre entre plusieurs phases en fonction de deux variables, la température T et la composition C .



La verticale passant par l'origine des compositions ($CB = 0\%$, $CA = 100\%$) représente le diagramme de phase du composant A pur. Et la verticale passant par l'origine des compositions ($CB = 100\%$, $CA = 0\%$) représente le diagramme de phases du composant B pur.

Le diagramme de phases présenté à la figure I.2 comporte deux lignes ; le *liquidus* et le *solidus*. Au-dessus du liquidus, tous les mélanges de A et de B sont à l'état liquide. Sous le solidus, les mélanges sont à l'état solide ; les composants A et B sont miscibles, en toute proportion, à l'état solide. Entre le liquidus et le solidus, les deux phases liquide et solide coexistent.

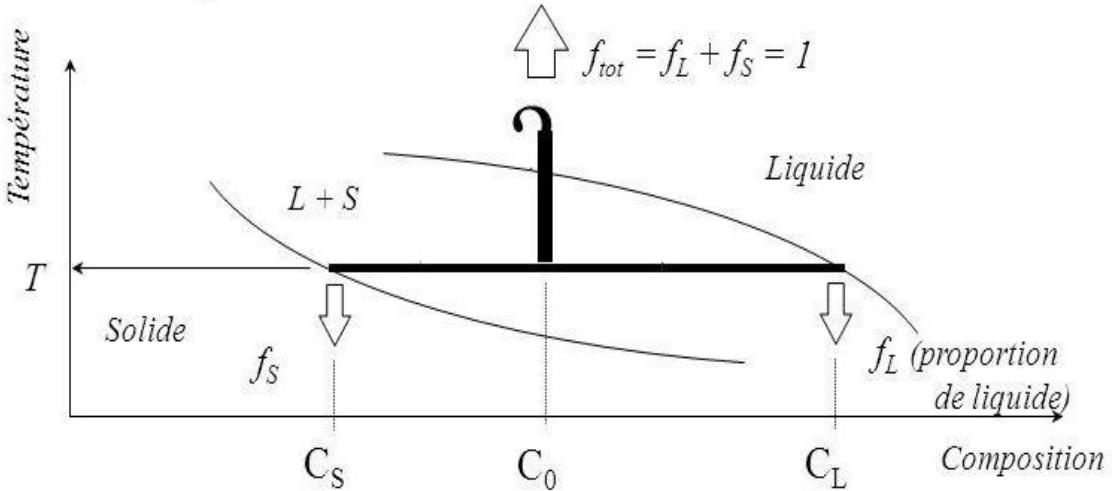
La différence de température entre le solidus et le liquidus d'une composition est appelée l'*intervalle de solidification* de l'alliage. Le segment de l'isotherme T_i est appelé une *ligne de conjugaison*.

1.3.2.1. Proportions des phases en présence

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*. Dans ce contexte il faut souligner que *la lecture d'un diagramme de phases doit toujours se faire de façon isotherme, c'est-à-dire selon des lignes parallèles à l'axe des concentrations*.

En considérant un mélange A-B de composition nominale C_0 . A la température T_c , la composition de la phase solide est C_s et celle de la phase liquide C_l .

- analogie avec une balance



Soit f_s et f_l , les proportions des phases solide et liquide respectivement. La conservation de la masse s'exprime par :

$$f_s + f_l = 1$$

$$f_s C_s + f_l C_l = C_0$$

Ainsi les proportions des deux phases sont données par :

$$f_s = \frac{C_l - C_0}{C_l - C_s}$$

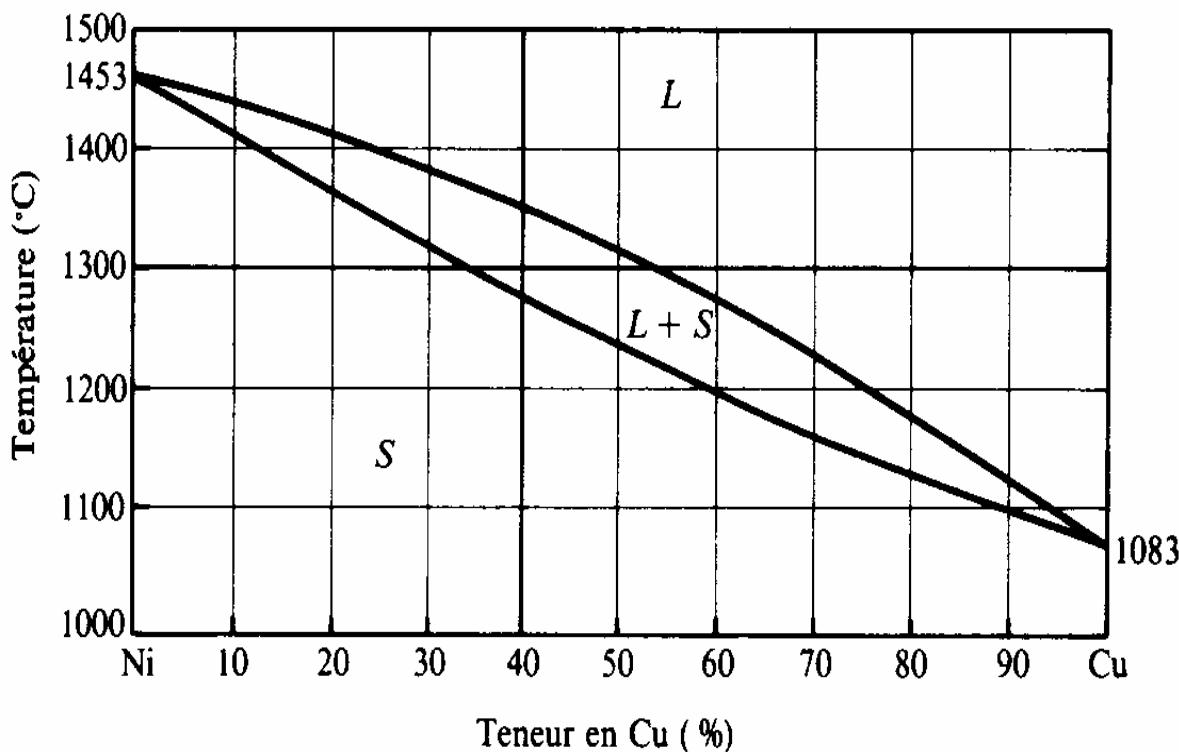
$$f_l = \frac{C_0 - C_s}{C_l - C_s}$$

Exemple. Un alliage Ni-Cu d'une composition de 40 % de cuivre. La solidification de cet alliage débute à 1350°C et se termine à 1280°C.

A la température 1300°C, l'alliage est dans le domaine biphasé. La composition de la phase liquide est de 53% et celle de la phase solide est de 35% de cuivre. Déterminer la proportion de la phase solide.

$$f_s = \frac{53 - 40}{53 - 35} = 0.72$$

$$f_l = 1 - 0.72 = 0.28$$



1.3.2.2. Règles de miscibilité

En général, pour que deux éléments A et B puissent être entièrement miscibles à l'état solide, les quatre conditions suivantes doivent être remplies:

- a) Le diamètre atomique des éléments A et B ne doit pas différer de plus de 15 % ;
- b) Les deux éléments A et B doivent avoir la même structure cristalline ;
- c) Les valences des deux éléments doivent être égales ;
- d) L'électronégativité de A et celle de B doivent être semblables.

Un écart plus ou moins important par rapport à l'une ou l'autre des règles énoncées plus haut conduit à une miscibilité partielle à l'état solide ou à la formation de composés intermédiaires.

1.3.2.3. Miscibilité partielle à l'état solide

Fréquemment, la miscibilité de deux composants ne peut être complète à l'état solide. Ainsi on obtient dans certains domaines de composition des solutions solides biphasées.

- α : Solution solide primaire de B dans A (riche en A)

- β : Solution solide primaire de A dans B (riche en B)

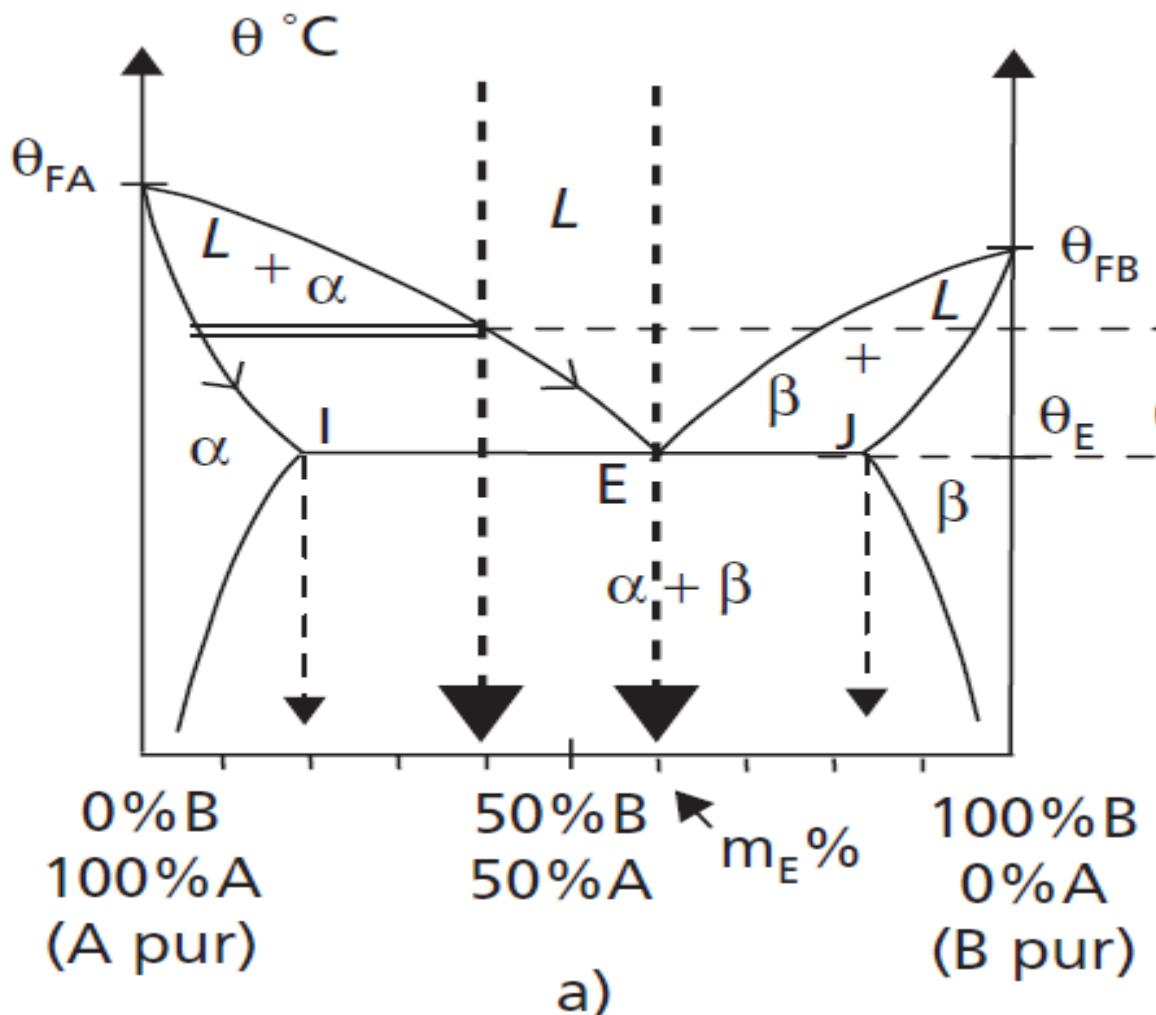
Les deux fuseaux de solidifications se raccordent dans la région centrale du diagramme en faisant apparaître un point d'équilibre invariant entre une phase liquide commune et deux phases appartenant respectivement aux deux solutions solides.

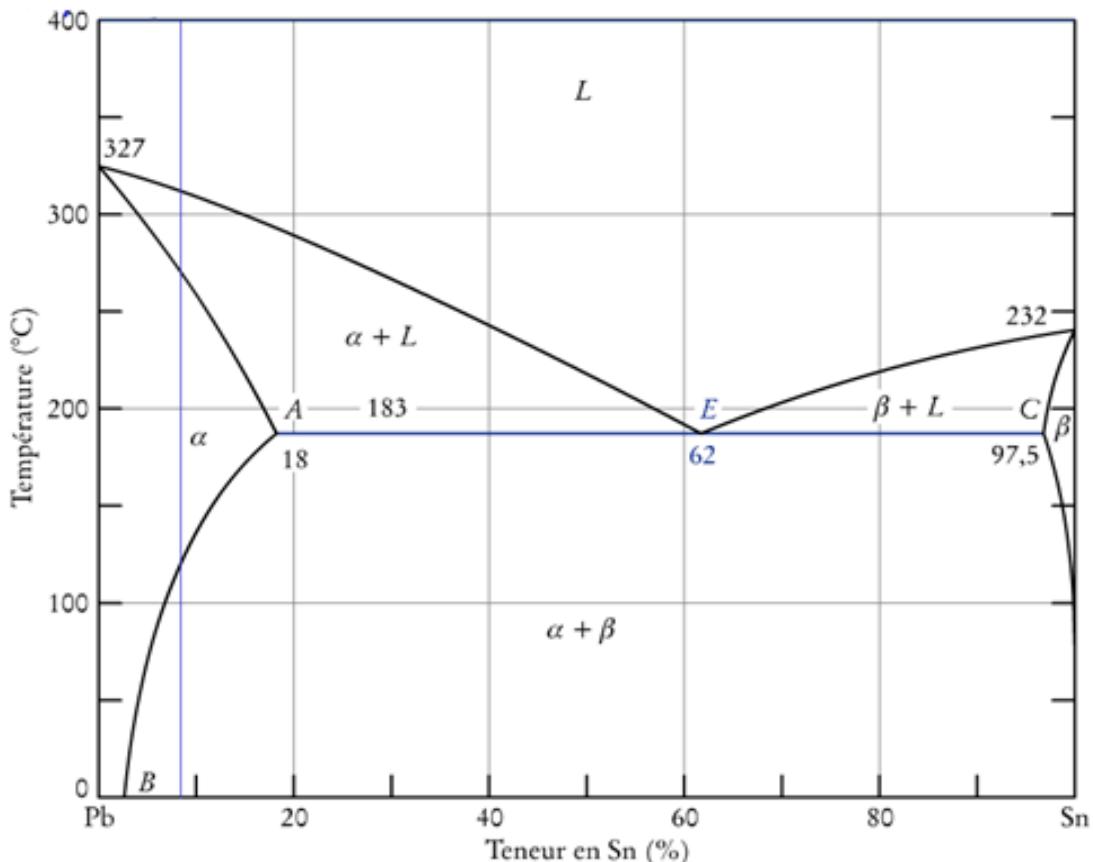
1.3.2.4. Transformation eutectique

Le diagramme à point eutectique est caractérisé par la présence d'une zone de démixtion et de deux fuseaux de solidification se raccordant en un point eutectique E. La courbe AB représente la limite de solubilité de l'étain dans le plomb et la courbe CD celle du plomb dans l'étain. Ces deux courbes constituent les lignes de Solvus. La solubilité d'un élément dans l'autre varie avec la température. Ainsi la solubilité de l'étain dans le plomb passe de 18% à 183°C à 2% à la température ambiante. Le domaine de composition et de température délimité par la température de fusion du plomb (327°C), les points A, B et O caractérisent la phase solide primaire α riche en plomb et l'alliage ainsi formé est monophasé.

La relation eutectique peut s'écrire de la façon suivante :

$$l_E \rightleftharpoons \alpha + \beta$$





Etude de l'exemple Pb-Sn

D'une façon analogue, on retrouve sur le diagramme d'équilibre un domaine monophasé : phase primaire β , riche en étain. Le point **E** est un point invariant, il caractérise le point eutectique à la température eutectique $TE=183^{\circ}\text{C}$ et le segment AC représente le palier eutectique. À ce point, trois phases sont en équilibre :

- Une phase liquide de composition $CL=CE=62\%$ Sn
- Une phase solide α de composition $C\alpha=18\%$ Sn
- Une phase solide β de composition $C\beta=97.5\%$ Sn

Lors de la solidification d'un alliage de composition eutectique (Figure 8), celui-ci se comporte comme un composant pur. En effet, sa solidification se produit à température constante (183°C) comme celle d'un corps pur donnant lieu simultanément à deux phases solides distinctes.

La règle des segments inverses permet de calculer la proportion de chaque phase. Leur mise en œuvre est similaire à celle illustrée dans le cas de la miscibilité totale.

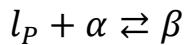
$$f_{\alpha} = \frac{97.5 - 62}{97.5 - 18} = 0.45$$

$$f_{\beta} = 1 - 0.45 = 0.55$$

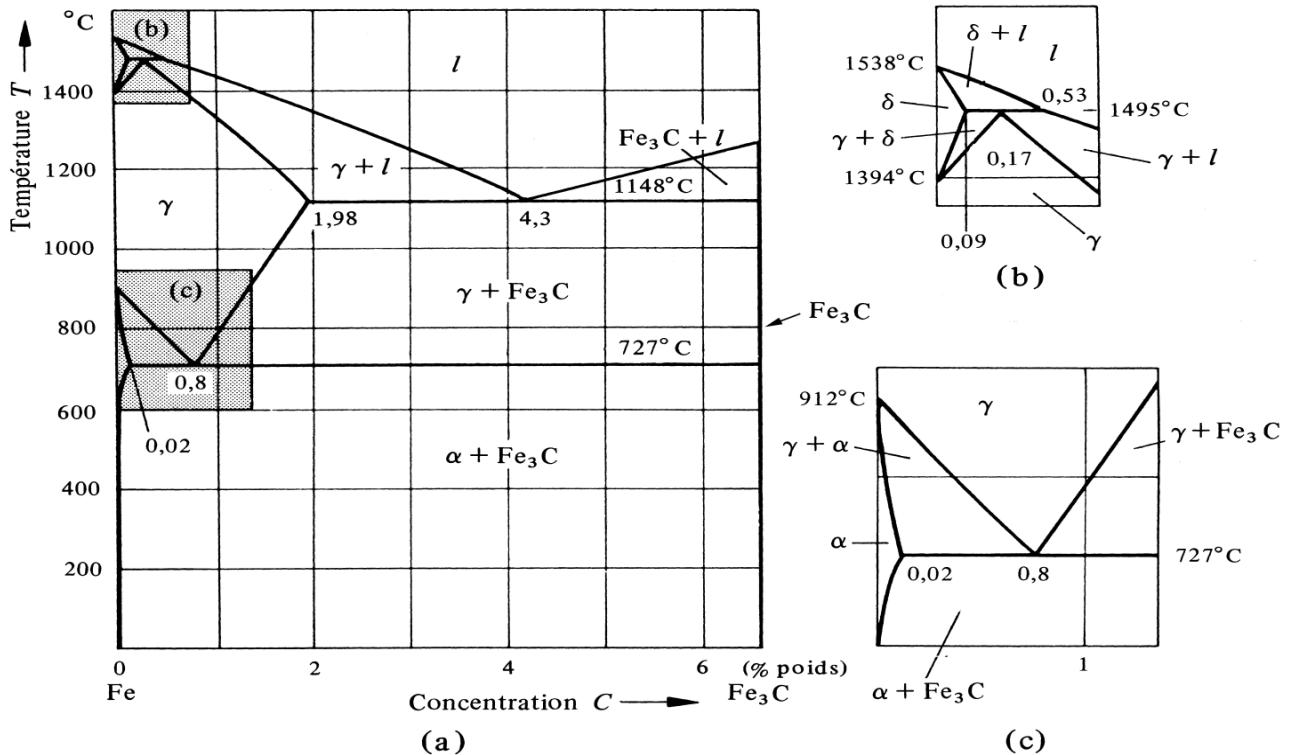
L'alliage ainsi formé est un mélange de deux phases α et β intimement mélangées.

1.3.2.5. Transformation péritectique

Une transformation péritectique implique la transformation d'une phase solide et d'une phase liquide en une nouvelle phase solide unique de composition parfaitement définie. Cette réaction peut s'écrire :



Tout comme la réaction eutectique, la réaction péritectique se produit à température constante. Au point péritectique, trois phases sont en équilibre.



1.4. Transformations à l'état solide avec et sans diffusion

1.4.1. Diffusion à l'état solide

La diffusion est un phénomène de transfert atomique ou moléculaire activé thermiquement. Les phénomènes de diffusion s'observent pratiquement dans tous les solides, aussi bien dans le cas des cristaux purs (autodiffusion) que dans celui des solutions et des solides amorphes.

Dans un métal, les ions sont en position stable dans le réseau cristallin, car ils se situent au niveau d'un puits de potentiel. Cependant, selon la loi de Maxwell-Boltzmann, sous l'effet de la température, ils sont en vibration au-dessus de l'énergie minimale. La distribution de cette énergie varie avec la température ; l'énergie moyenne de vibration est une mesure de cette température. Les ions qui ont une énergie suffisante pour sortir de leur puits de potentiel *GA* pourront changer de position et donc se déplacer dans le réseau cristallin. C'est le mécanisme de diffusion à l'état solide.

Deux processus principaux sont à l'origine de ces déplacements atomiques.

-Diffusion lacunaire

Dans les solutions solides de substitution, la diffusion se fait par l'intermédiaire des lacunes. Un atome ne peut en effet changer de position qu'en sautant dans une lacune voisine. Cela nécessite une énergie libre qui est l'énergie d'activation de la diffusion ; c'est l'énergie minimale qu'un atome doit posséder pour passer dans une lacune voisine. On conçoit donc que ce mécanisme dépende étroitement du nombre de lacunes existantes.

-Diffusion intersticielle

Les atomes en solution solide d'insertion se déplacent en sautant dans une position intersticielle voisine. Il y a, en général, un grand nombre de sites interstitiels et la présence de lacunes n'est plus nécessaire.

En résumé, la diffusion à l'état solide est toujours liée à la présence des défauts ponctuels, lacunes ou interstitiels. Les atomes de dimensions importantes se déplacent par l'intermédiaire des lacunes ; en effet, ils nécessiteraient une énergie très élevée pour se mettre en position intersticielle (sauf cas exceptionnels : irradiation). Les ions plus petits, carbone, azote, etc., au contraire, diffusent par sauts interstitiels. Dans tous les cas, la diffusion d'atomes ou d'ions correspond à un déplacement inverse des défauts ponctuels.

2. Traitements thermiques

Les traitements thermiques désignent l'ensemble des opérations de chauffage et de refroidissement contrôlé appliqués à des métaux et alliages. Ils agissent au niveau microstructural des métaux (matrice, précipités, distribution, etc.). Ils permettent de modifier les propriétés mécaniques (en les augmentant ou en les diminuant), les propriétés physiques (par exemple, les conductibilités thermiques et électriques) et les propriétés chimiques (par exemple, la résistance en corrosion). En bref, les traitements thermiques sont des opérations qui consistent à faire varier la température des métaux en fonction du temps ; il s'agit d'un cycle thermique (chauffage, maintien et refroidissement).

Les paramètres principaux des traitements thermiques sont : la température maximale ; la durée de maintien de la pièce à cette température ; le milieu dans lequel se trouve la pièce à cette température ; les lois du chauffage et de refroidissement.

2.1. Le recuit

Le **recuit** constitue un traitement thermique dont le but est l'obtention d'un état de grande stabilité thermodynamique. Le recuit est généralement un traitement adoucissant. Il vise principalement à :

- supprimer les effets sur la structure :
- mettre le métal dans un état adouci défini ou de le faire tendre vers un état si la structure a été perturbée par des traitements antérieurs ;

- former des structures favorables à l'usinage ou à la déformation à froid ;
- former une structure déterminée en vue de réaliser un traitement thermique ultérieur ;
- éliminer ou réduire les contraintes internes de la pièce ;
- atténuer l'hétérogénéité de la composition chimique.

Le cycle thermique de recuit comprend un chauffage jusqu'à une température dite de recuit ; puis un maintien isotherme à la température de recuit suivi d'un refroidissement généralement lent.

En fonction de l'état initial du métal et les propriétés recherchées, on distingue plusieurs types de recuit.

2.1.1. Le recuit d'homogénéisation

Ce traitement vise à la fois une composition chimique homogène et adoucissement du matériel, par chauffage et retenue prolongée à température élevée.

Cycle thermique : chauffage ; maintien pendant plusieurs heures à une température élevée, refroidissement lent.

2.1.2. Le recuit de régénération

Le recuit de régénération a pour but d'affiner les gros grains et de rendre au métal sa structure fine.

Cycle thermique : chauffage rapide avec fragmentation des grains ; maintien à une température un peu élevée ; refroidissement lent à l'air.

2.1.3. Le recuit d'adoucissement

Le recuit d'adoucissement s'effectue sur les pièces trempées dans le but de faire disparaître les effets de la trempe. Il permet par la suite un usinage plus facile.

Cycle thermique : chauffage ; maintien pendant une courte durée ; refroidissement très lent.

2.1.4. Le recuit de recristallisation

Ce recuit s'effectue sur les produits écrouis pour leur restituer la malléabilité nécessaire, soit à la poursuite des opérations de façonnage, soit à l'utilisation.

Cycle thermique : chauffage ; maintien pendant au moins 5 heures à une température (comprise entre 500 °C et 700 °C pour les aciers) ; refroidissement lent.

2.2.5. Le recuit de détente

Ce recuit est surtout utilisé pour éliminer ou atténuer les contraintes internes des produits mis en forme à froid.

Cycle thermique : chauffage ; maintien de 5 à 10 heures à une température (comprise entre 500 °C et 650 °C pour les aciers) ; refroidissement très lent dans le four.

2.1. La trempe

La trempe est un traitement thermique de durcissement qui consiste à chauffer la pièce à une température élevée puis la refroidir rapidement pour obtenir une dureté maximale.

En effet, ce traitement peut s'appliquer à tous les alliages dont la structure à température élevée est différente de structure d'équilibre à la température ambiante. En fonction de la nature de la transformation structurale, le processus et les effets de la trempe sont différents.

2.2.1. Trempe martensitique

La trempe martensitique consiste à amener rapidement le métal à une température inférieure à une valeur critique M_s , généralement inférieure ou égale à 20 °C. Dans les aciers, par exemple, le refroidissement rapide de l'austénite provoque un blocage des atomes de carbone insérés dans le réseau gamma. Ce réseau devient quadratique centré instantanément. Cette nouvelle structure (solution solide d'insertion) se nomme **martensite**.

2.2.2. Trempe fondée sur la variation de solubilité des éléments d'addition

Ce traitement appelé trempe de mise en solution s'applique aux alliages dans lesquels la solubilité des éléments d'addition augmente assez fortement avec la température ; il consiste à retenir à température ambiante, dans un état sursaturé métastable, la solution solide existant à haute température.

2.2.3. Trempe intermédiaire

Elle regroupe les traitements thermiques effectués dans des conditions telles que les structures résultantes ne sont, ni la solution stable à chaud ni de la martensite, ni la structure d'équilibre normale.

Selon le cas, le refroidissement peut être continu, avec des vitesses comprises entre celle du recuit et de la trempe martensitique, ou présenter des paliers isothermes de durées déterminées, ce qui limite l'influence des chocs thermiques.

Les structures ainsi obtenues présentent des caractéristiques intéressantes en raison de la finesse de la répartition particulière des constituants.

2.3 Le revenu

Ce traitement consiste à chauffer la structure métastable obtenue par trempe de façon à la faire évoluer vers l'état d'équilibre physico-chimique. Il vise à supprimer les tensions moléculaires internes dues au refroidissement rapide qui fragilise le matériau.

Selon qu'il s'agit d'une simple solution solide sursaturée ou d'une martensite, le revenu est respectivement durcissant ou adoucissant.

Chapitre III.

Les matériaux non métalliques

1. Les polymères organiques

1.1. Définition

Les polymères sont des matériaux constitués d'un grand nombre d'unités fondamentales : les monomères. Ces derniers sont des molécules organiques dont le noyau est essentiellement constitué d'un atome de carbone ou de silicium dans le cas des polymères siliconés.

Selon leur origine, on peut classer les polymères en trois groupes :

- **Les polymères naturels** :(cellulose, soie, caoutchouc naturel, cheveux, ...)
- **Les polymères artificiels** : dérivés des polymères naturels (acétate de cellulose, ébonite, caoutchouc réticulé par le souffre, ...)
- **Les polymères synthétiques** : obtenus par des réactions de polymérisation (polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène. (PS), ...)

1.2. Composition chimique des polymères (plastiques)

1.2.1. Unité fondamentale (monomère)

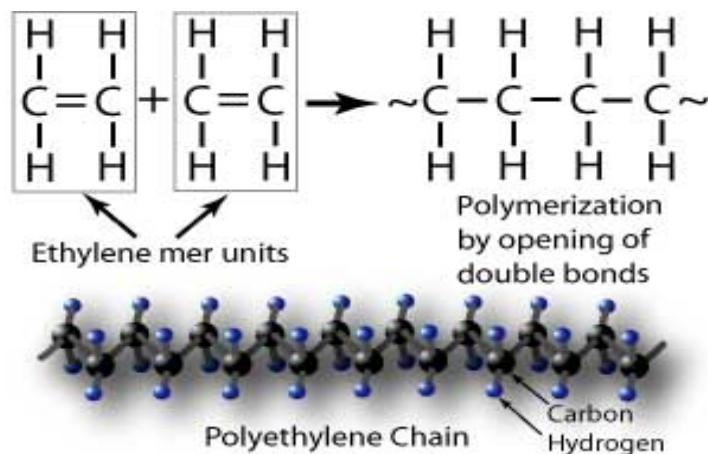
Les polymères sont des matériaux constitués de longues chaînes d'atomes reliés entre eux par des liaisons covalentes orientées. L'atome de carbone ayant quatre électrons de valence peut établir des liaisons covalentes avec des atomes de même nature ou de nature différentes. Les liaisons intermoléculaires sont des liaisons faibles : pont hydrogène ou de type van der Waals.

En effet, les hydrocarbures insaturés (alcènes) diffèrent des hydrocarbures saturés (alcanes) par la présence d'une double liaison C=C qui peut être ouverte et devenir X-C-C-X, et à laquelle d'autres monomères peuvent se relier aux points X. Dans un monomère, il faut qu'un nombre suffisant puisse s'ouvrir pour rendre possible l'addition d'autres monomères de même nature ou de nature différente.

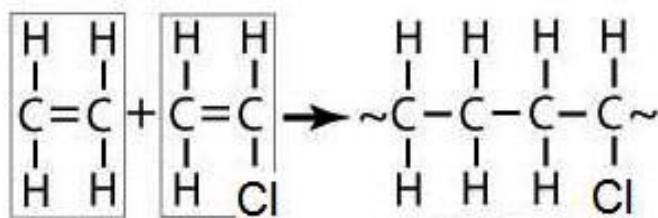
1.2.2. Polymérisation par addition

La réaction de polymérisation la plus simple est celle du polyéthylène C_2H_4 . Il s'agit d'une réaction de polymérisation par addition au cours de laquelle les monomères réagissent ensemble sans engendrer aucun sous-produit de la réaction. Pour l'obtenir, il faut ouvrir la double liaison C=C du monomère grâce à un réactif chimique (appelé initiateur). L'initiateur possède un

électron libre ou un groupe ionisé qui attire un des deux électrons qui participe à la double liaison. Le second électron de cette double liaison s'associe dans un électron de même type, appartenant à un autre monomère dont la double liaison a également été ouverte. La macromolécule croît ainsi par addition de monomères jusqu'à ce que deux segments de chaînes se rejoignent ou qu'un autre segment en croissance rencontre un nouveau radical.

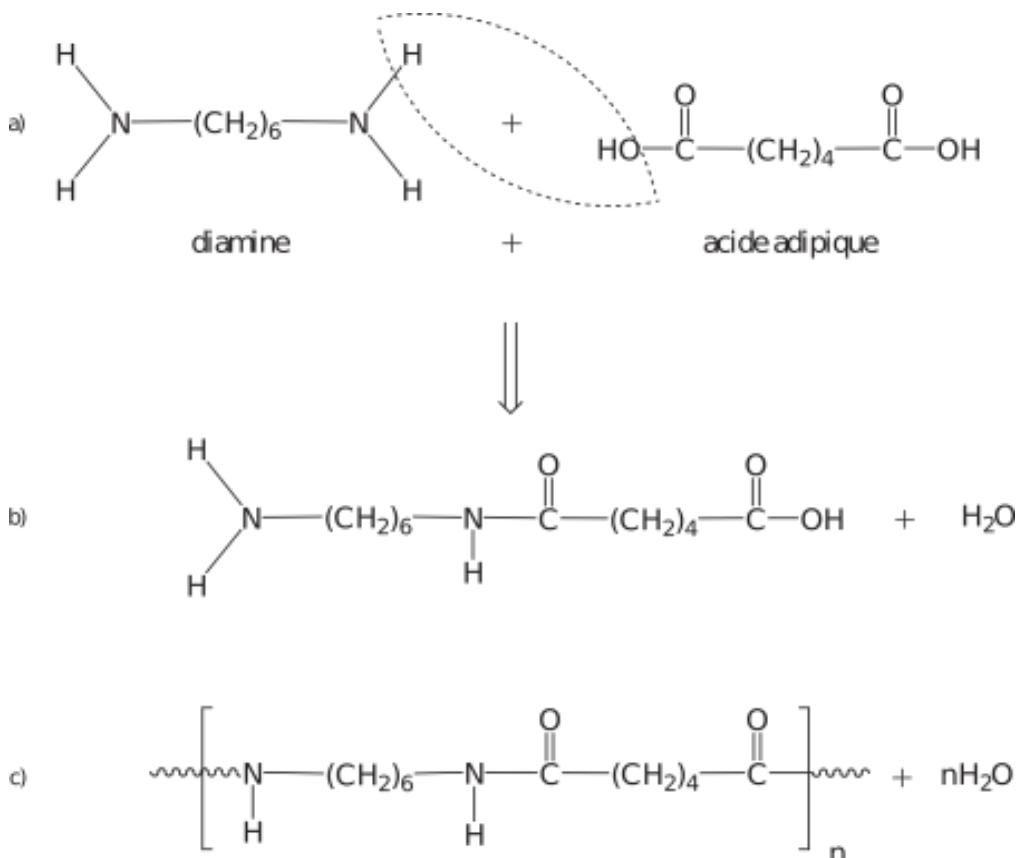


Cette réaction ne se produit pas nécessairement entre des monomères de même nature et n'entraîne pas automatiquement la formation d'un homopolymère. Des monomères de nature différente peuvent en effet agir et donner lieu à une copolymérisation par addition : copolymère éthylène-chlorure de vinyle. La chaîne finale est un copolymère par addition AAABAAAB. La lettre A représente le groupe $-CH_2-$ et la lettre B le groupe $-CHCl-$.



1.2.3. Polymérisation par condensation

Si la polymérisation par addition n'engendre aucun sous-produit (tous les atomes des monomères se retrouvent dans le polymère), la polymérisation par condensation entraîne la formation d'un sous-produit (en général une molécule de faible masse moléculaire). Ainsi, dans la polymérisation du nylon 6 – 6, les molécules de diamine hexaméthylène et d'acide adipique se combinent pour donner naissance à une molécule de nylon 6 – 6 et à une molécule d'eau H_2O . L'appellation nylon 6 – 6 rend compte que les deux molécules initiales contenaient chacune six atomes de carbone. La réaction de polymérisation peut se poursuivre entre les molécules du nylon, parce que celles-ci possèdent à leurs extrémités des liaisons $N - H$ et $C - OH$ qui peuvent s'ouvrir selon les règles étudiées précédemment.



1.2.4. Degré de polymérisation

Les macromolécules formées par les réactions de polymérisation ont des masses moléculaires variées. Les propriétés physiques et mécaniques des polymères dépendent, en effet, de la masse moléculaire et du degré moyen de polymérisation qui représente le nombre moyen de monomères des macromolécules.

La masse moyenne en nombre est déterminée par la relation suivante :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

Où n_i est la fraction molaire des macromolécules qui ont une masse molaire M_i .

En négligeant la masse moléculaire des groupes terminaux de la macromolécule R_1 et R_2 , on peut écrire :

$$M_n = M_0 x$$

Où x est le degré moyen de polymérisation et M_0 la masse moléculaire du monomère.

1.2.5. Structure de quelques polymères usuels

| Monomère | Polymère | Applications |
|---|--|--|
| éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | polyéthylène (PE) $\left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$ | Objets moulés, tubes, films, isolement électrique |
| propylène $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)$ | polypropylène (PP) $\left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ | Utilisations similaires au PE, plus rigide |
| tétrafluoroéthylène $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ | polytétrafluoroéthylène (PTFE) $\left[\begin{array}{c} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right]_n$ | Applications hautes températures, isolement électrique, film étirable, faible coef. frottement |
| styrène $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ | polystyrène (PS) $\left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}^{(\text{R})} \\ & \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$ | Objets moulés, transparent, forme une mousse avec le pentane (PS expansé), diélectrique |
| méthacrylate de méthyle $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ | poly(méthyle méthacrylate) $\left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}^{(\text{R})} \\ & \\ \text{H} & \text{O}=\text{C} \quad \text{O} \\ & \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ | Plaques et tubes transparents (Cockpits d'avions) Plus cher que le PS. |
| chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ | poly(chlorure de vinyle) $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$ | Disques « vinyl », canalisations d'eau, avec un plastifiant : isolation fils électriques, toiles imperméables... |
| acétate de vinyle $\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$ | poly(acétate de vinyle) $\left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}^{(\text{R})} \\ & \\ \text{H} & \text{O} \\ & \\ & \text{C}=\text{O} \\ & \\ & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ | Adhésifs, vernis, chewing-gum... |
| acrylonitrile $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ | polyacrylonitrile $\left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C} \\ & \\ \text{H} & \text{C}\equiv\text{N} \end{array} \right]_n$ | Fibres textiles |
| éthylène glycol $\text{HOCH}_2=\text{CH}_2\text{OH}$ + acide théréphthalique $\text{CO}_2\text{H}-\Phi-\text{CO}_2\text{H}$ | poly(éthylène théréphthalate) $\left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$ | Fibres textiles, bouteilles en plastique, diélectrique |
| hexaméthylène diamine $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ + acide sébacique $\text{CO}_2\text{H}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}_2\text{H}$ | nylon 6-10 $\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_6-\text{N}^{\text{H}}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{N}^{\text{H}}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$ | Fibres textiles, objets moulés, fibres de renfort pour pneumatiques |

1.3. Types de polymères

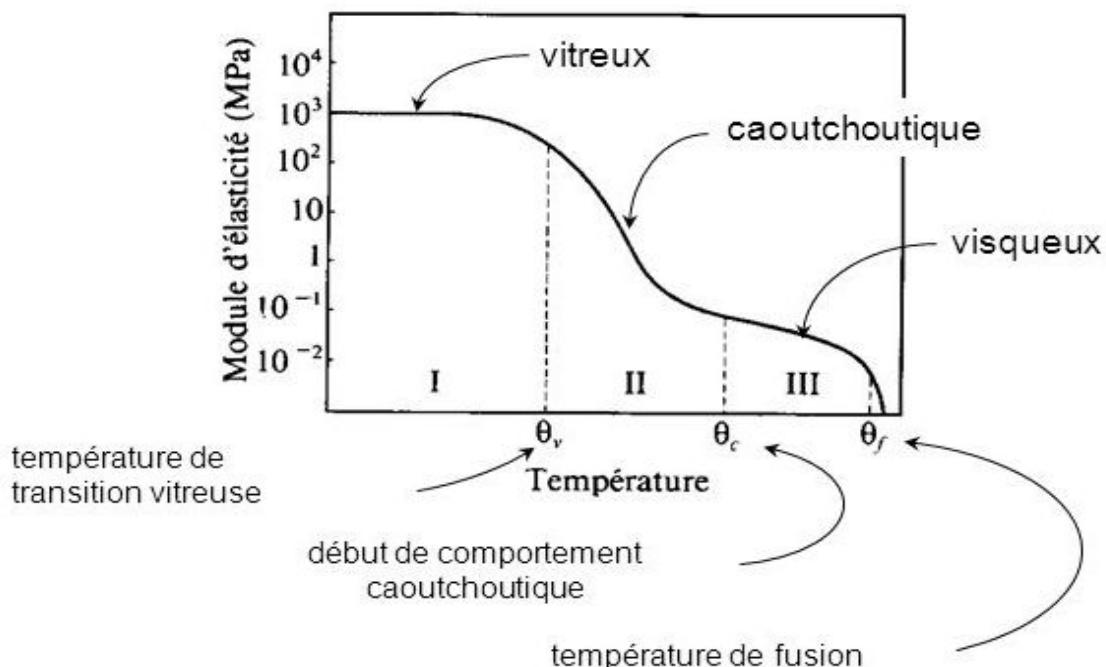
En général, on classe les matériaux polymères en trois grandes classes. Cette classification est basée sur les propriétés thermomécaniques des polymères en conséquence à leur structure moléculaire.

1.3.1. Polymères thermoplastiques

Ce sont des polymères linéaires ou ramifiés, obtenus par addition dont les macromolécules ne sont liées entre elles que par des liaisons de faible intensité (liaisons de Van der Waals ou pont hydrogène). Leur comportement global dépend alors de la mobilité des chaînes les unes par rapport aux autres et de la rotation des liaisons $C - C$. Ils peuvent être amorphe ou cristallin. Comme une élévation de la température facilite le déplacement des chaînes les unes par rapport aux autres, le comportement d'abord vitreux devient caoutchoutique entre la température de transition vitreuse et la température de fusion. Ce comportement étant réversible, il permet la mise en forme des matières thermoplastiques à l'état fondu ou caoutchoutique.

- Rigidité des thermoplastiques

* varie beaucoup avec la température



- | | |
|---|--|
| zone 1 : zone 2 : zone 3 : | <ul style="list-style-type: none"> - état vitreux - polymère dans un état dur et fragile - augmentation de la souplesse - comportement caoutchoutique - effondrement de la rigidité - comportement de liquide visqueux |
|---|--|

1.3.2. Polymères thermodurcissables

Les polymères obtenus par condensation des monomères polyfonctionnels forment un réseau tridimensionnel de macromolécules. Ce sont des matériaux amorphes et infusibles. Toutes les liaisons atomiques sont de forte intensité et, contrairement aux au cas des thermoplastiques, il ne peut y a voir aucun déplacement des chaînes les unes par rapport aux autres. Quand la température augmente, le polymère ne devient pas visqueux mais il conserve sa rigidité jusqu'au moment où il se dégrade par oxydation ou par combustion. On appelle ces plastiques des polymères thermodurcissables parce qu'une élévation de la température favorise la réaction de polymérisation et le degré de réticulation, donc la rigidité.

1.3.3 Elastomères

Les élastomères sont des matériaux aux propriétés bien particulières. Ce sont des polymères de haute masse moléculaire et à chaînes linéaires. Le déplacement de leurs chaînes les unes par rapport aux autres n'est limité que par une légère réticulation, ainsi on peut obtenir de grandes déformations élastiques totalement réversibles (en traction, les déformations élastiques peuvent atteindre 1000%). Toutefois ce comportement élastique n'est pas linéaire. En effet, les chaînes tendent à s'aligner au cours de la déformation et la rigidité du matériau se voit augmenter.

1.4. Structures des polymères

1.4.1. Cristallinité

Les polymères peuvent présenter en partie une structure cristalline. Les zones cristallisées sont reliées les unes aux autres par des macromolécules à l'état amorphe. Le degré de cristallinité augmente la température de transition vitreuse.

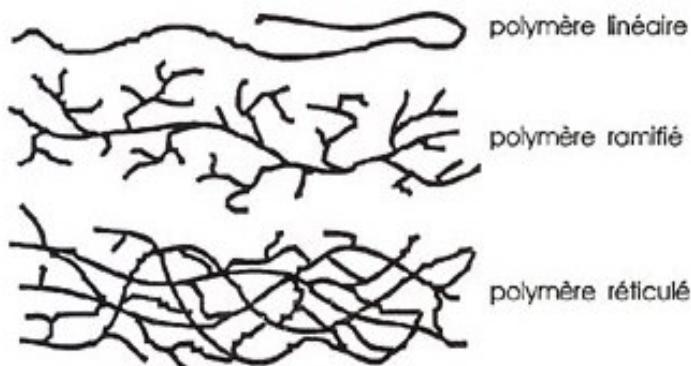
Tous les polymères ne peuvent cristalliser. Cependant on peut améliorer de façon notable leurs propriétés mécaniques en orientant les chaînes moléculaires selon les directions préférentielles.

1.4.2. Ramification

Sur le squelette linéaire de la macromolécule, d'autres molécules semblables peuvent se brancher latéralement. Ainsi, il peut y a voir :

- Un agencement linéaire
- Un agencement ramifié (bidimensionnel)
- Un agencement réticulé (tridimensionnel)

Puisqu'une telle disposition de macromolécules augmente le nombre de leurs interactions, ceci rigidifie le polymère (augmentation de la température de transition vitreuse) et améliore sa résistance à la traction : il est en effet plus difficile de déployer les chaînes car les branches latérales s'y opposent.



1.5. Comportement mécanique des polymères

Les polymères sont marqués par des comportements très sensibles à la température et au temps (vitesse de sollicitation). Ce comportement spécifique aux polymères est lié au fait que les macromolécules se réarrangent sous l'effet de la contrainte ou de la déformation d'une façon qui n'est pas toujours instantanée, en effet la mobilité moléculaire varie énormément avec la température. Donc suivant la valeur de la température et la vitesse de sollicitation appliquée, le polymère aura ou non le temps de se faire.

1.5.1. Influence de la température.

Le comportement mécanique des polymères est fortement influencé par la température. Une augmentation de la température s'accompagne d'une baisse de la contrainte à la rupture et du module d'élasticité, et d'une augmentation de la déformation à la rupture : passage d'un comportement fragile à un comportement ductile. Ceci s'explique par un phénomène moléculaire. En effet, à partir de la température de transition vitreuse (T_g), les liaisons faibles ou secondaires qui lient les chaînes entre elles commencent à fondre et les segments de chaînes glissent les uns sur les autres donnant ainsi au matériau une certaine ductilité.

1.5.2. Influence du temps

Une augmentation de la vitesse de sollicitation augmente le module d'élasticité et la limite d'élasticité et diminue la déformation à la rupture ce qui se traduit par une augmentation de la résistance mécanique et une diminution de la ductilité.

Certaines familles de polymères présentent une sensibilité à la vitesse de déformation et ce qui leur confère un comportement visqueux. En effet, l'influence de la vitesse de déformation s'explique par un phénomène moléculaire. La vitesse de déformation influe sur le temps de

réarrangement des macromolécules. Si celles-ci ont le temps de retrouver un état d'équilibre, le polymère se comportera de manière ductile. Sinon, le comportement sera de type fragile.

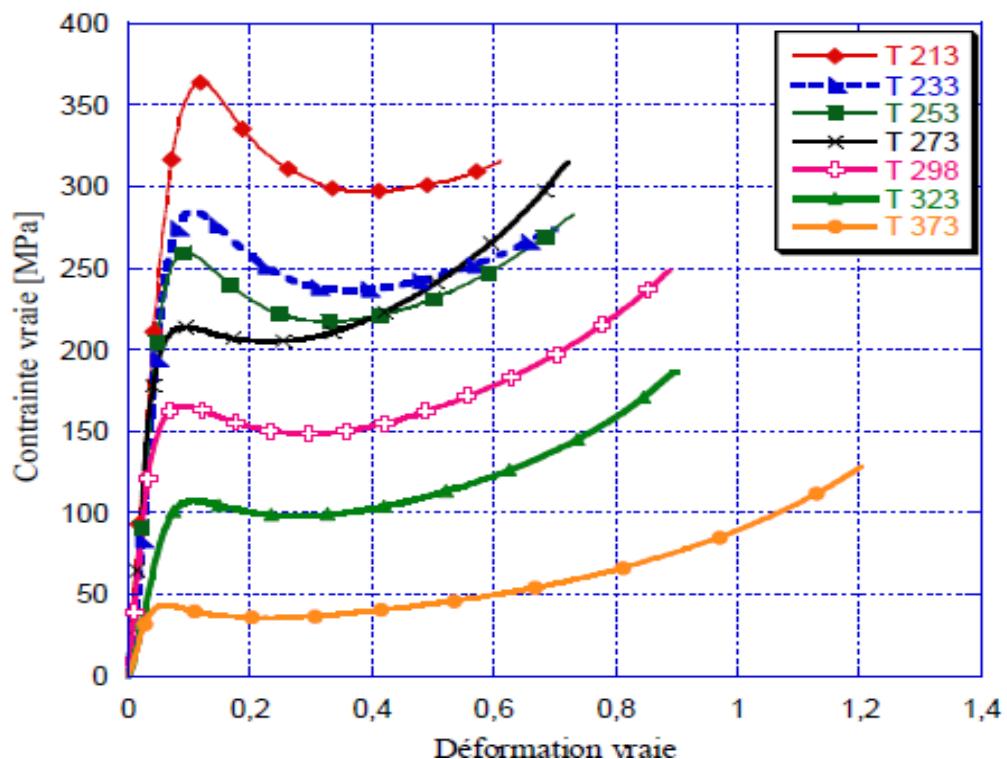


FIG - Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA à $\dot{\varepsilon} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ pour différentes températures avec correction isotherme

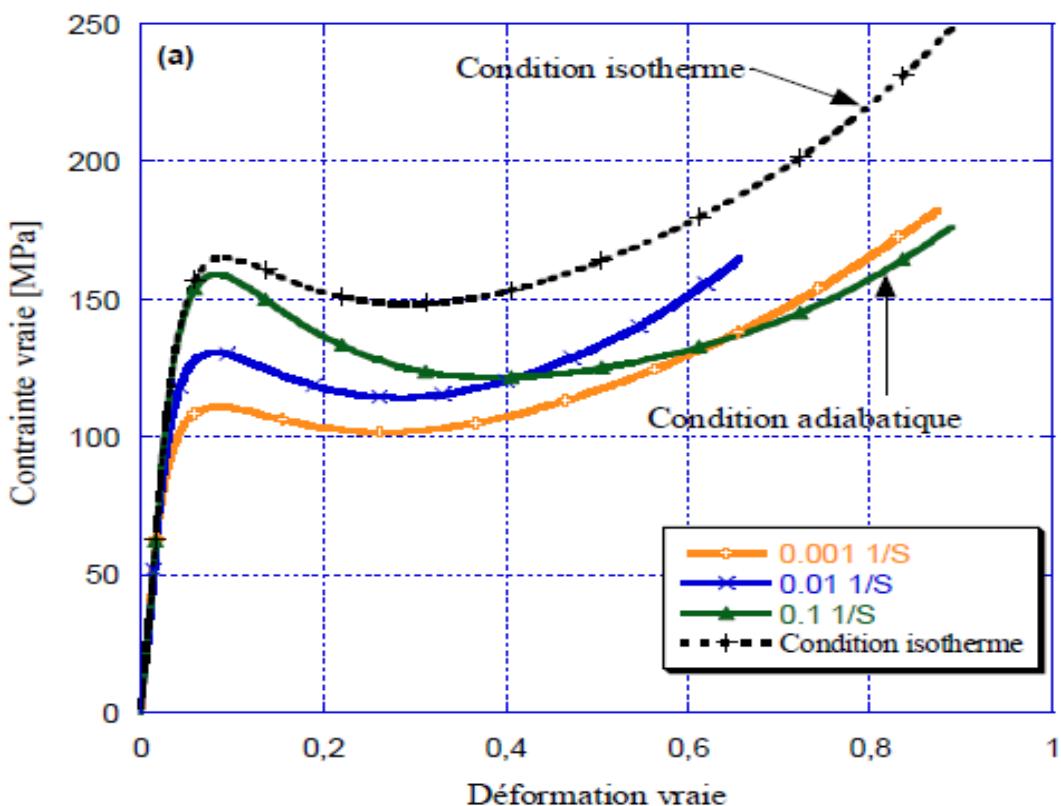


FIG - Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA pour trois vitesses de déformations à $T=298\text{K}$

1.5.3. Modélisation du comportement mécanique des polymères

A température ambiante, les polymères montrent un comportement viscoélastique. Ceci se traduit par une réponse réversible dépendante du temps, il peut être mis en évidence par deux essais rhéologiques qui sont l'essai du fluage et celui de la relaxation. Ces derniers peuvent être complétés respectivement par l'essai de recouvrance et celui de l'effacement.

1.5.3.1. Essai du fluage

Sous l'effet d'une contrainte constante σ_0 appliquée instantanément au matériau au temps t_0 et puis maintenue constante durant l'essai, le fluage se traduit par une déformation instantanée ε_0 puis une augmentation de la déformation $\varepsilon(t)$ au cours du temps.

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 J(t)$$

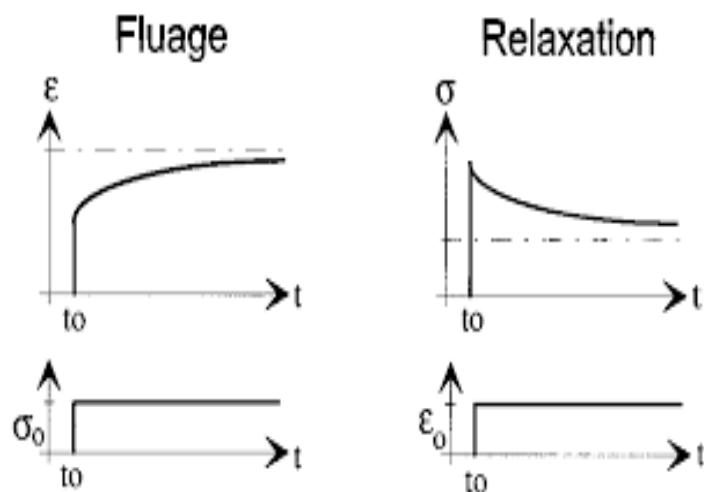
$J(t)$ est dite fonction du fluage.

I.2.1.2. Essai de relaxation

Dans un essai de relaxation, une déformation d'amplitude ε_0 est instantanément imposée à l'instant t_0 et maintenue constante au cours de l'essai. La contrainte $\sigma(t)$, qui est la réponse observée, diminue en fonction du temps.

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 E(t)$$

$E(t)$ est la fonction de relaxation.



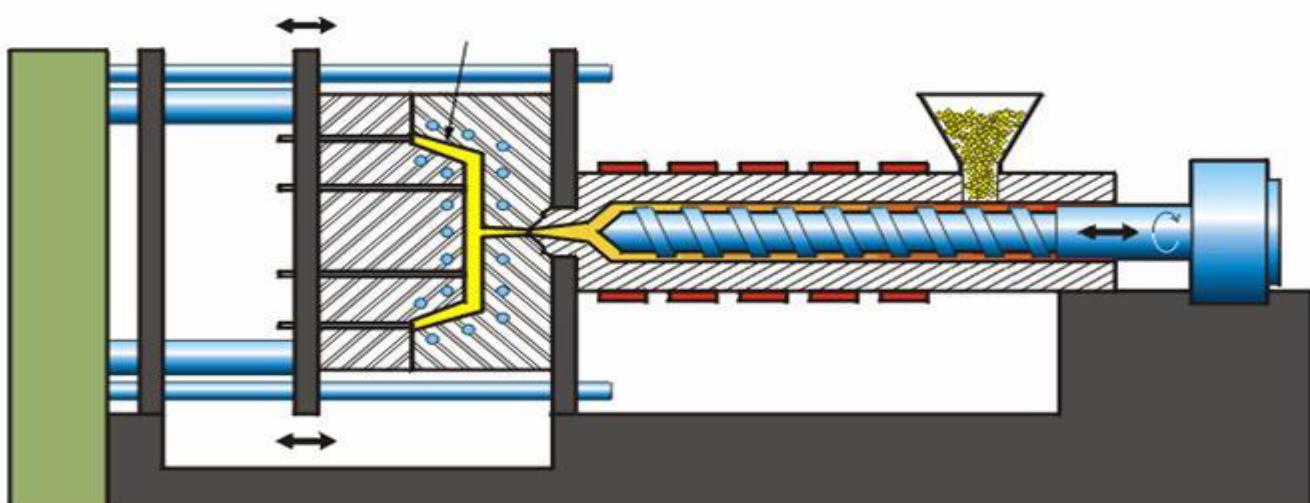
1.6. Mise en œuvre des polymères

La mise en œuvre des polymères peut se faire à partir de poudres (revêtements), de solutions ou d'émulsions, de l'état fondu, de l'état caoutchoutique ou de l'état solide. Ainsi que tous les autres matériaux, les polymères offrent un large choix de techniques de mise en forme.

1.6.1. Procédé injection

Le moulage par injection, aussi appelé injection plastique, est un procédé de mise en œuvre utilisé pour la fabrication de la plupart des pièces en thermoplastique. En se servant de presses d'injection plastique, la matière plastique est ramollie puis injectée dans un moule, et enfin refroidie. Le moulage par injection est une technique de fabrication de pièces en grande ou très grande série.

Les moules, installés sur une machine spéciale (presse), sont constitués le plus souvent de deux coquilles (partie fixe et partie mobile) fortement pressées l'une contre l'autre au moment du moulage puis écartées pour permettre l'éjection de la pièce moulée. Outre ces coquilles, le moule peut comporter un ou plusieurs noyaux destinés à former les parties creuses de la pièce et des poinçons permettant de réserver des ouvertures dans ses parois.



1.6.2. Procédé injection-soufflage

Le procédé d'injection-soufflage permet de réaliser des corps creux qui présentent de bonnes propriétés mécaniques. Il se décompose en 2 phases distinctes :

- Une première phase d'injection. Cette phase consiste à injecter une préforme (éprouvette) dans un moule d'injection.
- Une deuxième phase de soufflage. Cette phase consiste à souffler la préforme dans un moule.

Cette technique est essentiellement réservée aux thermoplastiques. Le cycle de fabrication se compose de 5 étapes :

Injection de la préforme ; transfert de la préforme chaude (120°C - 200°C) dans un moule de soufflage ; soufflage ; démoulage de la pièce ; éjection.



6.1.3. Procédé d'extrusion

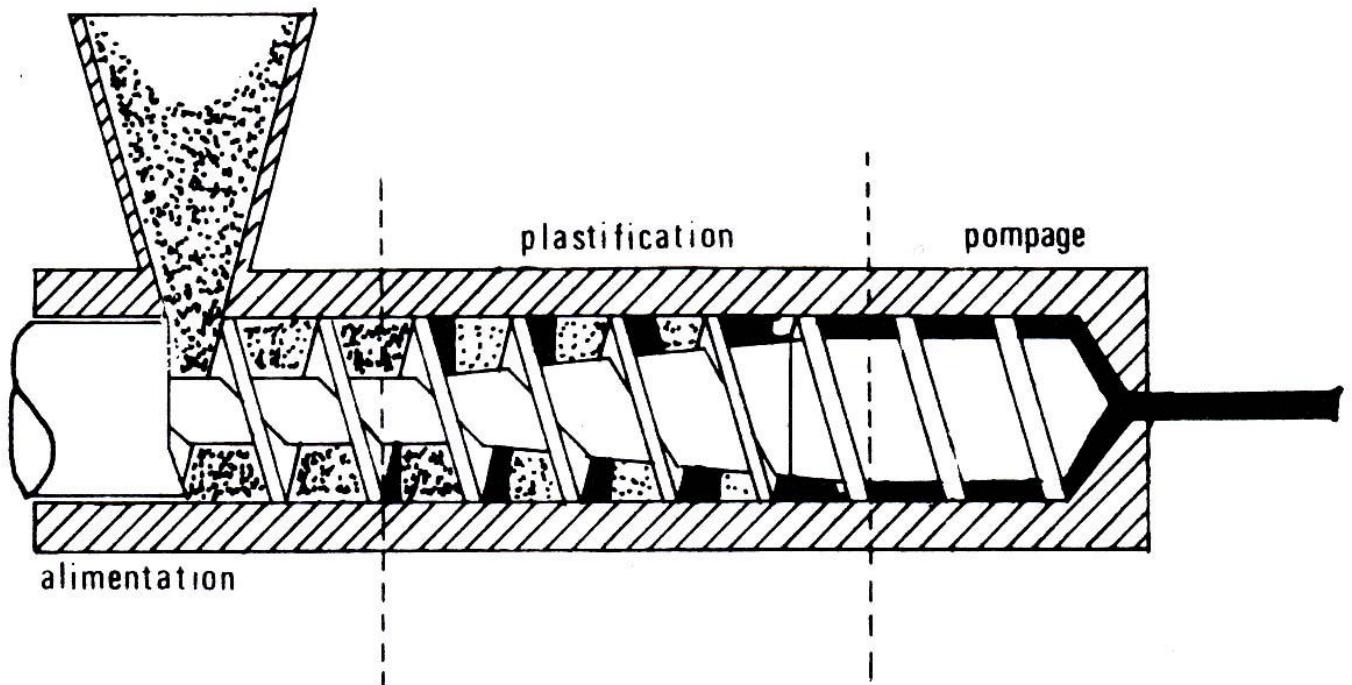
L'extrusion est considérée comme le procédé le plus important car la plupart des polymères passant au moins une fois dans une extrudeuse, ne serait-ce que pour être granulés.

Une extrudeuse mono-vis est constituée d'une vis sans fin en rotation à l'intérieur d'un fourreau chauffé. Ce système assure les trois fonctions suivantes :

une fonction de convoyage : le polymère descendant de la trémie sous forme de poudre ou de granulés est compacté et convoyé ;

une fonction de plastification : le passage de l'état solide à l'état liquide est réalisé progressivement grâce à la fois à la chaleur fournie par conduction et à la dissipation d'énergie de cisaillement ;

une fonction de pompage : le diamètre de la vis augmente entre la zone d'alimentation et la zone terminale de l'extrudeuse, ce qui aboutit à mettre le polymère liquide en pression pour obtenir un débit régulier dans la filière.



A la sortie de l'extrudeuse, le polymère fondu entre dans une filière, qui a pour but de répartir le flux de matière et de le faire passer à travers un orifice, qui lui donne une forme correspondant à différents types de produits : joncs, plaques, feuilles et films, tubes, gainage de câbles, profilés.

2. Les céramiques

2.1. Définition

Le mot céramique (du grec keramikos « argile cuite ») désigne la cuisson de l'argile. Les céramiques traditionnelles, telles que la poterie et les briques, sont les premiers matériaux que l'homme a fabriqués par transformation de matières premières. Elles sont obtenues à partir de kaolin, de sable et de feldspath par cuisson à hautes températures. Ces céramiques sont constituées de silicates et de silico - aluminates complexes, de phases vitreuses et de pores.

Actuellement, le terme céramique renferme une grande variété de matériaux. On cite les oxydes purs ($Al_2O_3, ZnO, ZrO_2, MgO, Fe_3O_4, \dots$), les verres, les carbures (SiC, B_4C, \dots), les nitrures (AlN, NB, Si_3N_4, \dots), les borures (AlB_2, \dots), les ciments et les bétons. Ces céramiques dites techniques sont largement utilisées dans les secteurs de la construction mécanique, la chirurgie réparatrice, l'industrie nucléaire, l'électronique et les télécommunications.

2.2. Propriétés générales des céramiques

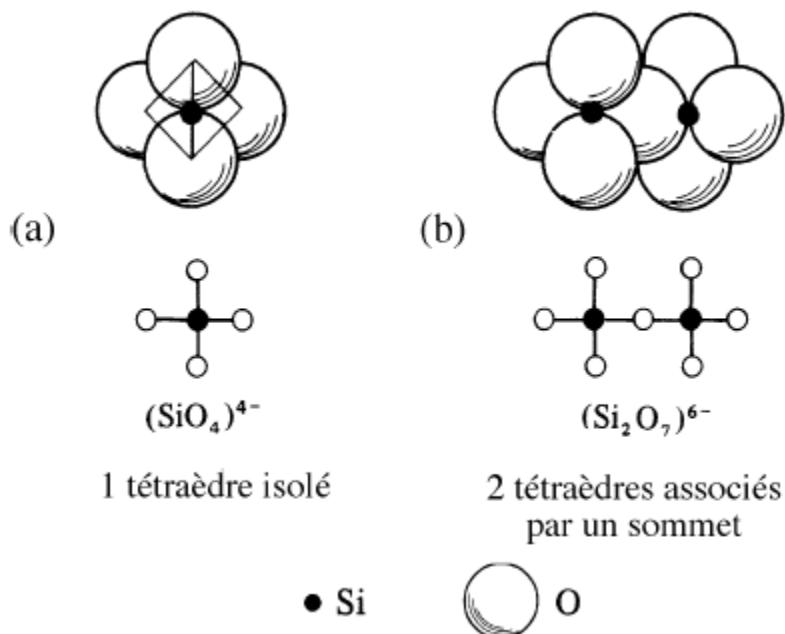
Les principales propriétés physiques, mécaniques et chimiques des céramiques sont dominées par la nature des liaisons interatomiques et leur structure cristalline. Les liaisons interatomiques des céramiques sont essentiellement des liaisons fortes, iono-covalentes. Dans certains matériaux (silicates, graphite), il existe cependant des liaisons faibles de type van der Waals.

- Les liaisons ioniques et covalentes impliquent tous les électrons de valence des atomes en présence. Il n'y a donc pas d'électrons libres et les céramiques sont, en général, de mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Elles sont fréquemment utilisées comme diélectriques et isolants thermiques.
- Certains matériaux céramiques, de par leur structure cristalline, présentent des propriétés ferroélectriques, piézoélectriques ou ferrimagnétiques(ferrites).
- Les liaisons ioniques et covalentes étant des liaisons fortes et stables, les températures de fusion des céramiques sont donc généralement très élevées. C'est pour cette raison que certaines sont utilisées comme matériaux réfractaires ou comme conteneurs à hautes températures.
- Du fait également de la stabilité des liaisons chimiques, les céramiques possèdent une grande inertie chimique et sont donc peu sujettes à la dégradation par corrosion.
- En ce qui concerne les propriétés mécaniques, les céramiques sont caractérisées par l'absence de plasticité (elles ont un comportement fragile), une dureté et une rigidité élevées, une faible résistance à la traction et une bonne résistance à la compression.

2.3. Structure des céramiques

2.3.1 Silicates

Les silicates naturels ou synthétiques constituent une classe importante des matériaux céramiques. L'élément de base de leur structure est le tétraèdre SiO_4 . Dans les silicates les plus simples, les tétraèdres sont présents dans la structure sous forme d'ions $(SiO_4)^{4-}$ associés à des cations métalliques qui forment avec l'oxygène des liaisons ioniques fortes. Deux exemples de ce type de silicate : la forstérite (Mg_2SiO_4) et le zircon ($ZrSiO_4$).



Les tétraèdres SiO_4 peuvent mettre en commun un certain nombre d'atomes d'oxygène pour former des structures de petite dimension ou de taille très grande. On distingue ainsi les disilicates ou deux tétraèdres SiO_4 s'associent en partageant un oxygène, et qui sont caractérisées par la présence de l'anion $(Si_2O_7)^{6-}$.

3.2 Verres minéraux et vitrocéramiques

Les verres minéraux constituent une classe très importante des matériaux céramiques d'un point de vue technologique. Ils sont caractérisés par la présence d'une structure de type polymère tridimensionnelle. La structure vitreuse la plus simple est celle de la silice amorphe qui peut s'obtenir par refroidissement de la silice fondu. Celle-ci s'obtient par fusion du quartz (1610 °C) qui est une des formes de la silice cristallisée.



Structure amorphe du verre de silice

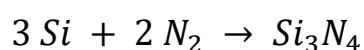
3.3. Béton de ciment

Le béton de ciment qui est le matériau de construction le plus utilisé actuellement est un mélange complexe de gravier, de sable (quartz), qui sont des céramiques naturelles, et de ciment hydraulique (liant). Le ciment hydraulique liant représente de 20 à 40% du volume du béton. Si on omet le gravier dans le mélange, on obtient un mortier.

Les ciments hydrauliques (liants) sont des matériaux céramiques qui ont la propriété de durcir sous l'eau et de résister par la suite à l'action de l'eau. Les premiers ciments hydrauliques ont été utilisés dès l'Antiquité par les Romains. Ceux-ci ont notamment découvert que certaines roches éruptives (pouzzolanes) réagissent avec l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) en formant un produit pratiquement insoluble dans l'eau qui constitue un ciment hydraulique. La découverte des ciments hydrauliques (Portland) utilisés actuellement en construction civile est assez récente puisqu'elle remonte à 150 ans environ.

2.3.4. Céramiques techniques à haute résistance mécanique et thermique

Les céramiques envisagées pour des applications techniques à température élevée (1300-1800 °C) ne sont plus uniquement des céramiques basées sur des combinaisons d'oxyde qui sont en général trop sensibles au choc thermique ou mécanique. Récemment, on a développé une série de céramiques techniques : oxyde de zirconium, carbure et nitrure de silicium. Ces derniers composés (Si_3N_4, SiC), qui ne sont plus basés sur les oxydes, s'obtiennent par des réactions chimiques élémentaires mais qui ne se déroulent qu'à très haute température. Le nitrure de silicium s'obtient par un procédé de synthèse directe entre la poudre de silicium avec l'azote gazeux à 1200 °C :



Solide gaz solide

Le carbure de silicium est synthétisé par réduction du sable (SiO_2) par le coke (carbone) au four électrique à une température de 2700 °C :



solide solide solide gaz

Ces céramiques sont mises en forme en général par un frittage chimique à haute température au départ d'un mélange préformé de poudres. Ainsi, dans le cas du carbure de silicium, on part d'un mélange de poudres de SiC, de graphite et de Si, que l'on chauffe à une température supérieure à celle de la fusion du silicium. La formation *in situ* de SiC soude les grains de carbure primaire. Pour le nitrate de silicium, le frittage est effectué à 1700-1800 °C, en présence d'une petite quantité d'oxydes (Y_2O_3, MgO, Al_2O_3) qui forment une phase liquide. Ces oxydes réagissent avec le SiO_2 qui se trouve en surface des particules de Si_3N_4 pour former un silicate liquide.

Les particules de Si_3N_4 (variété α) se dissolvent progressivement dans la phase liquide et précipitent sous une forme cristalline β . La phase liquide se solidifie au refroidissement et sert de joint entre les grains de Si_3N_4 . Par ce procédé, le Si_3N_4 est transformé en sa variété β qui a une ténacité nettement plus élevée.

2.4. Comportements mécaniques

2.4.1. Comportement élastique

La courbe contrainte déformation en traction pour les trois grandes classes des matériaux est représentée sur la figure ci-dessous.

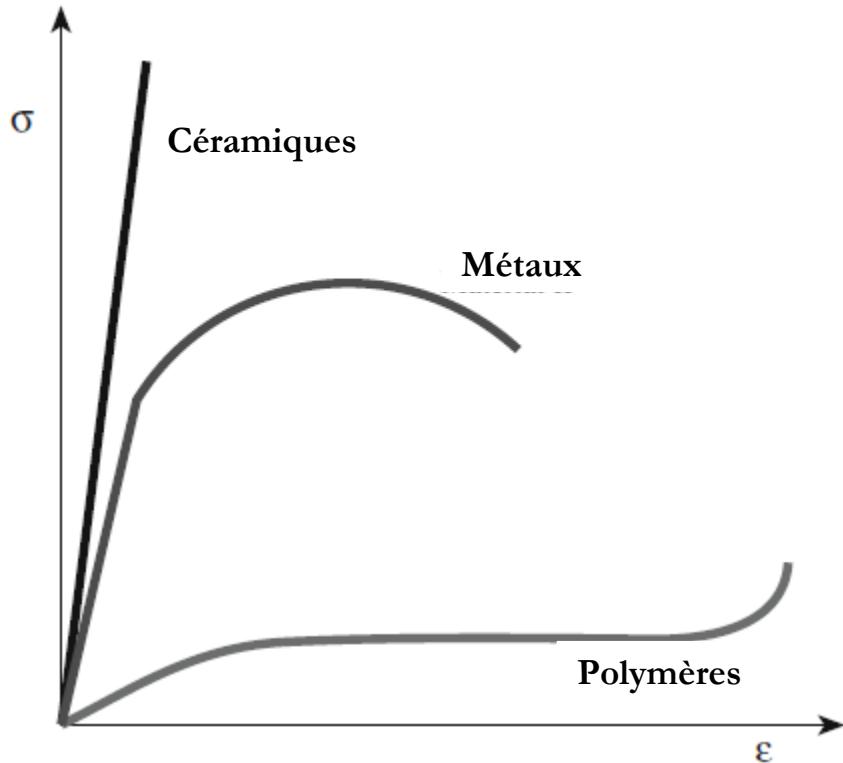
Le comportement mécanique des céramiques à température ambiante est de type linéaire élastique. Elles présentent un module d'élasticité très élevé et des déformations élastiques extrêmement restreintes. Avec une très bonne approximation, la rupture se fait sans déformations plastiques.

Ainsi, la contrainte σ se relie à la déformation ε avec le module de Young E et la loi de comportement s'écrit alors :

$$\sigma = E\varepsilon$$

La variation des propriétés mécaniques avec la température est le principal obstacle limitant l'utilisation des céramiques. Dans le cas de chocs thermiques, des contraintes sont générées à l'intérieur de la céramique. À température élevée, les céramiques peuvent présenter des endommagements de type viscoélastique (fluage).

Les paramètres de résistance mécanique varient en fonction de la température. Une élévation de la température diminue la rigidité des liaisons atomiques à cause de la dilatation thermique. Le comportement élastique à température ambiante est rapidement remplacé par un comportement de type viscoélastique à haute température.



Propriétés mécaniques de quelques céramiques.

| <u>Matériau</u> | <u>Module de Young</u> | <u>Température de fusion</u> |
|-------------------------|------------------------|------------------------------|
| Diamant | 930 | 3500 |
| Nitrate de Bore BN | 860 | 1540 |
| Carbure de Bore B4C | 450 | 2425 |
| Carbure de Titane TiC | 350 | 3100 |
| Carbure de silicium SiC | 400 | 2400 |
| Alumine Al2O3 | 350 | 2050 |
| Silice vitreuse | 72 | 1600 |

2.4.2. Fragilité des céramiques

Les facteurs responsables de la fragilité des matériaux céramiques sont les défauts macroscopiques (la porosité, la taille des grains et les défauts de surface) et microscopiques (les dislocations, les lacunes, les atomes interstitiels et leurs interactions).

Les céramiques sont principalement caractérisées par deux mécanismes de rupture : le clivage et le fluage. Dans les deux cas, la rupture affecte soit les grains (rupture transgranulaire), soit les joints de grains (rupture intergranulaire).

Le clivage est l'apparition de fissures et leur propagation jusqu'à rupture. Le fluage est l'allongement irréversible, au cours du temps, d'un matériau soumis à un effort constant.

2.5. Elaboration des céramiques

2.5.1. Mise en forme des

On distingue différents procédés de mise en forme des céramiques.

La technique du **coulage** consiste à injecter une barbotine contenant le moins d'eau possible dans des moules en plâtre. Le coulage sous racle est réalisé pour former de grandes feuilles de céramique d'épaisseur généralement inférieure au millimètre.

Le procédé de mise en forme par **calibrage** est une technique de moulage tamponnage. On met la pâte dans un moule en plâtre puis on presse la quantité nécessaire par abaissement d'un tampon. Ce procédé permet de former des pièces atteignant 400 à 500 mm de diamètre.

L'**extrusion** est utilisée pour la mise en forme de pièces de section régulière. Un piston force la pâte à travers une buse de sortie dont la forme correspond au profil désiré.

Le **pressage uni-axial** est un procédé qui peut se faire à sec, semi-sec ou humide, et pour lequel la pression appliquée à la poudre atomisée par un piston plongeant dans une matrice (voir figure suivante). Cette technique est utilisée pour la fabrication en grande série de pièces de formes simples.

Le **pressage à chaud (frittage sous charge)** est une combinaison du pressage et du frittage au cours de laquelle on fait subir simultanément à un moule en graphite la température nécessaire pour le frittage et une forte pression. La mise en forme et la cuisson sont réalisées en même temps.

2.5.2. Frittage

Le frittage succède à l'étape de mise en forme dans l'élaboration des céramiques. Il existe plusieurs techniques de frittage. On en cite deux.

Le **frittage naturel**. Il est effectué par simple chauffage à haute température d'une poudre comprimée. La teneur en ajouts de frittage est assez élevée et la pièce garde une porosité assez importante.

Le **frittage réactif**. Ce procédé exploite les réactions chimiques au sein d'un comprimé poreux porté à une température donnée. La porosité de la pièce ainsi obtenue est très importante.