Chapitre I

I-1 Structure des solides :

Il existe deux types d'état solide :

Etat ordonné : les atomes sont régulièrement disposés en un réseau correspondant au solide cristallin et ont une structure polyédrique.

état désordonné : caractérisé par une structure non ordonnée dans laquelle l'arrangement atomique est aléatoire, par exemple le verre

I-2 Les réseaux cristallins :

Un réseau cristallin= réseau+motif

Un motif : est un atome ou un groupe d'atomes de même nature ou de nature différente répété dans trois directions de l'espace pour décrire un cristal.

Un réseau : est engendré par la translation de la maille par des vecteurs de base, tous les nœuds du réseau sont définies par cette translation.

Le vecteur de translation : T= u.a+v.b+w.c

La maille élémentaire est définie par trois vecteurs primitifs a, b, c e des angles α , β , γ qu'ils forment entre eux. Selon les valeurs relatives de ces six quantités, il existe sept systèmes cristallins qui forment 14 réseaux de Bravais

с γ

I-1-a) Les indices de Miller :

Pour trouver les indices de Miller d'une famille de plan réticulaires provenant d'un plan, il faut considérer un plan définit par trois entiers (h, k, l) appelés les indices de Miller.

Les indices h, k, l sont proportionnel aux longueurs inverses interceptées sur chaque axe par ce plan.

$$\begin{cases} OA = \frac{1}{2}a \\ OB = 1b \Rightarrow \\ Oc = \frac{3}{4}c \end{cases} \begin{cases} h = \frac{1}{OA} \cdot 3 = 6 \\ k = \frac{1}{OB} \cdot 3 = 3 \\ l = \frac{1}{OC} \cdot 3 = 4 \end{cases}$$
$$\Rightarrow (h, k, l) = (6.3.4)$$



D'autres définitions sont utiles pour étudier des solides cristallins : la compacité, la coordinence, la population et la densité.

La coordinence : représente le nombre de plus proches voisins que possède un atome. La compacité : représente le rapport du volume occupé par les n particules appartenant à la maille du volume totale de la maille.

$$C = \frac{n \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{maille}}$$

La multiplicité : La population N : le nombre de motif présents dans la maille.

La masse volumique $\rho = \frac{N.M_{motif}/N_A}{V_{maille}}$

I-3) Les amorphes :

Ce type de matériaux sont denses et non structurés, les atomes sont disposés aléatoirement et proches les unes des autres cependant une certaine périodicité à faible distance peu être évidente pour des raisons purement stériques d'encombrement des atomes voisins, exemple : verres métalliques, verres minéraux, polymères.



Fig (I-1): Schémas bidimensionnel : (a) SiO2 cristallin, (b) SiO2 amorphe

I-4) Cohésion de la matière :

La cohérence des atomes nécessite la présence d'une énergie de liaison qui est nécessaire à la séparation en ses composants et varie selon le type de cristal.

I-4-a) Cristaux de gaz rares :

L'énergie d'attraction entre deux atomes résultant d'une interaction dipôle-dipôle (dite liaison de Vanderwaals-London) qui varie en r^{-6} .

$$w_{att} = -\overrightarrow{P_{A}} \cdot \overrightarrow{E_{A}} = -\epsilon_0 \alpha_e \propto \alpha \frac{P_A^2}{r^6}$$

 α_e : La polarisabilité de l'atome.

P : Le moment électrique dipolaire.

L'énergie de répulsion due au recouvrement des orbites électroniques varie de façon encore plus abrupte en r⁻¹² ou en $\lambda exp(-r/\rho)$

 ρ : mesure le rayon d'interaction. En ignorant complètement les termes d'énergie cinétique, une forme d'énergie potentielle connue sous le nom d'énergie de Lennard-Jones est obtenue.

$$w_{\rm p} = 4\varepsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$$

σ: Représente l'énergie de cohésion de la molécule qui est reliée à la distance d'équilibre r₀ séparant les atomes par r₀= 1.12 ε Dans un cristal de N atomes, on additionne les j premiers voisins, l'expression de l'énergie de cohésion est :

$$E_{c} = \frac{N}{4} + 4\varepsilon \left[\sum_{j} \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{0j}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{0j}} \right)^{6} \right\} \right]$$

I-4-b) Cristaux ioniques :

La cohésion dans les cristaux ioniques est le résultat de phénomènes électrostatiques entre des ions opposés.

$$E_p = -q^2 \alpha/4\pi\varepsilon_0 r_0$$

La constante de Madelung, permet de quantifier le potentiel.

 r_o : La distance entre les deux proches voisins à l'équilibre.

Les énergies de répulsion électrostatique des ions à très courte distance due au recouvrement des orbitales électroniques entre plus proches voisins sont décrites par :

- Une expression de type potentiel du Lenard-Jones: Ar^{-P} (avec p=9 ou 10)
- Une expression de la forme : $\lambda e^{-r/\rho}$.

L'énergie d'ionisation des espèces prés, et en négligeant les termes d'énergie cinétique, l'énergie de Liaison de N paires d'ions prendre l'une des formes suivantes :

$$E_{c} = N[Z\lambda e^{-r/\rho} - (\alpha q^{2}/4\pi\epsilon_{0}r_{0})]$$
$$E_{c} = N[ZAe^{-P} - (\alpha q^{2}/4\pi\epsilon_{0}r_{0})]$$

Z : le nombre de plus proches voisins.

r : la distance entre les plus proches voisins à l'équilibre.

 λ, ρ : Constants

La condition d'équilibre $\left(\frac{\partial E_c}{\partial r}\right)_{r=r_0} = 0$ permet de calculer A, P, et λ, ρ .

L'énergie de cohésion provient essentiellement de l'attraction coulombienne.

$$E_{C} = -\frac{\alpha q^{2}}{4\pi\epsilon_{0}r_{0}} \left(1 - \frac{\rho}{r_{0}}\right) \quad \text{ou} \quad E_{C} = -\frac{\alpha q^{2}}{4\pi\epsilon_{0}r_{0}} \left(1 - \frac{1}{p}\right)$$

 α : Le facteur qui dépend de la structure cristalline considérée.

I-4-c) Liaison métalliques :

C'est une liaison dans laquelle les électrons de valence ne sont plus situés près de leur atome parent.Ceux-ci se délocalisent et forment un gaz d'électrons baignant les ions constitués par les noyaux et leurs électrons de cœur La stabilité de la liaison métallique provient de l'abaissement de l'énergie cinétique de localisation des électrons C'est un effet purement quantique, lié au principe de Heisenberg.



Fig (I-2) : Schématique de liaison métallique

I-5) Les constantes élastiques :

C'est la quantité macroscopique qui relie les contraintes aux déformations dans les solides.

Les contraintes :

Représentent des forces agissant sur la surface d'un solide qui sont crées par le milieu qui l'entoure comme Y_z , Z_y , Z_x ,= X_z e Y_X = Z_y

Une contrainte uniaxiale : lorsque la force agit dans une seule direction.

$$\begin{bmatrix} X_x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Une contrainte hydrostatique : quand les forces agissent selon toutes les directions.

$$\begin{bmatrix} -P & 0 & 0 \\ 0 & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P \end{bmatrix}$$

Une contrainte de cisaillement : les forces exercée pour se déplacer dans le plan parallèle du solide.

Déformations

Une déformation pressente une réponse à un changement de dimensionnalité ou de force.



La déformation du segment \overline{AB} est définit par : $\frac{A'B'-AB}{AB} = \frac{\Delta u}{Ax}$ La déformation au point A par e = $\lim_{\Delta x \to 0} \frac{\Delta x}{\Delta u} = \frac{du}{dx}$ M N <u>Déformations bidimensionnelles :</u>

$$\overrightarrow{A'B'} = \overrightarrow{AB} + \left(\frac{\delta u}{\delta x} + \frac{\delta v}{\delta x}\right)\overrightarrow{\Delta x} + \left(\frac{\delta u}{\delta x} + \frac{\delta v}{\delta x}\right)\overrightarrow{\Delta y}$$



<u>Déformations tridimensionnelles</u>: Pour connaitre la déformation pratique d'un solide en présence de petites déformations, il suffit de connaître soit les éléments e_{ij} des déformations pratiques soit les éléments ε_{ij} des tenseurs de déformations avec (i, j=1, 2, 3) qui sont reliées entre elles.

La loi de Hook :

La loi de Hook établit que la déformation est directement proportionnelle à la contrainte, soit à une dimension : $X_c = C \frac{du}{dx}$; ces trois dimensions conduits aux relations linéaires suivantes :

$$\begin{aligned} X_x &= C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{13}e_{zz} + C_{14}e_{yz} + C_{15}e_{zx} + C_{16}e_{xy} \\ Y_y &= C_{21}e_{xx} + C_{22}e_{yy} + C_{23}e_{zz} + C_{24}e_{yz} + C_{25}e_{zx} + C_{26}e_{xy} \\ Z_z &= C_{31}e_{xx} + C_{32}e_{yy} + C_{33}e_{zz} + C_{34}e_{yz} + C_{35}e_{zx} + C_{36}e_{xy} \\ Y_z &= C_{41}e_{xx} + C_{42}e_{yy} + C_{43}e_{zz} + C_{44}e_{yz} + C_{45}e_{zx} + C_{46}e_{xy} \\ Z_x &= C_{51}e_{xx} + C_{52}e_{yy} + C_{53}e_{zz} + C_{54}e_{yz} + C_{55}e_{zx} + C_{56}e_{xy} \end{aligned}$$

$$X_{y} = C_{61}e_{xx} + C_{62}e_{yy} + C_{63}e_{zz} + C_{64}e_{yz} + C_{65}e_{zx} + C_{66}e_{xy}$$

 C_{ij} : les constantes d'élasticités. Un cristal est caractérisé par 3 constantes élastiques C_{11} ; C_{12} et C_{44} .

Dans le cas d'un solide isotrope $C_{44} = \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{44}}$, on utilise des coefficients qui ont des significations physiques plus directe comme :

Le module de Young : $E = \frac{F/S}{\Delta l/l} = \frac{X_x}{e_{xx}} = C_{11}$ Le coefficient de Poisson : $v = \frac{\Delta b/b}{\Delta l/l} = -\frac{e_{yy}}{e_{xx}} = \frac{C_{12}}{C_{11}+C_{12}}$

Chapitre II

II-1- Les défauts :

Ce sont des déviations par rapport à la structure idéalisée qui peuvent être des perturbations dans l'arrangement périodique et régulier des atomes, ils sont classés du point de vue géométrique.

II-1-1- les défauts ponctuels (Dimension 0) :

Ce type de défauts se réduisent par des perturbations du réseau cristallin à l'échelle atomique (limié à un nœud du réseau çàd sur les dimensions), parmi les propriétés influencées par les défauts ponctuels, on trouve : les propriétés de transport (diffusion de matière, de chaleurs, ainsi que la conductivité électrique, on distingue 3 types de défauts ponctuels.

I-1-1-a) Les défauts de Schottky (DS) : Correspond l'absence d'un atome de son site normal, nous verrons un défaut de Schottky dans un cristal parafait en transférant un atome d'un site cristallin à l'intérieur du cristal à un site sur la surface.



FIG (II-1) : Défaut de Schottky

La probabilité pour qu'un site cristallin soit vacant à l'équilibre thermique est donnée en fonction

du facteur de Boltzmann : P =
$$exp\left(\frac{-E_v}{K_BT}\right)$$

 E_v : L'énergie nécessaire pour porter un atome d'un site à l'intérieur du réseau à un site de la surface du cristal.

-Si un cristal contient N atomes, la concentration en lacunes n à l'équilibre est donnée par :

$$\frac{n}{N-n} = exp\left(\frac{-E_v}{K_BT}\right)$$
$$n \ll N \Rightarrow \frac{n}{N} \approx exp\left(\frac{-E_v}{K_BT}\right)$$

La concentration d'équilibre en lacune $n \uparrow si T \uparrow$.

Cas cristaux ioniques

Dans les cristaux ioniques, il est générale énergétiquement favorable de former des nombres à peu prés égaux de lacunes d'ions positifs et lacunes d'ions négatifs \Rightarrow formation de paire de lacunes :

$$n \approx Nexp\left(\frac{-E_p}{2K_BT}\right)$$

 E_p : L'énergie de formation de paire.

II-1-1-b) Les défauts anti-Schottky (DAS) :

Ce type de défauts se résulte à la présence d'un atome excédentaire qui vient occuper une position interstitielle.

II-1-1-c)Les défauts de Fränkel (DF) :

Dans ce type de défaut l'atome se transfère d'un site du réseau cristallin à une position Interstitielle non occupée par un autre atome.

$$n = (NN')^{1/2} exp\left(\frac{-E_I}{2K_BT}\right)$$

N: Le nombre de site du réseau.

N': Le nombre de site interstitiel.

 E_I : L'énergie nécessaire pour faire passer un atome d'un site normal à une autre position interstitielle.



FIG (II-2) : Défaut de type anti-Schottky



FIG (II-3) : Défaut de Fränkel

II-1-2) la diffusion :

La diffusion en présence des lacunes se fait en présence d'un gradient de concentration en lacune :

$J_N = -DgradN$

 J_N : Le nombre d'atomes qui traversent une unité d'aire pendant l'unité de temps.

D : la constante de diffusion.

La constante de diffusion varie avec la température suivant la loi :

$$D = D_0 exp\left(\frac{-E}{K_B T}\right)$$

E: L'énergie d'activation du processus de diffusion.

La probabilité pour qu'un atome ai en second assez d'énergie thermique pour franchir la barrière

 $p = vexp\left(-E/_{K_BT}\right)$

v: La fréquence du saut

On considère deux plans parallèles d'atomes d'impuretés en site interstitiel, ces plans son séparés par un paramètre cristallin a. Il a S atome d'impureté dans le plan est (S + adS/dx) dans l'autre plan.

Le nombre total d'atome passant d'un plan à l'autre en une second est égal à : $-padS/dx = J_N$ *Si N le nombre total d'atomes, alors on a S=Na par unité de surface d'un plan.

Le flux de diffusion peut s'écrire comme suit:

$$J_{N} = -pa\left(\frac{d(Na)}{dx}\right) = -D \ gradN$$

$$\Rightarrow J_{N} = -pa^{2}\frac{dN}{dx} = -D \ gradN$$

$$\Rightarrow D = \frac{pa^{2}}{gradN} \cdot \frac{dN}{dx} \Rightarrow D = Pa^{2} \quad \text{en} \quad \text{remplaçant} \quad D \quad \text{par} \quad \text{l'expression}$$

$$D = D_{0}exp\left(\frac{-E}{K_{B}T}\right) = Pa^{2} \quad \text{en} \quad \text{remplaçant} \quad p \quad \text{par} \quad \text{l'expression}$$

$$p = vexp\left(\frac{-E}{K_{B}T}\right)$$

$$D = D_{0}exp\left(\frac{-E}{K_{B}T}\right) = a^{2}vexp\left(\frac{-E}{K_{B}T}\right)$$

$$\Rightarrow D = D_{0}exp\left(\frac{-E}{K_{B}T}\right)a^{2} \Rightarrow D_{0} = va^{2}$$

Donc on peut calculer la mobilité ionique μ et la conductivité σ à partir de la relation d'Einstein.

$$\frac{K_BT}{q} = \frac{D}{\mu} \Rightarrow D = \frac{K_BT}{q}\mu$$
$$\Rightarrow D = \frac{K_BT}{q}\mu = a^2 vexp \left(\frac{-E}{K_BT}\right)$$

$$\implies \mu = \frac{qa^2v}{K_BT} \exp\left(\frac{-E}{K_BT}\right)$$

N : La concentration en ions d'impureté de charge q à la température ambiante.

À température ambiante, la proportion de lacunes dans le domaine de température dans lequel la concentration est déterminée par un processus thermique est donnée par :

$$F \cong exp\left(\frac{-E_f}{2K_BT}\right)$$

 E_f : L'énergie de formation d'une paire de lacunes d'après la théorie des défauts de Schottky ou de Frankel.

II-2- Les dislocations (Les défauts linéaires) :

Ce sont des défauts de dimension1 çàd la largeur des défauts est très petite devant les dimensions du cristal. Les dislocations sont des perturbations de la structure du cristal, sont obtenues par le glissement du vecteurs \vec{b} d'une partie du cristal le long d'un plan. La ligne de dislocation correspond à la ligne du plan de glissement séparant la partie du cristal qu'a glissée à celle qui est restée immobile, le vecteur de glissement est appelé vecteur de Burgers de la dislocation.

II-2-1) Principe de la dislocation :

Suivant l'orientation du déplacement par rapport à la ligne de dislocation, on crée une dislocation coin, vis ou mixte.

II-2-1-a) **Dislocation coin** : Elle correspond à la présence d'un glissement perpendiculaire à la ligne de dislocation.

On peut générer une dislocation coin, en insérant un demi-plan d'atomes supplémentaires dans le réseau ou en retirant un axe. La ligne de dislocation est le bord du demi-plan supplémentaire.



Fig (II-5) : représentation des atomes-Dislocation de type coin



Fig (II-6) : Formation d'une dislocation coin (OP)

II-2-1-b) **Dislocation vis** : Elle se forme à la surface du cristal, le vecteur de Bergers \vec{b} est parallèle à la ligne de dislocation.



Fig (II-7) : Formation d'une dislocation vis.

II-2-1-c) Dislocation mixte : cette dislocation n'est pas rectiligne, l'enchainement de deux dislocations différentes donne naissance à une dislocation mixte.



Fig (II-8) : Formation d'une dislocation mixte.

II-2-2) Champs et contraintes de dislocations :

On considère un cylindre creux entourant d'une dislocation vis axiale, le cylindre de périmètre $2\pi r$ à été cisaillé d'une quantité b \Rightarrow la composante de cisaillement $e = Gb/2\pi r$.

La contrainte de cisaillement correspondante dans un milieu continue

élastique est : (G : le module de cisaillement)

$$\sigma = Ge = Gb/2\pi r$$

L'énergie totale du cylindre creux $E_s = \frac{Gb^2}{4\pi} Ln \frac{R}{r_{\theta}}$



R et r_{θ} : les limites supérieurs et inférieur de la variable r.

 σ_{rr} et $\sigma_{\theta\theta}$: Les contraintes dans la direction radiale et tangentielle

 $\sigma_{r\theta}$: La contrainte de cisaillement. Dans un milieu élastique et isotrope, σ_{rr} et $\sigma_{\theta\theta}$: sont proportionnelles à sin θ /r : nous avons besoin d'une fonction qui décroît en 1/r e qui change de signe quand y est remplacé par – y.

La contrainte de cisaillement $\sigma_{r\theta}$ est proportionnelles à $\cos\theta$ /r ; elle est impaire de x, les constantes de proportionnalités dans l'expression de la contrainte sont proportionnelle aux module de cisaillement G aux vecteur de Burger \vec{b} du déplacement, le résultat final est :

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \frac{G.b}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin\theta}{r}$$
$$\sigma_{\theta r} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{\cos\theta}{r}$$

 ν : Le coefficient de poisson.

L'énergie de déformation par unité de longueur d'une dislocation coin :

$$E_e = \frac{Gb^2}{4\pi((1-\nu))} Ln \frac{R}{r_{\theta}}$$

La contrainte de cisaillement est calculée à partir de la composantes des contraintes σ_{xy} , et évaluées sur le plan à la distance y des plans de glissement, nous trouverons :

$$\sigma_{xy} = \frac{G.b}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin 4\theta}{4y}$$

La force exercée par une contrainte de cisaillement uniforme σ est F=b σ par unité de longueur de dislocation. La force exercée par une dislocation coin placée à l'origine sur une autre de coordonnées (y, θ) est :

$$F = b\sigma_{xy} = \frac{G \cdot b^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin 4\theta}{4y}$$

Par unité de longueur F es la composante de la force dans la direction de glissement.

II-3) **Les défauts plans :** sont des perturbations au voisinage des atomes de surface qui ont perdu un certain de leurs voisins, ce type de défauts comprenant les joints de grains et les joints de macles.

II-3-1) Les joins de grains : Un grand nombre de matériaux ont une structure polycrisallin çàd : une structure formée de cristaux de petites tailles (grains), les régions où les grains se touchent sont appelées les joints de grains ; ce sont les zones de grand désordre (ayant une épaisseur de l'ordre de quelques distances interatomiques).



Fig (II-9) : Représentation les joints de grain

Il existe deux types de joins de grains simple.

II-3-1-a) Joint de flexion : qui contient l'axe de rotation.

II-3-1-b) Joint de torsion : ils sont perpendiculaires à l'axe de rotation des grains.



Fig (II-10) : Types de joints: (a) joint de flexion; (b) joint de torsion

II-3-2) Les joints de macles :

Un joint de macle est un plan (dans lequel les nœuds restent correctement ordonnés selon le système cristallin du métal) de part et d'autre duquel les réseaux des deux cristaux sont symétriques (et non plus alignés comme ce serait le cas dans un cristal unique). Les macles apparaissent fréquemment au cours de la déformation plastique des métaux CFC. Le maclage se

rencontre souvent dans les cristaux hexagonaux, car ceux-ci possèdent moins de possibilités de glissement que les cristaux cubiques.



Chapitre III

La plupart des métaux ont une structure cristalline cubique (CC e CFC) ou hexagonal hc

Structure cubique CC :

Dans la maille du réseau cubique, les atomes sont disposés aux 8 sommets et au centre du cube, chaque atome occupe un somme.

Structure cubique à faces centrées : le réseau cubique à face centrées est un empilement périodique des cubes identiques ou les atomes occupent tous les sommets et tous les centres du cube. Un métal pur : C'est un métal exempt de toute impureté.

Solidification des métaux :

Formation des grains et des grains de joint :

Lorsque un matériau se solidifie, de nombreux cristaux se forment, le moment ou le cristal commence à croitre es appelé nucléation.

À la température de solidification les atomes du liquide commencent à se lier entre eux aux points de nucléon et à former des cristaux.



Figure 1 : Solidification d'un métal par nucléation hétérogène

La solidification est initiée par la présence d'impuretés, lorsque la température diminue, les atomes vont se déposer sur les impuretés et le cristal va commencer à se former. Ce processus est appelée nucléation hétérogène.

La taille finale individuelle des cristaux dépendent du nombre de point de nucléon. La taille des cristaux augmente par l'addition progressive d'atomes jusqu'à ce qu'il touche le cristal voisin en formation. Le cristal appelé grains et les joints entre les cristaux joints de grains.

La région du joint de grain est composée d'atomes dont leur structure cristalline non identifier. La présence d'un grand nombre d'impuretés est appelé refroidissement rapide résultera en grand nombre de point de nucléation et de grains finis.

Le refroidissement lent résultera généralement en des grains plus grands.

Les dendrites :

Dans les métaux, les cristaux se formant lors du refroidissement suivant un schéma de solidification qui consiste en une branche principale et de multiples ramifications. Le cristal ressemble à un pin et est appelé dendrite (Figure 2). La forme dendritique apparaît parce que les cristaux croissent selon des plans définis suite au treillis qu'ils créent.



Figure 2 : Représentation schématique d'une dendrite

Structure des alliages :

Un alliage est un solide obtenu par cristallisation d'un mélange d'au moins deux métaux. Après la solidification, on obtient un solide pollycristallin dans ce réseau, on va trouver des atomes de deux métaux. Il y a trois phases différentes qui peuvent former un alliage : un métal pur, une solution solide ou un composé intermétallique. Une solution solide est un mélange d'éléments à l'échelle atomique, il a deux types de solution solide de substitution et d'insertion.

Les solutions solides d'insertion : peuvent être formées d'atomes d'impuretés donc présence de défauts ponctuels. Un alliage d'insertion est formé lorsque les atomes de soluté suffisamment petit arrivent à se placer entre les atomes du solvant.

Remarque :

Le diamètre des atomes de soluté ne dépasse pas 60% du diamètre des atomes solvant. Si les atomes de l'élément d'alliage B on un rayon atomiques suffisamment faible, ils vont pouvoir s'introduire dans les interstices de la structure A en donnant naissance à une solution solide d'insertion.



Figure 3 : Représentation schématique d'une solution solide d'insertion

Solution solide de substitution : Sont formées d'atomes de remplacement étrangère. Dans ce type de solution solide les atomes de soluté B occupent des sites normalement occupés par des

atomes A de taille peu différente du même système. Exemple Ag (de diamètre 288.3 pm) e Au (287.8 pm) de diamètre) ont la même structure CFC et ont des diamètres voisins.

Règles de Hume Rothery :

Hume Rothery à discuter empiriquement sur les conditions qui régissent la formation des solutions solide.

1-Règle des rayons atomiques : La différence entre les rayons atomiques ne doit pas être supérieure à 15% et la solubilité est inversement proportionnelle à la différence de taille des atomes.

2-Règle des structures électroniques : Les métaux électroniquement semblables peuvent former des solutions étendues en raison de la similitude de leurs liaisons.

3-Règle des Valences : les métaux qui ont la même valence, ils vont se dissoudre facilement, les métaux de faible valence dissolvent d'avantage que ceux de valence élevée.

4-Règle des structures : toute structure est déterminée par les forces de liaisons, les structures semblables présentent une grande inter solubilité plutôt que celle des structures différentes.

Dans le cas ou tous les facteurs sont favorables, on observe les plus souvent un inter solubilité complète (solution solide illimitée) exp : l'or et les cuivre. Le cas d'une solution solide limitée çàd : une solubilité restreinte \Rightarrow On obtient des domaines de concentration très étroits \Rightarrow apparition d'un 2éme cristal.

Transformation ordre désordre : Il existe deux type d'alliages solide de substituions :

Alliage ordonné : les atomes A et B formant un arrangement périodique les un par rapport aux autres.

Alliage désordonné : les atomes A e B sont déposés au hasard.



Figure 4 : Représentation schématique en 2 dimensions d'un alliage

a) Ordonnée. b) désordonnée

Le passage d'un état ordonné à un état désordonné se fait par changement de température.

Dans l'arrangement ordonné usuel d'un alliage AB de structure CC tous les proches voisins d'un atome B sont des atomes A et vice versa. Cette disposition se rencontre quand l'interaction dominante entre les atomes A et B de type attractif.

Si l'interaction dominante entre A et B est répulsive \Rightarrow il forme un système à deux phases dans lequel certains comprennent une majorité d'atome A et les autres une majorité d'atomes B.

 $\dot{A} = 0K \Rightarrow l'alliage AB est complètement ordonnée.$

Si T $\Uparrow \Rightarrow$ AB devient moins ordonné jusqu'à la température de transition au delà de laquelle la structure est désordonnée.

La température de transition marque la disparition de l'ordre à longue distance çàd : l'ordre entendu à plusieurs distances interatomiques, mais il peut subsister après la transition a un ordre à courte distance qui résulte les corrélations entres les proches voisins.



Fig 5: Ordre à longue distance en fonction de la température pour un alliage AB. B) ordre à longue et à courte distances pour un alliage AB.

Le facteur de structure :

La structure de l'alliage ordonnée CuZn est celle du Chlorure de Césium, le réseau cubique et la base sont formés d'un atome de Cu en 000 e d'un atome de Zn en $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \Rightarrow$ le faceur de structure

$$es: S(hkl) = f_{Cu} + f_{Zn}e^{-i\pi(h+k+l)}$$

$$S(hkl) \neq 0 \text{ car } f_{Cu} \neq f_{Zn}$$

Dans la structure désordonnée, la situation est différente : la base à autant de chance d'avoir Cu e Zn en 0 0 0 que en $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.

Le facteur de structure moyen est : $\langle S(hkl) \rangle = \langle f \rangle + \langle f \rangle^{-i\pi(h+k+l)}$

$$\operatorname{Ou}\left\langle f\right\rangle = \frac{1}{2}(f_{Cu} + f_{Zn})$$

Théorie élémentaire : Nous donnons un traitement statique simple de l'influence de la température sur l'ordre de l'alliage AB de structure CC.

Introduisons une mesure de l'ordre à longue distance :

a : un des réseaux cubiques simples.

b : est un autre réseau (cubique simple).

La structure cc est formée de deux réseaux C.S qui s'interpénètrent et les plus proches voisins d'un atome d'un réseau appartiennent à l'autre.

S'il a N atomes A et N atomes B dans l'alliage : Alliage AB = N atomes A +N atomes B

Le paramètre d'ordre à longue distance P est définit de façon que le nombre d'atomes A du réseau a soit égale à $\frac{1}{2}(1 + P)N$

Le nombre d'atomes A du réseau b soi égale à $\frac{1}{2}(1-P)$

 $P = \pm 1 \Rightarrow$ L'ordre est parfait \Rightarrow chaque réseau ne contient qu'un seule types d'atomes.

 $P = 0 \Rightarrow$ Chaque réseau contient un nombre égale d'atome A et B \Rightarrow pas d'ordre à longue distance.

L'énergie de liaison totale de l'alliage est :

$$E = N_{AA}U_{AA} + N_{BB}U_{BB} + N_{AB}U_{AB}$$

Ou N_{ij} : Le nombre de liaisons entre plus proches voisins ij

 N_{ij} : L'énergie d'une liaison ij

La probabilité qu'un atome du réseau « a » forme une liaison AA est égale à la probabilité que A occupe une position de plus proches voisins sur b multipliée par le nombre de sites plus proches voisins \Rightarrow 8 dans la structure cc \Rightarrow on suppose que les probabilités sont indépendantes \Rightarrow les expressions précédentes du nombre d'atomes A sur a et b :

$$N_{AA} = 8 \left[\frac{1}{2} (1+P)N \right] \left[\frac{1}{2} (1-P) \right] = 2(1-P^2)N$$

$$N_{BB} = 8 \left[\frac{1}{2} (1+P)N \right] \left[\frac{1}{2} (1-P) \right] = 2(1-P^2)N$$

$$N_{AB} = 8N \left[\frac{1}{2} (1+P) \right]^2 + 8N \left[\frac{1}{2} (1-P) \right]^2 = 4(1+P^2)N$$

L'expression de E devient : $E = E_0 + 2NP^2U$

Avec : $E_0 = 2N(U_{AA} + U_{BB} + 2U_{AB})$ et $U = 2U_{AB} - U_{AA} - U_{BB}$

Calcul de l'entropie de cette distribution : réseau a : il a $\frac{1}{2}(1+P)N$ atomes A et $\frac{1}{2}(1-P)$ atomes B.

Réseau b : $\frac{1}{2}(1-P)N$ atomes A et $\frac{1}{2}(1+P)$ atomes B

Soit G le nombre d'arrangement de ces atomes :

$$G = \left[\frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(1+P)N\right]!\left[\frac{1}{2}(1-P)N\right]!}\right]^{2}$$

L'entropie $S = K_B Ln G$, nous utilisant l'approximation de Sterling :

$$S = 2NK_B Ln 2 - NK_B [(1+P)Ln(1+P) + (1-P)Ln(1-P)]$$

Si $P = \pm 1$, S=0, pour p=0, $S = 2NK_BLn 2$.

Le degré d'ordre est déterminé par la condition imposant que l'énergie libre F=E-TS est minimale par rapport au paramètre d'ordre *P*. En dérivant *F* par rapport à *P*, nous obtenons la condition :

 $4NPU + NK_BTLn \ \frac{1+P}{1-P} = 0$

Cette expression peut être résolue graphiquement, nous trouvons la courbe lentement décroissante de la fig (a) au voisinage de transition, après un développement limite $4NPU + NK_BTLn \frac{1+P}{1-P} = 0$ ce qui donne :

$$4NPU + 2NK_BTP = 0$$

À la température de transition $P=1 \Rightarrow T_c = -2U/K_B$; pour qu'une transition ait lieu, l'interaction effective U doit être négative (U<0)

Le paramètre d'ordre à courte distance :

r: une mesure que l'ordre local autour d'un atomes, est une mesure de la fraction du nombre moyen q de la liaison AB entre plus proches voisins.

Quand un alliage AB est complètement désordonnée, il y a en moyen quatre liaison AB autour de chaque atomes A. Le total possible est huit : $r = \frac{1}{4}(q - 4)$

- $r = 1 \implies$ ordre parfait.
- $r = 0 \Longrightarrow$ desordre total.

Chapitre V

V.1.Définitions :

Une phase est un domaine du matériau dont les propriétés physiques et chimiques sont uniformes. Cette région ou cet ensemble de régions sont caractérisés par une structure et par un arrangement atomique identique.

Constituants : Les éléments constitutifs de l'alliage sont appelés constituants de l'alliage.

V.2.Diagramme de phases d'un corps pur :

Un corps pur peut être présent sous plusieurs formes solides liquides ou gazeuses, selon la pression et la température. Généralement, à l'équilibre, le corps pur n'existe que sous une seule forme pour une pression et une température données, mise à part à son point triple (coexistence des trois phases) et à la pression et haute température). Comme ici la notion de phase est identique à celle d'état, on parle parfois de diagramme de changement d'état.



Le point de fusion augmente très peu avec la pression. Dans ce cas, on observe un abaissement du point de fusion lorsqu'on élevé la pression

V.2.1.Diagrammes d'équilibre binaires

Les diagrammes de phases binaires sont les diagrammes les plus simples a établir. Les courbes du diagramme de phases déterminent (1) les limites de domaines dans lesquels peuvent exister des phases, (2) la composition et (3) les proportions de ces différentes phases.

V.2.2.Degrés de liberté d'un système binaire.

La règle des phases nous donne la variance du système ; permet de déterminer le nombre de phases ϕ présentes dans un système en équilibre:

$V = C+1-\phi$

C : représente le nombre de constituants du système et **\$\$**: Nombre de phases.

Cette relation est réduite pour les alliages binaires où seule la température influe sur le système (pression fixe) $V = 3 - \phi$ (C=2)

V.2.2.Diagramme de phase avec miscibilité totale :

C'est par exemple le cas du laiton, un alliage de cuivre (temperature de fusion = 1084° C) et de zinc (temperature de fusion = 420° C) ou le cas d'un alliage cuivre (temperature de fusion = 1084° C) et du nickel (temperature de fusion = 1453° C). Ils sont alors dits totalement miscibles.

Dans le cas de l'alliage Cu-Ni, nous obtenons la courbe de refroidissement du cuivre avec un palier a 1084°C et la courbe de refroidissement du nickel avec un palier a 1453°C. Entre ces deux extrêmes, les alliages a différentes concentrations présentent un intervalle de solidification non isotherme. De 0% de nickel a 100% de nickel, les points d'inflexion supérieurs qui correspondent au début de la solidification forment une courbe appelée liquidus, les points d'inflexion inferieurs qui correspondent a la solidification totale forment une courbe appelée solidus.



FIG(V-2) : Diagramme de phase cuivre-nickel avec pourcentage massique du nickel dans le cuivre

V.2.3.Détermination de la composition des phases :

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.

A la figure 8.15, on a repris le diagramme en fuseau pour le système Ni—Cu qui est miscible en toute proportion. A l'encart (b) de la figure 8.15, qui donne a une échelle plus grande une portion du diagramme en fuseau, on montre comment on détermine les quantités relatives des phases en équilibre en appliquant la règle dite des segments inverses a T' et a X. En notant que $f_{\alpha} + f_1 = 1$, on démontre aisément au départ de l'équation (1) que les fractions des phases α et l sont données respectivement par:

 $X_e^{\alpha} f\alpha + X_e l f_l = X (8.4)$

$$f_{\alpha} = \frac{b}{a+b}$$
 $f_{l} = \frac{a}{a+b}$ (1)



FIG (V.3) : Détermination de la quantité relative des phases par la règle de segments inverses:(a) diagramme d'équilibre Ni—Cu. En (b), un agrandissement montre le principe de la règle des segments inverses.

V.3.Diagramme de phase avec miscibilité partielle à l'état solide :

V.3.1. Diagramme Eutectique

Dans ce type de diagramme existe un point invariant dont la temperature est inferieure a la temperature de fusion des deux constituants. Un des intérêts de ces alliages eutectiques et de pouvoir être utilise en brasure. L'exemple présente ici est l'alliage binaire Pb-Sn. Les températures de fusion de l'argent et du cuivre purs sont respectivement de 327.502° C et de 231.9° C. A 183° C, la solubilité du Pb dans Sn est de 19% en masse et la solubilité de Sn dans Pb est de (100-97.5)=2.5% en masse. Pour les alliages compris entre ces deux intervalles, l'ensemble des courbes de refroidissement présente un palier isotherme dont la longueur maximale se situe au point eutectique (figure 4) : point eutectique E situe a X =61,9% et T=183^{\circ}C, Au niveau du point E ou point eutectique, l'équilibre s'établit entre trois phases : une phase liquide d'une part, et deux phases solides d'autre part. A ce point, un liquide se transforme simultanément en deux phases solides :

 $\text{LE} \Leftrightarrow \alpha + s$



FIG. (V.4): Construction d'un diagramme de phases avec point eutectique alliage Sn-Pb

Les alliages situe a gauche du point eutectique s'appelle des alliages hypo-eutectiques et ceux situes a la droite des alliages hyper-eutectiques. Cette appellation est purement conventionnelle et dépend évidemment de l'orientation du diagramme de phase.

La solubilité du Sn dans Pb, maximale à 183° C, diminue rapidement avec la baisse de la température. Cette transformation a l'état solide d'une phase a en deux phases α + eutectique se forme par précipitation d'une deuxième phase β avec la baisse de la température. La ligne séparant ces deux zones du diagramme s'appelle le solvus

V.3.2.Diagramme péritectique :



FIG. (V.5): Diagramme d'équilibre de phases péritectique de l'alliage Argent-Cuivre.

A la température T + ε légèrement supérieure à la température T (1185°C), deux phases sont en présence : solution solide P₂ et le liquide P₁ . La proportion du liquide étant $\frac{P_1 P}{P_1 P_2}$ Dans une transformation péritectique, une phase liquide et une phase solide se transforment en une seule phase solide de composition définie. Le point péritectique (point P₁) (figure 5) est invariant, à température fixe avec un équilibre entre les trois phases.

$$\alpha + L \leftrightarrow \beta$$

La partie supérieure du diagramme de phases de l'alliage argent platine (figure 5) illustre l'aspect typique d'une transformation du type péritectique. Le point péritectique se situe à 1185°C pour une composition de 55% de platine et 45% d'argent.

A cette composition, juste au-dessus de 1185°C coexistent deux phases, une phase β solide de composition C_{β} = 86% Pt et une phase liquide de composition C₁ = 32% Pt. À 1185°C, ces deux phases se transforment brutalement en une seule phase solide α de composition C_{α} = 55% Pt.

V.3.3.Diagramme avec point Eutectoïde

Le mécanisme de la transformation eutectoïde est tres ressemblant a la transformation eutectique, mais au cours de cette transformation, c'est une phase solide qui se transforme simultanément en deux nouvelles phases solides (Le diagramme de phases Fer-Carbone est présente en annexe).

 $y \leftrightarrow \alpha + \beta$

V.3.4.Diagramme avec point Peritecoïde

Le mécanisme de la transformation peritectoide est très ressemblant a la transformation peritectique, mais au cours de cette transformation solide, ce sont deux phases solides qui se transforment simultanément en une nouvelle phase solide.

 $\alpha + \beta \leftrightarrow y$

Chapitre VI

VI-1/Diffusion :

VI-1-1/ Mécanisme de déplacement des atomes:

Ce sont des phénomènes de migration des atomes ou des molécules dans les matériaux solides ou liquides, qui déterminent la cinétique d'un grand nombre de transformations de phases.

-La diffusion dans les solutions solides d'insertion met en jeu des atomes de petit diamètre qui viennent occuper un certain nombre de sites interstitiels du réseau cristallin.

-La diffusion dans les solutions solides de substitution est beaucoup moins rapide car ce mécanisme de diffusion met en jeu les lacunes présentes dans le réseau cristallin.

Le phénomène de diffusion implique donc le passage d'une barrière d'énergie potentielle. Ce processus qui est activé par une élévation de température et par une faible énergie de liaison. La diffusion des atomes ou des petites molécules en solution de substitution est caractérisée par la fréquence de sauts F d'une position d'équilibre du réseau cristallin. La fréquence v dépend de la jonction de deux événements:

- La proximité d'une lacune adjacente a l'atome ou la molécule qui se déplace

La disponibilité d'une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel entre le site occupe et la lacune.

$$\mathbf{F} = \mathbf{c}^{\text{ste}} = X_l \cdot P_E$$

 X_l : la fraction molaire en lacunes.

P_E : La probabilité que l'énergie soit suffisante pour permettre au déplacement de s'opérer.

$$X_l = n/N = \exp(-E_v/K_BT) = \exp(-\Delta G/RT)$$

 ΔG : L'enthalpie libre

 $\Delta H_{\rm f}$: l'enthalpie de formation des lacunes

$$P_E = B \exp(-\Delta G_t / RT)$$
 avec $\Delta G_T = \Delta H_t - T\Delta S_{t'}$

 $\Rightarrow P_{\rm E} = B \exp\left(-\frac{\Delta H_{\rm t}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{t'}}{R}\right)$ $P_{\rm E} = C \exp\left(-\frac{\Delta H_{\rm t}}{RT}\right) \text{ avec } B \text{ et } C \text{ des constantes}$

 ΔH_t : L'enthalpie d'activation de migration de la lacune.

La fréquence F:

$$F(T) = F_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_t + \Delta H_f}{RT}\right)$$

VI-1-2/ Coefficient de diffusion :

La première loi de Fick qui s'exprime par :

$$J = -D\left(\frac{dC}{dx}\right)$$

J: Le nombre d'atomes ou molécules traversant par unité de temps J $[m^{-2}s^{-1}]$.

D : Le coefficient de diffusion, représente une mesure de la mobilité des atomes, il est directement proportionnel a la fréquence de saut v(T) :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Q: L'énergie d'activation (l'enthalpie) de la diffusion, dans le cas de la diffusion substitutionnelle par mécanisme lacunaire. $Q = \Delta H_t + \Delta H_f$.

Dans le cas d'un mécanisme interstitiel $Q = \Delta H_t$.

Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle à travers une section unitaire perpendiculaire a l'axe x, la variation du flux dJ/dx s'exprime par:

$$\frac{dJ}{dx} = \frac{d}{dx} \left(-D \frac{dC}{dx} \right)$$

L'accroissement dans le temps de la concentration c dans un petit élément de volume d'épaisseur dx est égal a la diminution du flux à travers cet élément de volume:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{dJ}{dx}$$

 $\Rightarrow \frac{dC}{dt} = \mathcal{D}\left(\frac{d^2C}{dx^2}\right)$

À l'équilibre on a:

$$\frac{dC}{dx} = 0 \text{ et } \frac{dJ}{dx} = -D \left(\frac{d^2C}{dx^2}\right) = 0$$

VI-2/ Transformation de phase:

Pour qu'une transformation de phases puisse s'effectuer, il est nécessaire que l'enthalpie libre du système diminue lors de la transformation ($\Delta G < 0$). La transformation d'une phase dans une autre se fait en général par un mécanisme de germination et de croissance.

Il existe deux types de transformation de phases :

VI-2-1/Transformations avec diffusion : elles mettent en jeu le mouvement lents des atomes (ou lacunes) sur les longues distances.

VI-2-1-1/ Germination d'une phase nouvelle:

La germination d'une phase nouvelle résulte des fluctuations atomiques ou moléculaires qui se produisent dans la phase en transformation et il apparait ainsi au hasard des ilots nanoscopiques (nanoparticules) instables dont certains ont la structure de la phase en formation.

On distingue deux types de germinations :

VI-2-1-1/ La germination homogène : la formation de manière aléatoire, d'ilots transformes dans le matériau fondu a partir d'un ensemble homogène d'atomes, Cette germination se produit pendant toute la durée de la transformation et les grains observés sont alors de taille variable.

VI-2-1-1-a/ Condition d'apparition et de stabilité des germes :

L'apparition au sein de la phase liquide d'un germe de volume V et de surface externe S' s'accompagne d'une variation d'enthalpie libre ΔG_g dans laquelle l'on distingue deux composants :

$$\Delta G_g = \Delta G_v + \Delta G_s$$

 ΔG_{ν} : L'enthalpie libre volumique, ce terme est donc proportionnel au volume V.

 ΔG_s : L'enthalpie libre de formation Le terme qui résulte de la formation de l'interface entre la phase liquide et la nouvelle phase (cristal), ΔG_s varie en fonction de la surface S' du germe:

$$\Delta G_{\nu} = V \Delta g_{\nu} \qquad \text{et} \quad \Delta G_s = S' \gamma$$

 Δg_{ν} : l'enthalpie libre de formation de la nouvelle phase par unité de volume.

γ: l'énergie spécifique interfaciale

Pendant la les premiers stades de germination, les germes sont de petite taille et l'enthalpie libre de formation du germe est positive parce que le rapport surface sur volume est élevé. ΔG_s est alors plus grand que ΔG_{ν} en valeurs absolues. Ce n'est que lorsque le germe dépasse la taille critique r_0 (c'est-a-dire la taille à laquelle la première dérivée de l'enthalpie libre de la germination par rapport au rayon du germe est nulle) que la croissance du germe s'accompagne d'une diminution progressive de son enthalpie libre de formation et que la transformation se déroule spontanément avec diminution de l'enthalpie libre.



FIG (VI-1): Variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe sphérique ΔG_g en fonction du rayon *r* à un ΔT donne (T < Tm).

VI-2-1-1-b/ Variation de l'enthalpie libre volumique avec la température :

$$\Delta g_{\rm v} = \Delta h_{\rm v} - T \Delta S_{\rm v}$$

 Δh_v et ΔS_v sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de formation de la nouvelle phase par unité de volume. À la température de fusion thermodynamique T_m , l'enthalpie libre de formation $(\Delta G_v \text{ ou } \Delta g_v)$ est nulle :

 $\Delta g_{v} = \Delta h_{v} - T\Delta S_{v} = 0 \Rightarrow \Delta S_{v} = \frac{\Delta h_{v}}{T_{m}}$

Dans le cas d'une cristallisation, il faut que le système se trouve a une température T < Tm et on parle dans ce cas d'une transformation qui ne démarre que lorsque le système atteint un certain degré de surfusion

 $\Delta T = Tm - T.$

 $\Delta G_s > 0 \Rightarrow \Delta G_v$, ou $\Delta g_v > 0$ si ΔT î



$$\Delta g_{\nu} = \Delta s_{\nu} \Delta T = \Delta h_{\nu} \left(\frac{T_m - T}{T_m} \right) = = \Delta h_{\nu} \left(\frac{\Delta T}{T_m} \right)$$

On suppose que les germes apparaissent sous forme de particules sphériques de rayon r, la composante volumique à l'enthalpie libre de formation du germe :

$$\Delta G_v = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_v$$

La variation d'enthalpie libre engendrée par la création de l'interface (les particules solides récupèrent une partie de l'énergie superficielle proportionnelle à l'enthalpie superficielle γ) s'ecrit:

$$\Delta G_{\rm s} = 4\pi r^2 \gamma$$

Pour un germe sphérique, l'enthalpie libre de formation a la température *T* est donc égale a:

$$\Delta G_g = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \gamma$$

Pour les petites valeurs de $r \Rightarrow \Delta G_s$ es dominant et $\Delta G_g > 0$

Si $r \gg \Delta G_v$ es dominant et $\Delta G_g < 0$

On atteint un rayon critique r_0 pour que l'enthalpie libre de la formation du germe commence à décroitre avec son rayon r et qu'une phase stable se forme. On peut déterminer la valeur du maximum de la courbe de variation de ΔGg en fonction du rayon r.

$$\frac{d(\Delta G_g)}{dr} = -4\pi r^2 \Delta g_v + 8\pi r \gamma$$

 ΔG_g Représente le maximum lorsque la dérivée est nulle pour r=r₀

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta \mathrm{G}_{\mathrm{g}})}{\mathrm{d}r}\Big|_{r=r_0} \Rightarrow r_0 = \frac{2\gamma}{\Delta g_v}$$

Le rayon critique dépend de la température par le terme ΔG_v , pour T< T_{sol}

$$T = T_{sol} : h_{s} - T_{sol} \cdot S_{s} = h_{L} - T_{sol} \cdot S_{L}$$
$$\Delta g_{v} = h_{s} - T_{m} \cdot S_{s} - (h_{L} - T_{m} \cdot S_{L}) = H_{s} - H_{L} - T_{m} (S_{s} - S_{L})$$
$$\Rightarrow \Delta g_{v} = \Delta h_{v} - T_{m} \Delta S_{V}$$

À la température d'équilibre thermodynamique T = T_m :on a : $\Delta g_v = 0$ et $\Delta S_V = \frac{\Delta h_v}{T_m}$

À la température T on aura :

 $\Delta g_{v} = \Delta h_{v} - T \Delta S_{v} = \Delta h_{v} - T \frac{\Delta h_{v}}{T_{m}} = =$

$$\Rightarrow \Delta g_{\nu} = \frac{\Delta h_{\nu} \Delta T}{T_m}$$

 ΔT : Le degré de surfusion.

$$\Delta G_g = -\frac{4}{3} \pi r \Delta h_v \frac{3\Delta T}{T_m} + 4\pi r^2 \gamma$$
$$\Rightarrow \Delta G'_g = \frac{16 \pi \gamma^3 T_m^2}{3\Delta h_v^2 (\Delta T)^2} = \frac{cste}{(\Delta T)^2}$$
$$\text{Et } r_0 = \frac{2\gamma T_m}{\Delta h_v \Delta T} = \frac{cste}{(\Delta T)}$$

Pour T = Tm, la barrière de potentiel $\Delta G'_g$ et le rayon critique r_0 du germe deviennent infinis, la transformation ne peut se produire à $T = T_m$. Une transformation de phases comme la cristallisation ne peut s'amorcer à la température de fusion T_m .

Pour que l'amorçage de la transformation puisse se produire, il faut que le système se trouve a T $< T_m$. L'amorçage de la transformation se produira d'autant plus facilement que le degré de surfusion $\Delta T = Tm - T$ sera élevé, car a mesure que ΔT augmente, le rayon critique r_0 diminue et la barrière thermodynamique est abaissée.

On peut donc dire qu'à chaque température il existe a l'équilibre un nombre déterminé n de germes de rayon r par unité de volume:

$$n_g = C \exp\left(-\frac{\Delta G_g}{RT}\right)$$

 n_g : un nombre de germes de rayon r.

C:
$$c^{ste}$$

Le nombre de germes atteignant la taille critique augmente fortement avec le degré de surfusion $(\Delta T = T_m - T) \Rightarrow$ une fonction constante de des ces germes va croitre et se transformer en grains de la nouvelle phase e de nouveaux germes de taille critique apparaitront à la parie non transformée. La vitesse de germination I qui représente le nombre de germes stables formés par unité de volume e unité de temps $[m^{-3}s^{-1}] \Rightarrow$ I augmente avec de degré de surfusion.

$$\mathbf{I} = \mathbf{C} \exp\left(-\frac{\Delta G'_g + \Delta G_t}{RT}\right)$$

 $\Delta G'_g$: La 1^{ère} dérivée.

 $\Delta G'_{g} = 0$ si $\Delta T = 0$ et $\Delta G'_{g}$ augmente si ΔT s'élargit.

VI-2-1-1-2-Germination hétérogène :

Le démarrage de la transformation de phase se fait à la surface de la particule étrangère.

L'intérêt de la germination hétérogène est que l'on supprime un défaut en créant le germe, diminuant d'autant la création nette d'énergie d'interface e donc le volume du germe critique. Plus l'énergie du défaut est importante (joint de grains de forte désorientation, interfaces incohérentes entre deux phases déjà existantes, surfaces libre....), plus la germination est favorisée au voisinage de ce défaut. En pratique, presque toutes les transformations de phases se font avec germination hétérogène.

VI-2-1-1-2-a-Germination sur un join de grains

Si on note θ l'angle de mouillage de la particule de le joint de grains, et r son rayon de courbure (en supposant une géométrie de double calotte sphérique), si $\gamma_{\alpha\alpha}$ est l'énergie du joint et $\gamma_{\alpha\beta}$ et celle de l'interface entre les deux phases α et β , alors l'enthalpie libre de création du germe en germination hétérogène se déduit en utilusant les relations suivantes :



FIG (VI-3) : Germination hétérogène. (a) schéma e (b) diminuion de la barrière énergétique à la germination, bien que le rayon critique reste inchangé.

 $\gamma_{\alpha\beta}$: L'energie de l'inerface α / β .

 $\gamma_{défaut}$: L'énergie du joint de grains α

 θ : Angle de mouillage de β sur le joint

$$r_0 = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{\Delta G_v}$$
 (inchangé), $\Delta G_0^{h\acute{e}t} = \Delta G_0^{hom}.S(\theta)$

Et en volume de germe critique :

$$V_0^{h\acute{e}t} = V_0^{hom}.S(\theta)$$

Où
$$\theta = \arccos\left(\frac{2\gamma_{\alpha\alpha}}{2\gamma_{\alpha\beta}}\right)$$
 et $S(\theta) = \frac{1}{2} (1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta)$

VI-2-1-1-2-b/ Croissance à l'échelle atomique :

Apres formation d'un germe stable, la croissance de la nouvelle phase se fait par adjonction d'atomes ou de molécules a l'interface qui délimité 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, mais il y a également un flux d'atomes ou de molécules en sens inverse.

Le mécanisme de croissance varie en fonction de la structure de l'interface. La vitesse de croissance est en grande partie fonction de la probabilité qu'ont les atomes ou les molécules de venir se fixer (s'absorber) sur l'interface de la phase en développement. Un atome ou une molécule se fixe sur une interface, s'il y trouve un certain nombre de sites capables de le lier préférentiellement.

Une interface très accidentée La structure cristalline des substances qui ont une faible entropie de fusion ($\Delta S_m/R \approx 1$) comme les métaux ou certaines substances organiques La croissance cristalline de ces substances est extrêmement rapide et sa vitesse v obéit a une équation du type :

$$\mathbf{v} = \mathbf{K}_1 \Delta \mathbf{T}$$

K1 : fonction de processus de germination

VI-2-1-1-2-c/ Croissance à l'échelle de la microstructure :

Produisent des grains de microstructure variée, dont les dimensions varient, en général, d'une fraction de µm au mm.

VI-2-1-1-2-d/ Cinétique des transformations de phases - Théorie d'Avrami :

La cinétique de transformation de phases (liquide-solide et solide-solide) qui procède par un mécanisme de germination-croissance obéit généralement a une loi de transformation proposée par Avrami. Les équations d'Avrami permettant de calculer le degré d'avancement de la transformation de phases en fonction du temps. Le développement d'une nouvelle phase β au sein d'une phase α préexistante est imagine de la manière suivante :

Les germes qui constituent un élément de la phase β , apparaissent au sein de la phase mère α .

Dans la deuxième étape, les germes croissent aux dépens de la phase α et contribuent a l'avancement de la transformation

La croissance de la phase nouvelle ne procède pas nécessairement à la même vitesse dans toutes les directions de l'espace. Dans les cas les plus simples on peut imaginer une croissance uniforme (croissance sphérolithique) suivant trois directions de l'espace.

Un germe apparu au temps t = 0 aura atteint, au temps t > 0, un volume égal a:

$$V = \frac{4}{3}\pi v^3 t^3$$

v: Vitesse de croissance.

Un grain β qui commence à se développer après un temps $t = \tau$ aura atteint, au temps $t > \tau$, un volume :

$$V' = \frac{4}{3}\pi v^3 (t-\tau)^3$$

La croissance de la phase nouvelle s'effectue librement durant les premiers temps de la transformation. Ce comportement se modifie a un certain taux de conversion, lorsque les phases en croissance entrent en contact les unes avec les autres. En tenant compte de cette caractéristique et en se basant sur les lois de germination et de croissance, on obtient une équation générale qui donne le taux de conversion (fraction volumique f) en fonction du temps de transformation

$$\mathbf{f} = 1 - \exp(-\mathbf{K} \mathbf{t}^n)$$

K: La constante globale de vitesse de la transformation dans laquelle figurent les différents facteurs intervenant dans les équations décrivant la germination et la croissance. Ainsi, dans le cas d'une croissance sphérolithique amorcée par une germination homogène sporadique de vitesse I, l'exposant n = 4, et on calcule que:

 $K = (\pi/3)Iv^3$

$1 \leq n \leq 4$

K est fonction des processus de germination et de croissance qui sont fortement dépendants de la température.

VI-2-1-1-2-f Décomposition spinodale :

C'est une transformation de phases qui se produit d'une manière continue sans création initiale d'une interface donc sans germination.

L'évolution progressive d'un sème à une phase α de composition initiale X_B (X_B: la composition de la phase initiale α) vers un système à deux phases (α_1 et α_2) qui son caractérisées par les compositions X'_B et X''_B (X'_B et X''_B: les compositions des phases finales α_1 et α_2 .

On remarque que l'interface entre les deux phases matérialisée par un grandirent de concentration se forme également progressivement.



FIG (VI-4) : Représentation schématique des variations locales de composition: (a) de la décomposition spinodale

VI-2-2/Transformations sans diffusion :

Elles mettent en jeu le déplacement brusque e de faible amplitude d'atomes (inférieur à la distance interatomique).

La vitesse de refroidissement est suffisament rapide, les phénomènes diffusionnels à l'origine de transformaions de phases ne peuvent pas se produire. Ce type det trasformation donne naissance à des composés hors équilibres.

VI-2-2-1/Transformation Martensitique

La ransformaion martensitique se produi en général lors de la grandes viesse de refroidissemn çàd : lorsque la phase crisalline initiale se ransforme lors d'un refroidissemen en une aure srucure crisalline (exemple : la ransformaion alloropique de fer γ en fer α).

Une modificaion imporane de la srucure peu inervenir à basse empéraure sans changemen de la composition des phases.





FIG (VI-5) : Exemple de Martensitique

S'accompagne d'une déformation élastique

- L'interface α'/γ est cohérente
- Pas de discontinuité à la surface.

Grande vitesse de transformation

- Grain traversé en ~10-7 s. L'interface atteint la vitesse du son
- Pas d'activation thermique en général.
- Pas de diffusion \rightarrow pas de changement de composition.

VI-2-2-1-a/Début de la transformation Martensitique:

La transformation Martensitique débute d'une manière soudaine à partir d'une certaine température Ms (Martensitique Start).

La Martensitique diminue quand la concentration de la composition augmente (Ms \Downarrow quand C \Uparrow), cette température correspond une enthalpie libre $\Delta G = \Delta H (T_m - M_s)/T_m$

 T_m : La température d'équilibre entre deux phases.





Le taux de la transformation Martensitique atteint n'est en fonction que de la température, une fois la température atteinte une certaine fraction de martensite se forme rapidement.

M_f: Martensitique finish

Si la vitesse de refroidissement est suffisante, alors la quantité de Martensite formée ne dépend que de la température atteinte. Si cette température es inférieure à M_f , le matériaux se transforme entièrement, si elle es comprise entre M_S et M_f alors une seule fraction volumique est transformée.



Référence :

- 1-Initiation à la physique du solide « J.CAZAUX », 3^e édition.
- 2-Physique des semiconducteurs et des composants électroniques. «Henri MATHIEU et Hervé

FANET », 6^e édition.

3- Physique de l'état solide. C. Kittel :

4Initiation a la physique du solide. Exercices commentés. -" J. Cazaux "

5-Défauts dans les cristaux. Claire Laulhé.

6-Metallurgie.Cours et exercices corrigés. Mr. BELAHOUEL Mohamed.

7-INTRODUCTION, STRUCTURE, DEFAUTS. A.-F. GOURGUES-LORENZON

8-Rappels atomistiques, structure des métaux, des alliages et des céramiques. A. RASKIN.

Université Médicale Virtuelle Francophone.

9-Diagrammes de Phases. P. MILLET

10-Traité des matériaux - Introduction à la science des matériaux. J P. Mercier, Gerald

Zambelli, Wilferd Kurz.

11-Transformations de phase à l'état solide: les "concepts".P. Maugis