

SCIENCES SUP

Aide-mémoire

IUT • Licence • Master • Écoles d'ingénieurs

AIDE-MÉMOIRE SCIENCE DES MATÉRIAUX

2^e édition

Michel Dupeux

DUNOD

AIDE-MÉMOIRE
SCIENCE
DES MATÉRIAUX

Consultez nos parutions sur dunod.com

Dunod Éditeur, édition de livres, Microsoft Press, ETISF, L'Esprit, L'Esprit éducation

Recherche GO Collections Index thématique

Mon compte

Accueil Contacts

Éditions
ETISF
Éditions
Microsoft Press

Sciences et Techniques Informatique Gestion et Management Sciences Humaines

Interviews

Réinventer les
B2 (urgence)
Gilles Verrier

Ramasse 2000
expose la nouvelle
formule 1
Thierry de Montbrun

toutes les interviews

Club Enseignants

Interviews

Événements

Découvrez le
Profession dirigeant

En librairie ce mois-ci

Développement personnel
et coaching : découvrez le
BREVETÉ 2005
www.dunod.com

les livres

Bacchus 2008
Enjeux,
stratégies et
pratiques dans
la filière
vitivinicole
Jean-Pierre
Coudret, Hervé
Hannin,
François
Chadefaud,
Ebenne
Montaigne

Python
Petit guide à
l'usage du
développeur
agile
Tarek Zaïdi

150 petites
expériences de
psychologie du
sport
pour mieux
comprendre les
champions... et
les autres
Yvan Paquet,
Pascal Legrain,
Elisabeth
Rosnet,
Stéphane
Rusinek

Profession
dirigeant
De la
conception du
changement à
l'action
Gérard Roth,
Michaël Kurlika

LES BIBLIOTHÈQUES DES MÉTIERS

Bibliothèque du DSI
Gestion industrielle
Maîtres de la ligne
et du vin
Marketing et
Communication
Directeur
d'établissement social
et médico-social
Toutes les
bibliothèques

LES NEWSLETTERS

Action sociale
Psychologie
Développement
personnel et Bien-être
Entreprise
Expertise comptable
Informatique et NTIC
Industrie
Toutes les newsletters

bibliothèques des métiers newsletters Microsoft Press L'Esprit éducation L'Esprit éducation

AIDE-MÉMOIRE SCIENCE DES MATÉRIAUX

Michel Dupeux

Professeur à l'université Joseph Fourier de Grenoble

2^e édition

DUNOD

Illustration de couverture :
Essai de décollement au poinçon d'une brasure d'assemblage
métal/céramique (cliché O. Kozlova)

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage. Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements	d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).
	

© Dunod, Paris, 2004, 2008
ISBN 978-2-10-053982-6

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Avant-propos

Science de l'Ingénieur par excellence, la Science des Matériaux est une discipline transversale qui va de l'économie géopolitique des ressources à la sociologie des goûts du consommateur, en passant par la physico-chimie du solide et les techniques de conception et de production. Avec au moins trois décennies de retard sur le monde anglo-saxon, elle commence enfin à être identifiée en France dans notre culture universitaire, technologique et industrielle, aux côtés des disciplines académiques traditionnelles figées par la classification d'Auguste Comte.

Les spécialistes des diverses branches de la Science des Matériaux resteront certainement frustrés par la lecture de cet aide-mémoire, où ils ne retrouveront pas tous les détails des connaissances qu'ils cultivent quotidiennement. Malgré la part importante réservée aux rappels et définitions des caractéristiques et propriétés des matériaux, beaucoup de notions ont dû être résumées et simplifiées, pour laisser la place aux informations à caractère pratique. La bibliographie abondante en fin d'ouvrage devrait permettre aux lecteurs qui le souhaitent d'approfondir leurs connaissances.

Nous nous sommes donc efforcés dans cet aide-mémoire de faire nôtre la phrase de Voltaire : « *Je ressemble aux petits ruisseaux, je suis clair parce que je ne suis pas profond* ».

Je souhaite également exprimer ici ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont encouragé et documenté pour la préparation de cet aide-mémoire; outre mes proches et de nombreux collègues, je pense aussi aux générations d'étudiants dont les interrogations parfois dérou-

tantes amènent toujours à se poser les « bonnes » questions, les plus élémentaires, et à en chercher les réponses sous la formulation la plus convaincante.

Michel DUPEUX

Table des matières

CHAPITRE 1 • GÉNÉRALITÉS : QU'EST-CE QU'UN MATÉRIAU ?	1
1.1 Définition	1
1.2 Propriétés	2

PARTIE 1 : COMPOSITION ET STRUCTURE

CHAPITRE 2 • COMPOSITION CHIMIQUE DES MATÉRIAUX	7
2.1 Classification des éléments chimiques	7
2.2 Liaisons chimiques	12
2.3 Classification des matériaux et des propriétés	13

CHAPITRE 3 • STRUCTURE DES MATÉRIAUX SOLIDES	17
3.1 Solides amorphes	17
3.2 Solides cristallins	21
3.3 Effets de la composition chimique	30
3.4 Défauts cristallins	32

3.5 Effets de la température	38
3.6 Principales techniques de caractérisation chimique et structurale	45

CHAPITRE 4 • ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE 59

4.1 Changements de structure dans un matériau	59
4.2 Diagrammes d'équilibre de phases	62

CHAPITRE 5 • CINÉTIQUE DES TRANSFORMATIONS DE PHASES 77

5.1 Thermodynamique des transformations de phases	77
5.2 Transformations diffusives	79
5.3 Transformations displacives	86
5.4 Applications : notions de base des traitements thermiques	88

PARTIE 2 : PROPRIÉTÉS

CHAPITRE 6 • PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES 93

6.1 Déformation élastique des solides	93
6.2 Déformation plastique des solides	96
6.3 Comportement mécanique quasi-statique	106
6.4 Ténacité et rupture	123
6.5 Comportement mécanique dynamique	128
6.6 Fractographie	131

CHAPITRE 7 • PROPRIÉTÉS PHYSIQUES 135

7.1 Masses volumiques	135
-----------------------	-----

7.2	Propriétés électriques	137
7.3	Propriétés magnétiques	142
7.4	Propriétés optiques	145
7.5	Propriétés thermiques	149

CHAPITRE 8 • DÉGRADATION : VIEILLISSEMENT, CORROSION, USURE 155

8.1	Vieillissement	155
8.2	Corrosion	159
8.3	Frottement et usure	169

CHAPITRE 9 • IMPACT ENVIRONNEMENTAL, IMPACT SANITAIRE, RECYCLABILITÉ 171

9.1	Coût en énergie	171
9.2	Risques sanitaires, toxicité	173
9.3	Recyclage	181

PARTIE 3 : PRINCIPAUX MATÉRIAUX USUELS

CHAPITRE 10 • MÉTAUX ET ALLIAGES 187

10.1	Désignation normalisée des métaux et alliages	187
10.2	Fer et alliages ferreux	208
10.3	Aluminium et alliages d'aluminium	227
10.4	Cuivre et alliages cuivreux	232
10.5	Zinc et alliages de zinc	236
10.6	Magnésium et alliages de magnésium	238

10.7 Titane et alliages de titane	239
10.8 Nickel et alliages de nickel	241
10.9 Méthodes de mise en œuvre des métaux et alliages	243
10.10 Guide d'identification des métaux et alliages	244
CHAPITRE 11 • MATÉRIAUX ORGANIQUES	249
11.1 Généralités	249
11.2 Principaux polymères thermoplastiques	259
11.3 Principaux polymères thermodurcissables	264
11.4 Principaux élastomères	264
11.5 Méthodes de mise en œuvre des matériaux organiques	268
11.6 Guide d'identification des polymères	269
CHAPITRE 12 • MATÉRIAUX MINÉRAUX	275
12.1 Généralités	275
12.2 Verres minéraux	281
12.3 Céramiques traditionnelles	284
12.4 Céramiques techniques et cermets	286
12.5 Autres matériaux minéraux	288
CHAPITRE 13 • MATÉRIAUX COMPOSITES, MULTIMATÉRIAUX, REVÊTEMENTS ET TRAITEMENTS DE SURFACE, NANOMATÉRIAUX	291
13.1 Généralités	291
13.2 Matériaux composites	292
13.3 Multimatériaux	310

13.4 Traitements de surface et revêtements	311
13.5 Matériaux cellulaires	317
13.6 Nanomatériaux	319
CHAPITRE 14 • SÉLECTION DES MATÉRIAUX	325
14.1 Propriétés d'usage	326
14.2 Adéquation matériau-fonction	326
14.3 Adéquation matériau-procédé	330
14.4 Sélection multicritères	334
ANNEXES	339
BIBLIOGRAPHIE	343
INDEX GÉNÉRAL	349
INDEX DES MATÉRIAUX	363

Chapitre 1

Généralités : qu'est-ce qu'un matériau ?

Les objets qui nous entourent, que nous manipulons quotidiennement, sont tous constitués d'une matière choisie pour sa bonne adaptation à la fonction de l'objet en question et au procédé utilisé pour conférer à l'objet la forme souhaitée. La notion de **matériau** est donc rigoureusement indissociable de l'intérêt que peut présenter la substance en question pour l'obtention d'un objet fini (figure 1.1).

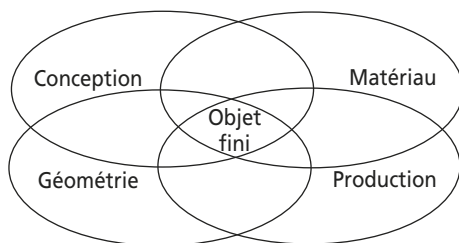


Figure 1.1 Interactions présidant à la réalisation d'un objet fini.

1.1 DÉFINITION

De manière symbolique et résumée, un **matériau** est une **matière** dont on fait un **matériel**.

De manière plus précise et plus complète :

un matériau est la forme marchande d'une matière première choisie en raison de propriétés d'usage spécifiques et mise en œuvre par des techniques appropriées pour l'obtention d'un objet de géométrie donnée à fonction préméditée.

1.2 PROPRIÉTÉS

Les propriétés d'usage des matériaux ont essentiellement deux origines :

- leur **composition chimique** (*nature* des espèces atomiques qui les constituent);
- leur **microstructure** (*organisation* des atomes constitutifs).

La caractéristique la plus évidente de la matière non vivante qui nous entoure est son **état physique** : solide, liquide ou gazeux. Ces différents états physiques proviennent essentiellement des effets de la **température** sur la microstructure, perceptibles à travers les variations de la **viscosité** de la matière, c'est-à-dire sa résistance à l'écoulement (figure 1.2).

La **température** de la matière mesure essentiellement le degré d'agitation et de désordre (ou **entropie**) des atomes qui la constituent. Lorsqu'elle s'élève, les atomes vibrent autour de leur position moyenne à la fréquence de Debye ν_D (cf. Annexe), occupant ainsi un espace plus important (d'où la dilatation thermique) et se déplaçant plus facilement (d'où la diffusion et la mobilité atomique). Ce n'est qu'au zéro absolu de l'échelle Kelvin qu'ils seraient rigoureusement immobiles.

- À température élevée, la matière est à l'**état gazeux**, état caractérisé par une **distance importante** entre atomes ou molécules disposés alors en **désordre**. Un gaz est donc compressible et très fluide. Sa viscosité est de l'ordre de 10^{-5} poiseuilles (PI) ou $\text{Pa} \cdot \text{s}$ (cf. Annexe « Constantes physiques et unités de mesure »).
- À température plus basse, les forces d'attraction interatomiques ou intermoléculaires deviennent non négligeables devant l'agitation thermique et peuvent provoquer le passage à l'**état liquide**. Les atomes ou molécules sont alors en **désordre**, mais à **courte distance**. Un

liquide est donc fluide et peu compressible. Sa viscosité est de l'ordre de 10^{-3} ou -4 Pl.

- À température encore plus basse, les forces d'attraction inter-atomiques devenant encore plus prépondérantes, la matière peut passer à l'**état solide cristallisé**, augmentant ainsi en général sa compacité. Les atomes sont alors **ordonnés** et à **courte distance**. Un solide cristallin est donc très peu fluide et très peu compressible. Sa viscosité est de l'ordre de 10^{17} Pl.
- Si l'abaissement de température s'effectue rapidement par rapport à la mobilité atomique, les atomes n'ont pas la possibilité de s'ordonner avant que l'arrêt de la diffusion ne les immobilise. Le liquide se fige alors en **solide amorphe ou vitreux**, les atomes y sont en **désordre** à **courte distance**. La viscosité d'un solide vitreux varie continûment avec la température depuis celle d'un liquide jusqu'à celle d'un solide, la limite liquide/solide s'établissant à une viscosité d'environ 10^{15} Pl.

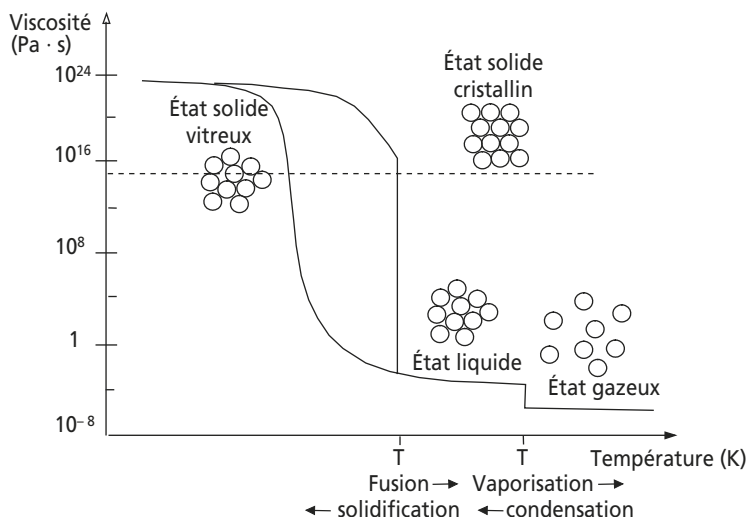


Figure 1.2 Changements d'état de la matière en fonction de la température.

La **pression** joue également un rôle dans les changements d'état de la matière (figure 1.3) : une augmentation de pression tend à élever les températures de changement d'état, car son action stabilise les états condensés (solide, liquide), par rapport à l'état dispersé (gazeux). Cet effet est perceptible sur la plupart des matériaux (à l'exception notable de la glace, forme solide de l'eau).

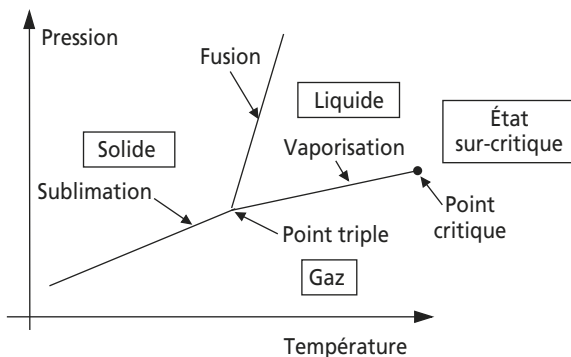


Figure 1.3 Variation des états physiques en fonction de la pression et de la température.

Les matériaux étant destinés à la réalisation d'objets capables de résister aux manipulations et au moins aux sollicitations de leur propre poids, la suite de cet ouvrage est essentiellement consacrée aux matériaux solides, amorphes ou cristallins. Nous étudierons notamment comment ces matériaux se comportent lorsque les pièces qu'ils constituent sont sollicitées en service (figure 1.4).

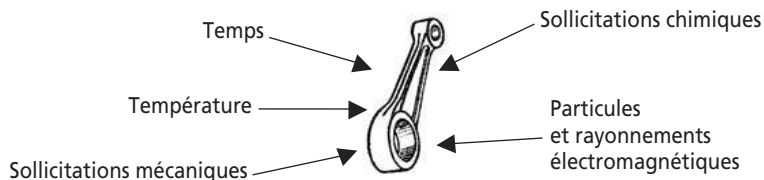


Figure 1.4 Types de sollicitations subies par un matériau en service.

PARTIE 1

COMPOSITION ET STRUCTURE

Chapitre 2

Composition chimique des matériaux

2.1 CLASSIFICATION DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES

Les atomes des éléments chimiques diffèrent par leur structure à l'échelle subatomique, c'est-à-dire le nombre et la nature des particules élémentaires qui les constituent :

- noyau : protons et éventuellement neutrons ;
- cortège électronique gravitant autour du noyau : électrons en nombre égal aux protons dans un atome à l'équilibre.

Les protons sont chargés positivement et les électrons négativement, de charges élémentaires égales en valeurs absolues, de sorte que

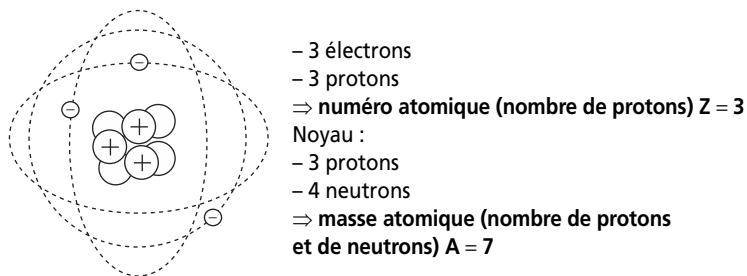


Figure 2.1 Exemple de l'atome de lithium.

l'atome est électriquement neutre à l'état d'équilibre (figure 2.1). La masse de l'électron est négligeable devant celle du proton ou du neutron (tableau 2.1).

Les orbites des électrons occupent dans un atome des couches successives, correspondant à des niveaux d'énergie discrets, qui deviennent des **bandes** dans les solides regroupant plusieurs atomes. Ces niveaux ne peuvent contenir qu'un nombre limité d'électrons : deux pour le premier, huit pour les niveaux suivants (du moins lorsqu'ils se trouvent en position externe), et ils sont séparés par des **bandes interdites**. On appelle **énergie de Fermi** de l'atome considéré la limite supérieure du remplissage des états d'énergie électroniques à l'équilibre thermodynamique et au zéro absolu.

Tableau 2.1 MASSES ET CHARGES
ÉLECTRIQUES DES PARTICULES ÉLÉMENTAIRES.

Particule	Masse (au repos)	Charge électrique
Électron	$9,110 \cdot 10^{-31}$ kg	$- 1,602 \cdot 10^{-19}$ C
Proton	$1,673 \cdot 10^{-27}$ kg	$+ 1,602 \cdot 10^{-19}$ C
Neutron	$1,675 \cdot 10^{-27}$ kg	0

Tableau de classification périodique des éléments chimiques ou tableau de Mendéléïev. (Tableaux 2.2 et 2.3). Les lignes ou périodes sont les niveaux successifs des couches électroniques. Les colonnes ou groupes sont le nombre d'électrons dans la couche externe.

À partir du deuxième élément de la quatrième période (calcium), les couches électroniques internes peuvent recevoir plus de huit électrons ; des éléments supplémentaires s'intercalent donc avant le passage au groupe suivant.

Les propriétés chimiques d'un élément proviennent essentiellement de ses électrons, et en particulier de ceux de la couche externe, appelés **électrons de valence** ; ces propriétés sont donc liées au groupe (colonne du tableau de classification périodique) auquel il appartient.

Tableau 2.2 PRINCIPE DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES.

	Groupe I	Groupe II	Groupe III	Groupe IV	Groupe V	Groupe VI	Groupe VII	Groupe VIII
1 ^{re} Période (bande K)	$Z = 1 \quad A = 1$  Hydrogène H							$Z = 2 \quad A = 4$  Hélium He
2 ^e Période (bandes K et L)	$Z = 3 \quad A = 7$  Lithium Li	$Z = 4 \quad A = 9$  Béryllium Be	$Z = 5 \quad A = 11$  Bore B	$Z = 6 \quad A = 12$  Carbone C	$Z = 7 \quad A = 14$  Azote N	$Z = 8 \quad A = 16$  Oxygène O	$Z = 9 \quad A = 19$  Fluor F	$Z = 10 \quad A = 20$  Néon Ne
3 ^e Période (bandes K, L et M)	$Z = 11 \quad A = 23$  Sodium Na	$Z = 12 \quad A = 24$  Magnésium Mg	$Z = 13 \quad A = 27$  Aluminium Al	$Z = 14 \quad A = 28$  Silicium Si	$Z = 15 \quad A = 31$  Phosphore P	$Z = 16 \quad A = 32$  Soufre S	$Z = 17 \quad A = 35$  Chlore Cl	$Z = 18 \quad A = 40$  Argon Ar
4 ^e Période (bandes K, L, M et N)	$Z = 19 \quad A = 39$  Potassium K	$Z = 20 \quad A = 40$  Calcium Ca	...					
5 ^e Période...	:							

Isotopes. Éléments possédant le même numéro atomique (donc les mêmes propriétés électroniques et chimiques), mais des masses atomiques différentes, en raison d'un nombre différent de neutrons. Dans la nature, certains éléments chimiques existent sous forme de mélanges d'isotopes; ceci entraîne des valeurs de masses atomiques moyennes non entières (tableau 2.3).

Propriétés des groupes. Les éléments du groupe VIII, appelés **gaz rares**, sont caractérisés par une couche externe complète; ceci leur confère une stabilité chimique exceptionnelle.

Les éléments du groupe I A (tableau 2.3) ne possèdent qu'un seul électron sur leurs couches externes : ils ont tendance à s'en défaire pour avoir une couche extérieure saturée et donner des ions positifs ou **cations**. Cette tendance s'étend aussi à tous les éléments de la partie gauche du tableau, appelés **métaux**, qui sont tous donneurs d'électrons. Les éléments du groupe VII A possèdent sept électrons sur leurs couches externes : ils ont tendance à la compléter en captant un électron disponible dans leur voisinage pour donner des ions négatifs ou **anions**. Cette tendance s'étend aussi à certains éléments de la partie droite du tableau, appelés **non-métaux**, tous accepteurs d'électrons. Certains éléments situés à la limite entre ces deux zones présentent des caractères mixtes, variables selon le champ électrique auquel ils sont soumis (ils sont semi-conducteurs). La figure 2.2 illustre ces différences de comportement par les structures de bandes de ces divers types d'atomes.

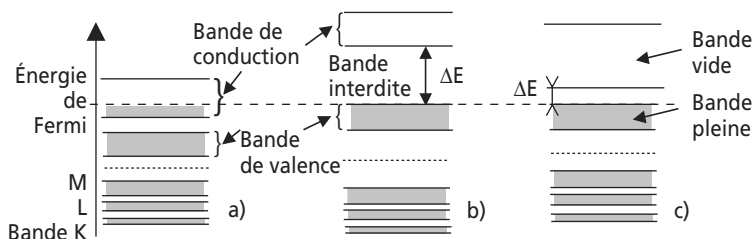


Figure 2.2 Schémas des structures de bandes.

a) d'un amas d'atomes de métal (la bande de conduction comporte des états disponibles); b) d'un amas d'atomes de non-métal (la bande interdite a une largeur ΔE importante); c) d'un amas d'atomes de semi-conducteur (la bande interdite a une largeur faible).

Les éléments en italiques n'existent pas à l'état naturel.

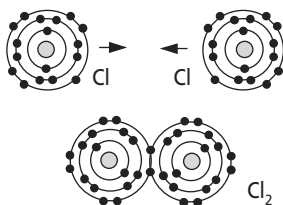
** 89 à 102
Actinides :

2.2 LIAISONS CHIMIQUES

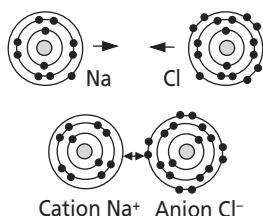
2.2.1 Liaisons fortes

Liaison covalente. Elle est assurée par la mise en commun de deux électrons pour compléter la couche externe de chaque atome.

Elle apparaît entre deux atomes de non-métaux (liaison assurée par des électrons de la bande de valence).



Exemple. La molécule de dichlore Cl_2 .



Liaison ionique. Elle est assurée par le transfert d'un électron d'un atome à l'autre.

Elle apparaît entre un atome d'un métal et un atome d'un non-métal.

Après leur liaison, les deux atomes deviennent des ions chargés électriquement.

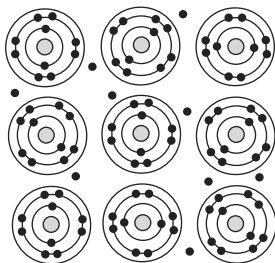
Exemple. Le chlorure de sodium NaCl .

Liaison métallique. Elle est assurée par la mise en commun d'électrons de la couche périphérique; le « gaz » constitué par ces électrons libres et délocalisés assure la cohésion de l'ensemble des cations restants.

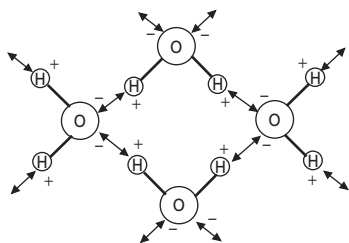
Elle apparaît entre les éléments d'un amas d'atomes métalliques (liaison assurée par les électrons de la bande de conduction).

Les électrons de la liaison métallique sont mobiles et disponibles pour assurer la circulation éventuelle d'un courant électrique.

Exemple. Cristal de sodium Na.



2.2.2 Liaisons faibles ou liaisons secondaires



Ce sont de simples attractions électrostatiques entre charges électriques de signes opposés.

Elles apparaissent entre les pôles + et - 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 H_2O dans la glace (cf. schéma ci-dessus).

2.3 CLASSIFICATION DES MATÉRIAUX ET DES PROPRIÉTÉS

2.3.1 Les grandes classes de matériaux

De nombreuses propriétés physico-chimiques et propriétés d'usage des matériaux sont étroitement liées à la nature des liaisons chimiques entre les atomes qui les constituent. C'est sur cette base qu'est établie la distinction entre les principales classes de matériaux.

Matériaux métalliques. Ce sont les métaux purs et leurs mélanges, ou alliages, comportant essentiellement des **liaisons métalliques**.

Matériaux organiques. Ce sont les matériaux d'origine biologique, les polymères et élastomères de synthèse, comportant des liaisons covalentes et des liaisons faibles.

Matériaux minéraux. Ce sont les roches, oxydes, verres minéraux, céramiques comportant des liaisons ioniques et/ou des liaisons covalentes.

Matériaux composites. Ils associent de manière structurée à fine échelle des matériaux différents, appartenant éventuellement à des classes différentes parmi les trois précédentes.

2.3.2 Les propriétés d'usage

Les propriétés physico-chimiques et les propriétés d'usage des matériaux sont multiples et peuvent faire l'objet de diverses classifications (cf. tableau 2.4). Certaines sont principalement conditionnées par la nature des atomes et des liaisons chimiques présentes majoritairement dans le matériau : masse volumique, stabilité mécanique et thermique, température de fusion, souplesse ou rigidité élastique, fragilité ou ductilité, conductivité électrique et thermique, propriétés magnétiques... Certaines sont sensibles à la structure suivant laquelle les atomes sont disposés et organisés (cf. chapitre 3) : rigidité plastique, dureté, ductilité, ténacité...

Ces propriétés seront définies et caractérisées de manière plus détaillée dans la partie 2 du présent ouvrage.

2.3.3 Les principales propriétés des grandes classes de matériaux

Matériaux métalliques

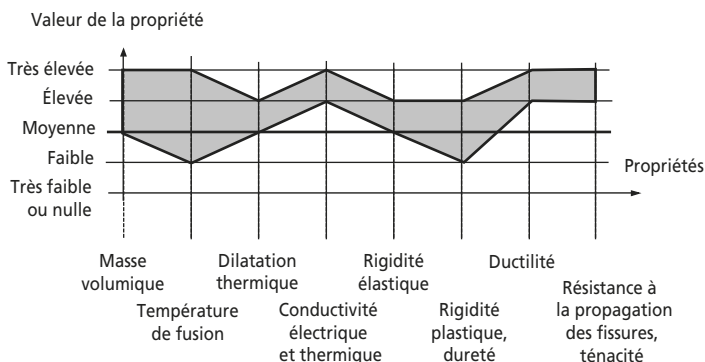
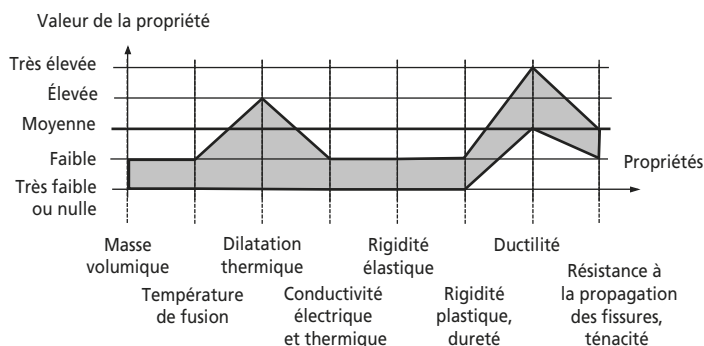


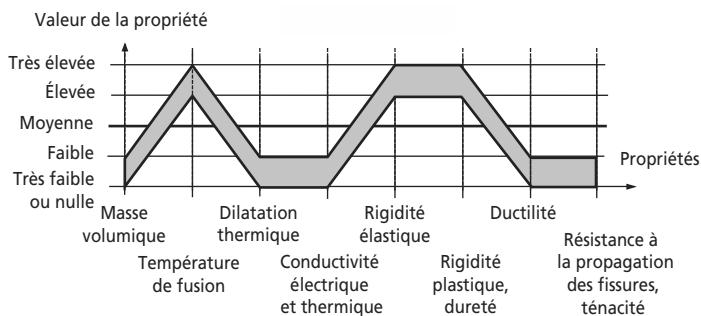
Tableau 2.4 CLASSIFICATION NON EXHAUSTIVE DES PROPRIÉTÉS D'USAGE DES MATÉRIAUX : OUTRE LEUR CARACTÈRE **OBJECTIF** OU **ATTRIBUÉ**, CES PROPRIÉTÉS PEUVENT ÊTRE **DE VOLUME (V)** OU **DE SURFACE (S)**, **PROPRES AU MATÉRIAU SEUL (P)** OU **INTERACTIVES (I)** ENTRE LE MATÉRIAU ET SON ENVIRONNEMENT.

Propriétés objectives (intrinsèques au matériau)		Propriétés attribuées (dépendant du contexte)	
V, P	Mécaniques statiques : – constantes d'élasticité, – dureté, – contraintes limites...	V, P	Disponibilité : – ressources, – réserves, – fournisseurs, – niveaux de qualité...
V, P ou I	Mécaniques dynamiques : – viscosité, – fluage, fatigue, – ténacité, – amortissement...	V, P ou I	Coût : – matière première, – élaboration, – mise en œuvre...
V, P	Structurales : – structure amorphe ou cristalline, variétés allotropiques, – températures de changement d'état, – homogénéité...	S et V, P ou I	Degré de familiarité : – connaissance du matériau, expérience à court et long terme, – savoir-faire acquis sur le matériau...
V, P	Physiques : – masse volumique, – propriétés électriques, ther- miques, magnétiques, opti- ques, radioactives...	V, P	Aptitudes à la mise en œuvre : – ductilité, – coulabilité, – usinabilité...
S, I	Chimiques : – réactivité, – toxicité, – tenue à la corrosion...	S, I	Aptitudes à l'assemblage : – soudabilité, – collabilité...
V, I	Tenue au vieillissement Stabilité physique	V, P	Désignation : – chimique, – normalisée, – commerciale...
S, I	Tribologiques : – friction, – usure...	S et V, P ou I	Impact environnemental : – contenu en énergie, – dégradabilité, – recyclabilité...
	...	S, P	Caractéristiques organoleptiques : – aspect, texture, couleur, – toucher, odeur, goût...

Matériaux organiques



Matériaux minéraux



Matériaux composites. Selon leur structure et la nature de leurs composants, les propriétés des matériaux composites sont extrêmement variables : pour la plupart, elles sont intermédiaires entre les propriétés des matériaux qui les constituent. Parfois cependant, certaines **propriétés émergentes** (propriétés résultant de l'ensemble de la structure et des constituants du matériau, cf. § 13.2.3) peuvent prendre des valeurs inattendues.

Chapitre 3

Structure des matériaux solides

3.1 SOLIDES AMORPHES

Dans un solide amorphe ou vitreux, les atomes sont disposés aléatoirement et proches les uns des autres (cf. chapitre 1). Cependant, un certain degré d'ordre à courte distance peut être mis en évidence pour des raisons purement stériques d'encombrement des sphères atomiques voisines.

3.1.1 Distance interatomique

On peut attribuer à un atome un volume d'encombrement correspondant à une sphère de **rayon atomique a** . Ce volume n'est pas rigide, car les liaisons que l'atome constitue avec ses voisins immédiats (cf. chapitre 2) peuvent entraîner une interpénétration limitée des nuages électroniques. La distance d entre deux atomes identiques voisins ne descend jamais au-dessous d'une limite de l'ordre de $d = 1,2 a$. Inversement, les forces d'interaction deviennent négligeables lorsque la distance d entre les deux atomes considérés devient supérieure à trois à quatre fois leur diamètre $2a$ (cf. § 6.1.1).

Dans un solide amorphe, aucun des plus proches voisins d'un atome donné n'est strictement à la même distance d de celui-ci.

3.1.2 Cellule de Wigner-Seitz

Traçons tous les segments joignant deux à deux les centres de gravité des atomes voisins au sein d'un amas amorphe, puis les plans médiateurs de ces segments (figure 3.1). On appelle **cellule de Wigner-Seitz** (ou de Voronoï ou de Dirichlet) l'enveloppe intérieure à l'ensemble des plans médiateurs qui entourent un atome donné.

Les facettes du polyèdre ainsi obtenu définissent les atomes plus proches voisins de l'atome central, et les normales à ces facettes sont les directions des liaisons. Le nombre de ces proches voisins, égal au nombre de facettes du polyèdre de Wigner-Seitz, s'appelle **nombre de coordinance** de l'atome central considéré.

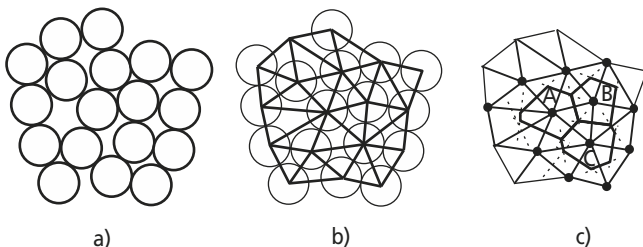


Figure 3.1

a) Schéma d'un solide amorphe à deux dimensions constitué d'atomes rigides. b) Réseau de coordinance des liaisons entre plus proches voisins. c) Construction de polygones de Wigner-Seitz autour des centres de gravité des atomes en A, B, C. D'après le nombre de côtés de ces polygones, le nombre de coordinance de l'atome A est 6, celui de l'atome B est 5, celui de l'atome C est 7.

3.1.3 Fonction de densité radiale et fonction de distribution radiale

Soit un ensemble d'objets ponctuels répartis dans l'espace (par exemple les centres de gravité des atomes d'un solide amorphe). Notons R la distance d'un quelconque de ces points à un point choisi comme origine ;

notons $N(R)$ le nombre total de points situés à une distance inférieure ou égale à R par rapport au point origine, dans toutes les directions de l'espace.

Fonction de densité radiale $\rho(R)$. Nombre moyen de points situés entre R et $R + dR$ par rapport au point origine, dans une direction quelconque.

Fonction de distribution radiale $FDR(R)$. $FDR(R) = dN(R)/dR$

Ces fonctions possèdent les relations suivantes.

- Dans un espace à une dimension :

$$N(R) = \int_0^R \rho(r) dr \text{ d'où : } FDR(R) = \rho(R) \quad (3.1)$$

- À deux dimensions :

$$N(R) = \int_0^R 2\pi r \cdot \rho(r) dr \text{ d'où : } FDR(R) = 2\pi R \cdot \rho(R) \quad (3.2)$$

- À trois dimensions :

$$N(R) = \int_0^R 4\pi r^2 \cdot \rho(r) dr \text{ d'où : } FDR(R) = 4\pi R^2 \cdot \rho(R) \quad (3.3)$$

Dans le cas idéal d'une distribution parfaitement aléatoire, dont la fonction de densité radiale $\rho(R)$ serait constante, la fonction de distribu-

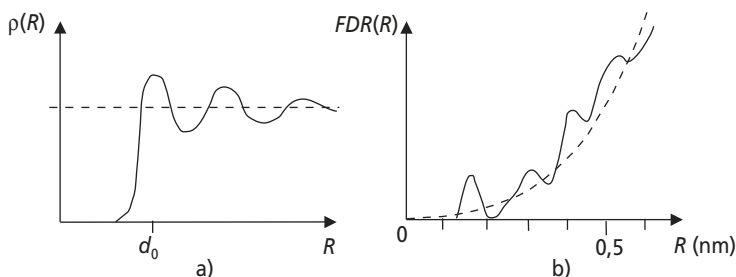


Figure 3.2

- a) Schéma de la fonction de densité radiale dans un matériau amorphe. d_0 est la distance interatomique d'équilibre (cf. § 6.1.).
 b) Schéma de la fonction de distribution radiale de la silice pure SiO_2 amorphe.

tion radiale $FDR(R)$ serait parabolique et le nombre de points $N(R)$ serait une fonction de degré 3 du rayon R . Dans le cas d'un matériau amorphe réel, l'impossibilité de l'interpénétration totale des sphères atomiques entraîne la nullité de la fonction de densité radiale aux très courtes distances, puis des oscillations qui se retrouvent dans la fonction de distribution radiale, comme on peut en voir un exemple sur la figure 3.2.

3.1.4 Matériaux amorphes macromoléculaires

Dans de nombreux matériaux organiques, des macromolécules disposées aléatoirement constituent les unités structurales de base. Ce sont des chaînes issues de l'assemblage de monomères élémentaires (cf. § 11.1), et constituées par des séries de liaisons fortes (figure 3.3.a). Selon le cas, ces chaînes peuvent être linéaires, ramifiées ou réticulées (figure 3.3.b à d). Le **degré de polymérisation** DP représente le nombre moyen de monomères par chaîne (cf. § 11.1.2). Pour un polymère donné, il dépend des conditions d'élaboration. La cohésion entre les chaînes enchevêtrées aléatoirement est assurée par des liaisons secondaires faibles

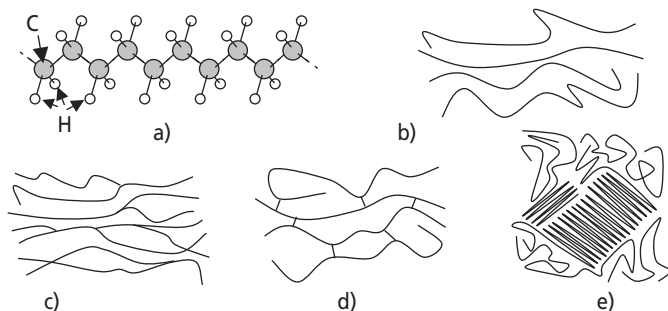


Figure 3.3 Structure des solides macromoléculaires.

- a) Disposition tridimensionnelle des atomes de carbone et d'hydrogène dans la chaîne d'une molécule de polyéthylène.
- b) Schéma d'un ensemble de macromolécules linéaires.
- c) Macromolécules linéaires ramifiées.
- d) Macromolécules réticulées.
- e) Macromolécules linéaires partiellement cristallisées (seules sont schématisées les liaisons fortes covalentes).

(liaisons de Van der Waals). Les macromolécules peuvent parfois s'organiser localement de manière régulière, donnant une structure partiellement cristallisée (figure 3.3.e).

3.2 SOLIDES CRISTALLINS

Un **cristal** est un ensemble d'atomes (ou de molécules) disposés de manière périodique dans les trois directions et présentant aussi bien un ordre à courte distance qu'à longue distance. Il peut être défini à partir de deux données : le **réseau cristallin** et le **motif atomique**.

3.2.1 Réseau cristallin

C'est un ensemble tridimensionnel de points imaginaires, les **nœuds**, disposés de manière périodique dans les trois directions de l'espace. Il peut être généré par répétition, un nombre entier de fois, de trois vecteurs de base qui définissent une maille élémentaire du réseau d'origine arbitraire. Les nœuds du réseau sont donc tous les points de l'espace de coordonnées entières dans la base choisie (figure 3.4). Les nœuds s'ordonnent en rangées et en plans réticulaires.

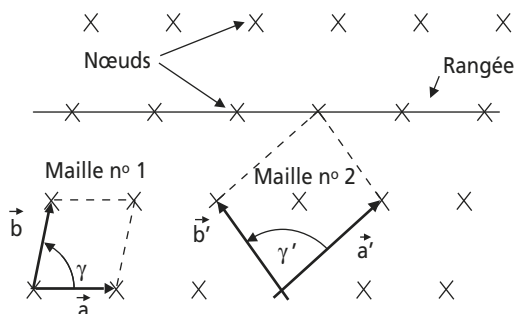
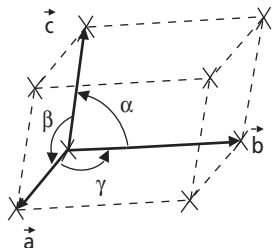


Figure 3.4 Schéma d'un réseau à deux dimensions.

La maille n° 1 est un exemple de maille élémentaire (un nœud par maille); la maille n° 2 est un exemple de maille multiple.



Système cristallin primitif	Réseaux de Bravais	Longueurs des vecteurs	Angles des vecteurs	Exemples
Triclinique	Simple	$\bar{a} \neq \bar{b} \neq \bar{c}$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$	
Monoclinique	Simple À bases centrées	$\bar{a} \neq \bar{b} \neq \bar{c}$	$\alpha = \beta = \pi/2 \neq \gamma$	
Orthorhombique	Simple Centré À bases centrées À faces centrées	$\bar{a} \neq \bar{b} \neq \bar{c}$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	U_{α} , Fe_3C
Quadratique	Simple Centré	$\bar{a} = \bar{b} \neq \bar{c}$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	Martensite
Hexagonal	Simple	$\bar{a} = \bar{b} \neq \bar{c}$	$\alpha = \beta = \pi/2$; $\gamma = 2\pi/3$	Zn, Mg
Rhomboédrique	Simple	$\bar{a} = \bar{b} = \bar{c}$	$\alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$	As, Sb, Bi
Cubique	Simple Centré À faces centrées	$\bar{a} = \bar{b} = \bar{c}$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	Fe, Cu, Al

Figure 3.5 Définition du repère cristallographique et caractéristiques des mailles des sept systèmes cristallins primitifs et des quatorze réseaux de Bravais.

Un nombre infini de possibilités existe pour le choix de la maille élémentaire et de ses trois vecteurs de base (longueurs a , b , c , angles α ,

β , γ). Par souci de simplicité, le choix se porte en général sur la maille présentant le maximum d'éléments de symétrie (plans et axes de symétrie), ce qui amène parfois à choisir une maille multiple (maille contenant plusieurs nœuds du réseau). Des considérations de topologie relatives au pavage de l'espace à trois dimensions par répétition périodique de volumes identiques sans vide ni recouvrement, amènent à conclure qu'il ne peut exister que sept types de mailles différents, définissant les sept **systèmes cristallins primitifs** (figure 3.5).

Dans certaines de ces mailles primitives, des nœuds supplémentaires peuvent être ajoutés au centre de la maille, aux centres de deux bases ou aux centres des six faces sans perdre pour autant les propriétés de périodicité et de symétrie des réseaux correspondants. On obtient ainsi quatorze **réseaux de Bravais**.

Remarque : Dans l'hypothèse où coexistent **deux** types de mailles de formes différentes, les règles topologiques autorisent l'existence de structures atomiques ordonnées non périodiques appelées **quasi-cristaux**. Ces quasi-cristaux possèdent des propriétés d'auto-similarité par homothéties successives, et des caractéristiques interdites dans les cristaux, comme les axes de symétrie d'ordre 5. Depuis 1980, de nombreux exemples de matériaux quasi-cristallins ont été élaborés et étudiés en laboratoire.

3.2.2 Motif atomique

C'est un ensemble d'atomes (identiques ou différents), avec leur position relative, qui doit être reporté en chaque nœud du réseau cristallin pour reconstituer exactement la totalité des atomes du cristal, sans vide ni recouvrement. On le définit par la nature de chaque atome et les coordonnées de son emplacement ou **site** dans les vecteurs de base de la maille (figure 3.6).

L'origine de la maille du réseau, arbitraire, est prise la plupart du temps en un site où se trouve un atome. Le choix du motif atomique est lié à la maille choisie pour décrire le réseau du cristal, mais il n'est pas unique. Dans certains cristaux simples comportant un seul type d'atomes, le motif peut être constitué d'un seul atome dans une maille élémentaire

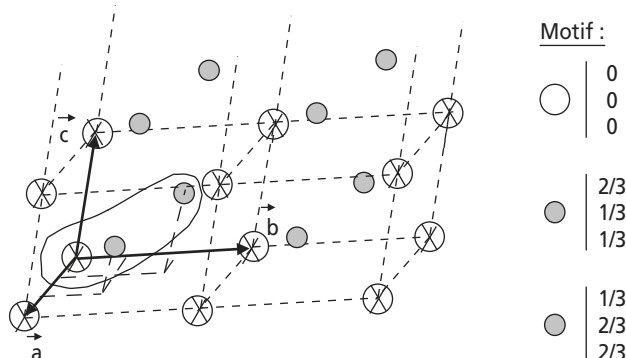


Figure 3.6 Exemple de motif atomique comportant trois atomes.

de petites dimensions (quelques dixièmes de nanomètres); dans certains cristaux minéraux ou organiques complexes, le motif peut comporter des centaines d'atomes dans une maille de plusieurs dizaines de nanomètres.

Les symétries du réseau et les symétries possibles du motif conduisent à la définition de 230 **groupes d'espace** : tout cristal réel relève de l'un de ces groupes, défini par toutes les opérations de symétrie permettant de transformer le cristal infini en lui-même.

3.2.3 Directions et plans cristallographiques

Compte tenu du caractère périodique de leur disposition, les atomes peuvent être regroupés selon une infinité de familles de rangées atomiques ou de familles de plans atomiques parallèles. Dans un cristal parfait, une famille donnée (de rangées ou de plans) contient tous les atomes du cristal; réciproquement, par un atome donné passe un représentant de toutes les familles de rangées et de plans du cristal.

a) Direction cristallographique

On appelle **direction cristallographique** l'ensemble des rangées d'atomes parallèles et orientées dans une même direction.

b) Indices de direction

Une direction cristallographique peut être repérée et désignée sans ambiguïté par ses indices, sous forme d'un ensemble de trois nombres entiers entre crochets (par exemple : $[2, 4, 3]$).

Considérons la rangée atomique, appartenant à la direction cristallographique à désigner, qui passe par le nœud choisi comme origine du réseau; les indices $[h, k, l]$ de la direction cristallographique correspondante sont les trois coordonnées (obligatoirement entières compte tenu de la périodicité des nœuds) du prochain nœud du réseau rencontré en suivant la rangée dans la direction souhaitée (figure 3.7).

En raison des symétries du cristal, il peut arriver que certaines directions cristallographiques soient équivalentes à une opération de symétrie près : elles appartiennent alors à une même **forme de directions**, notée $\langle h, k, l \rangle$.

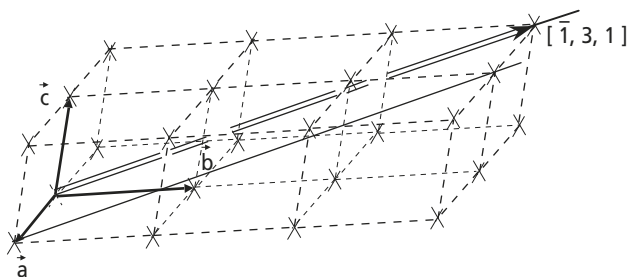


Figure 3.7 Exemple d'indice de direction cristallographique : la direction $[1, 3, 1]$ est celle de la rangée atomique qui joint le nœud origine au nœud de coordonnées $-1, +3, +1$ (le signe « - » est inscrit au-dessus de l'indice négatif par souci de gain de place dans la notation).

c) Plans cristallographiques

On appelle **plan cristallographique** l'ensemble des plans atomiques parallèles équidistants possédant une orientation donnée et une distance caractéristique donnée.

d) Indices de plans

Un plan cristallographique peut être repéré et désigné sans ambiguïté par ses indices (« indices de Miller ») sous forme d'un ensemble de trois nombres entiers entre parenthèses (par exemple (2, 4, 3)).

Considérons la famille des plans atomiques parallèles équidistants à désigner. Compte tenu de la périodicité du cristal, un représentant des plans de la famille passe à coup sûr par le nœud origine, et un par chacun des nœuds situés aux extrémités des vecteurs de base $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$. Les indices (h, k, l) du plan cristallographique correspondant sont les trois nombres (obligatoirement entiers compte tenu de la périodicité du réseau et des plans) de segments égaux découpés par les plans de la famille sur les vecteurs de base $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ (voir l'exemple de la figure 3.8). Le plan de la famille (h, k, l) le plus proche de l'origine coupe les vecteurs de base en $1/h$, $1/k$ et $1/l$.

En raison des symétries du cristal, il peut arriver que certains plans cristallographiques soient équivalents à une opération de symétrie près : ils appartiennent alors à une même **forme de plans**, notée {h, k, l}.

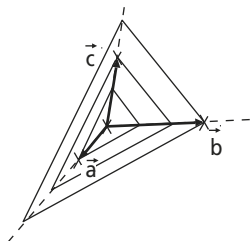


Figure 3.8 Exemple de plan cristallographique, famille de plans parallèles équidistants. Les plans tracés découpent un segment sur le vecteur $\vec{a}$, trois segments égaux sur le vecteur $\vec{b}$, deux segments égaux sur le vecteur $\vec{c}$: les indices de ce plan cristallographique sont (1, 3, 2).

3.2.4 Densité atomique

La densité atomique d'un plan ou d'une rangée cristallographique est le nombre d'atomes par unité de surface (respectivement de longueur) que

contient ce plan (resp. cette rangée). Dans un cristal à atomes tous identiques, une rangée atteint la densité maximale lorsque les atomes qu'elle contient sont jointifs ; un plan atteint la densité maximale lorsque les atomes y sont disposés selon un empilement hexagonal de triangles équilatéraux (plan compact, figure 3.9).

Comme une famille de plans cristallographiques doit contenir tous les atomes du cristal, plus sa distance caractéristique d_{hkl} est grande, plus sa densité atomique est élevée. Le classement des plans cristallographiques par distance et densité décroissante permet de déterminer les plans les plus denses d'une structure cristalline donnée, qui y constituent des « feuillets » à grand éloignement et forte cohésion (cf. § 6.2.1.a).

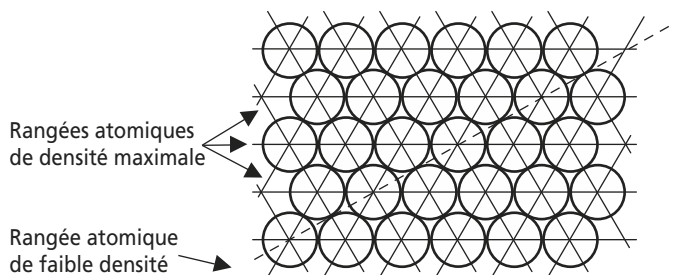
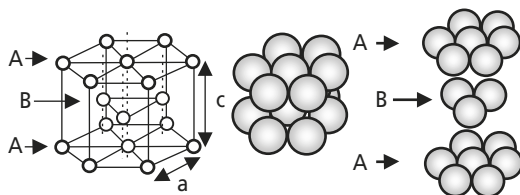


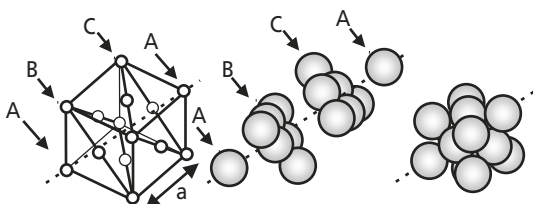
Figure 3.9 Empilement compact d'atomes identiques dans un plan cristallographique.

3.2.5 Structures cristallines courantes

Structure hexagonale compacte (hc). Empilement compact de plans compacts, selon une séquence binaire A-B-A-B-A-B... le long de l'axe du prisme hexagonal.

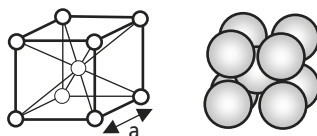


Structure cubique à faces centrées (cfc). Empilement compact de plans compacts, selon une séquence ternaire A-B-C-A-B-C-A-B-C..., le long des directions $\langle 111 \rangle$ du cristal.



Structure cubique centrée (cc).

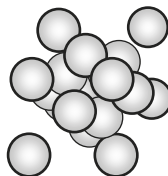
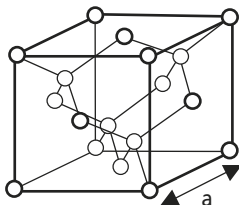
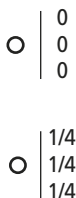
Cette structure ne comporte aucun plan compact.



Structure cubique-diamant (cd).

Réseau cfc, motif à deux atomes.

Motif :



Dans cette structure, chaque atome est entouré de quatre autres disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier.

Dans les cristaux à structure cubique, une direction $[h, k, l]$ est perpendiculaire aux plans (h, k, l) (figure 3.10); la distance d_{hkl} caractéristique de la forme de plans $\{h, k, l\}$ s'exprime en fonction du paramètre de maille a par :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.4)$$

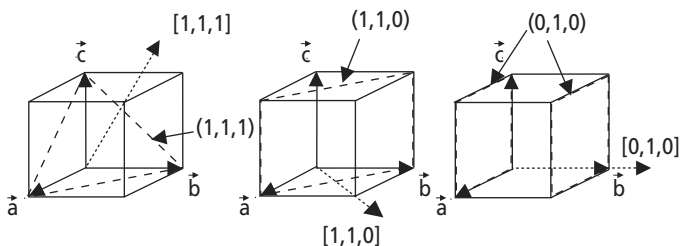


Figure 3.10 Quelques exemples de direction et plans cristallographiques simples en structure cubique.

Tableau 3.1 STRUCTURE CRISTALLINE ET PARAMÈTRES DU RÉSEAU CRISTALLIN DE QUELQUES SOLIDES À 20 °C (SAUF INDICATION PARTICULIÈRE).

Solide	Structure	Paramètres de maille (nm)	
		<i>a</i>	<i>c</i>
Al	cfc	0,4049	0,3165
Au	cfc	0,4079	
C (diamant)	cd	0,3570	
Cr	cc	0,2884	
Cu	cfc	0,3615	
Fe α	cc	0,2866	
Fe γ (à 950 °C)	cfc	0,3656	
Ge	cd	0,5657	
Mo	cc	0,3147	
Ni	cfc	0,3524	
Si	cd	0,5431	
Sn α	cubique	0,646	
Sn β	quadratique	0,5824	
W	cc	0,3147	
Ti β (> 880 °C)	cc	0,3306	
Ti α	hc	0,2951	0,4679
Mg	hc	0,3209	0,5210
Zn	hc	0,2664	0,4945

3.3 EFFETS DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

3.3.1 Concentration ou composition

Concentrations atomiques.

$$x_A(\%) = \frac{N_A}{N} \cdot 100 \quad x_B(\%) = \frac{N_B}{N} \cdot 100 \quad (3.5)$$

Avec N_A = nombre d'atomes de A dans le mélange; N_B = nombre d'atomes de B dans le mélange; $N = N_A + N_B$ = nombre total d'atomes du mélange.

Concentrations massiques (ou pondérales).

$$m_A(\%) = \frac{M_A}{M} \cdot 100 \quad m_B(\%) = \frac{M_B}{M} \cdot 100 \quad (3.6)$$

Avec M_A = masse de A dans le mélange; M_B = masse de B dans le mélange; $M = M_A + M_B$ = masse totale du mélange.

Dans un mélange **binnaire** A-B (= comportant seulement deux constituants A et B), $x_A + x_B = 100\%$ et $m_A + m_B = 100\%$. Concentrations atomiques et concentrations massiques sont reliées par l'intermédiaire des masses atomiques **A** et **B**; on a ainsi par exemple :

$$m_A = \frac{x_A \cdot A}{x_A \cdot A + x_B \cdot B} \quad \text{et} \quad x_A = \frac{m_A / A}{m_A / A + m_B / B} \quad (3.7)$$

3.3.2 Solutions solides

- Si $x_A \gg x_B$, les atomes B se disposent en général aléatoirement en **solution solide** dans le cristal de A. L'élément B est le **soluté**, A est le **solvant**.
- Si les rayons atomiques des deux types d'atomes sont voisins ($r_B \approx r_A$), les atomes B prennent la place d'atomes A dans le réseau cristallin de A; on obtient une **solution solide de substitution** (figure 3.11) :
- Si $r_B \ll r_A$, les atomes B peuvent s'insérer dans les interstices ou **sites interstitiels** du réseau A, entre les atomes A en place; on obtient une **solution solide d'insertion** (figure 3.12). Les atomes de petite

taille (H, B, C, N...) peuvent facilement se placer en solution solide d'insertion dans de nombreux réseaux cristallins.

Lorsque la concentration atomique en soluté x_B varie dans une solution solide d'insertion ou de substitution, les paramètres de la maille cristalline du solvant varient selon une loi linéaire en première approximation, proportionnellement à la concentration et à l'écart entre les rayons atomiques r_A du solvant A et r_B du soluté B (loi de Végard) :

$$\frac{a - a_0}{a_0} = x_B \frac{r_B - r_A}{r_A} \quad (3.8)$$

où a est le paramètre de maille de la solution solide, a_0 est le paramètre de maille du cristal de A pur. Qu'elles soient de substitution ou d'insertion, les solutions solides sont souvent limitées à une concentration de soluté appelée **limite de solubilité**.

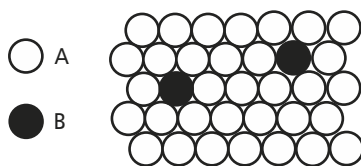


Figure 3.11 Schéma à deux dimensions d'une solution solide de substitution de B dans A.

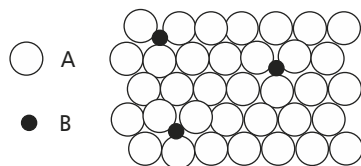


Figure 3.12 Schéma à deux dimensions d'une solution solide d'insertion de B dans A.

3.3.3 Phases intermédiaires et composés définis

Au-delà de la concentration limite de solubilité du soluté se forme un autre type de cristal de structure différente de celle du solvant; on parle

alors de **phase intermédiaire**. La structure cristalline obtenue et le domaine de concentrations où elle est observée sont fréquemment proches de ceux de composés à formule stœchiométrique simple, ou **composés définis**, du type A_mB_n avec m et n entiers (figure 3.13).

Les phases intermédiaires peuvent exister sous forme de solutions solides avec des écarts plus ou moins importants par rapport à la composition exacte du composé défini autour duquel elles apparaissent. Elles peuvent être **ordonnées** (sites distincts et imposés pour les atomes A et B) à basse température et **désordonnées** à haute température (cf. § 4.2.3).

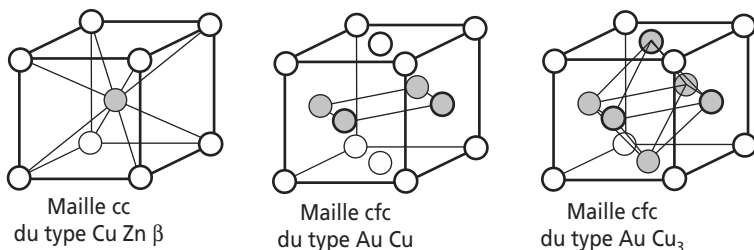


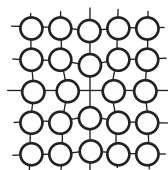
Figure 3.13 Exemples de structures cristallines ordonnées de composés définis.

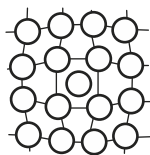
3.4 DÉFAUTS CRISTALLINS

Les cristaux réels comportent différents types de défauts qui représentent tous un surcroît d'énergie interne du cristal par rapport à un cristal parfait, et donc un écart par rapport à la stabilité maximale.

3.4.1 Défauts ponctuels

Lacune. Site vide à un emplacement où devrait normalement se trouver un atome.





Interstitiel. Atome excédentaire disposé en un emplacement normalement inoccupé dans le cristal.

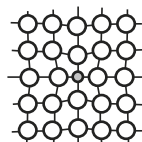
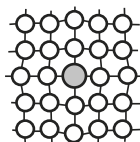
Inévitables sauf au zéro absolu, les lacunes et les interstitiels dans un cristal sont produits par l'agitation thermique (on parle alors d'**auto-interstitiels**). Leur concentration d'équilibre croît avec la température. Si n est le nombre de défauts (lacunes ou interstitiels) et N le nombre total de sites du cristal, on a :

$$n/N = A \exp(-Q/RT) \quad (3.9)$$

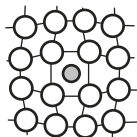
avec A constante sans dimension, Q énergie de formation du défaut ponctuel (J/mole), R constante des gaz parfaits = 8,32 J/K, T température absolue du cristal (K). Dans un cristal donné, les énergies de formation des interstitiels sont en général environ quatre fois plus élevées que les énergies de formation des lacunes, d'où des concentrations d'équilibres beaucoup plus importantes pour les lacunes que pour les auto-interstitiels. Au voisinage de la température de fusion du cristal, la concentration d'équilibre en lacunes est en général de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} .

Dans un cristal contenant un seul type d'atomes, les **atomes d'impuretés en solution solide** constituent également des défauts ponctuels :

- deux exemples d'atomes d'impuretés en substitution dans un cristal ;



- atome d'impureté en insertion dans un cristal (ou « hétéro-interstitiel »).



Le nombre de cette deuxième catégorie de défauts ponctuels est lié uniquement à la pureté du cristal dans lequel ils se trouvent.

Des défauts ponctuels peuvent également être produits par les chocs de particules incidentes sur les atomes d'un cristal (**défauts d'irradiation**, cf. § 8.1.1.c).

3.4.2 Défauts linéaires

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**. L'amplitude du « pli », discontinuité de translation qui caractérise le défaut par rapport à un cristal parfait, est caractérisée par le vecteur de Burgers $\vec{b}$. La figure 3.14 représente schématiquement, dans un cristal cubique simple, deux types de dislocations :

- une dislocation coin, dont la ligne de dislocation L est perpendiculaire au vecteur de Burgers $\vec{b}$;
- une dislocation vis, dont la ligne de dislocation L est parallèle au vecteur de Burgers $\vec{b}$.

Il peut évidemment exister des dislocations mixtes, dont la ligne fait un angle compris entre 0 et 90° avec le vecteur de Burgers. Lorsque la ligne de dislocation se courbe, son vecteur de Burgers demeure constant tout le long de la ligne ; le caractère coin, vis ou mixte n'est défini que localement.

Pour des raisons topologiques (comme pour un pli dans un tissu), une ligne de dislocation ne peut se terminer en un point intérieur d'un cristal ; elle se termine obligatoirement :

- en se refermant sur elle-même (« boucle de dislocation ») ;
- ou sur une surface libre ;
- ou sur un autre défaut cristallin (autre dislocation, joint de grains...).

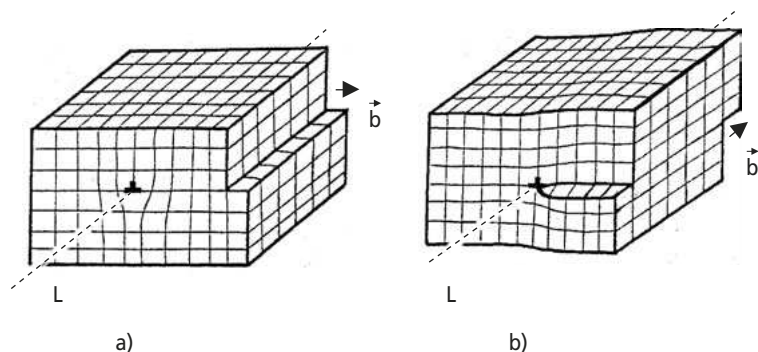


Figure 3.14

a) Ligne de dislocation coin, L est perpendiculaire à $\vec{b}$. b) Ligne de dislocation vis, L est parallèle à $\vec{b}$.

À l'intérieur d'un cristal, les dislocations forment donc un réseau tridimensionnel appelé **réseau de Frank** (figure 3.15). La densité ρ de dislocations contenue dans un cristal se mesure par la longueur des lignes de dislocations contenues dans un volume donné du cristal, en cm/cm^3 ($= \text{cm}^{-2}$). Sauf cas exceptionnel, un cristal brut contient une densité de dislocations de 10^2 à $10^3 \text{ cm}/\text{cm}^3$, produites lors de la formation du cristal en raison de perturbations thermiques ou mécaniques au cours de la croissance. Un cristal métallique déformé plastiquement peut contenir une densité de dislocations allant jusqu'à 10^9 ou $10^{12} \text{ cm}/\text{cm}^3$, car la déformation plastique s'accompagne d'une multiplication rapide du nombre de dislocations. Le réseau de Frank devient alors extrêmement serré, avec des lignes de dislocations séparées par seulement quelques milliers de distances interatomiques.

L'énergie de déformation W emmagasinée dans le cristal au voisinage d'une ligne de dislocation est proportionnelle à sa longueur L :

$$\frac{W}{L} = \alpha \cdot G \cdot b^2 \quad (3.10)$$

où G est le module d'élasticité au cisaillement du cristal (cf. § 6.1.2) et α un facteur variant de 0,5 à 1 selon que la dislocation est vis ou coin. En conséquence :

- seules sont stables les dislocations dont les vecteurs de Burgers sont les **plus courtes translations** d'un atome à un autre dans un cristal ; les autres se dissocient en dislocations plus élémentaires ;

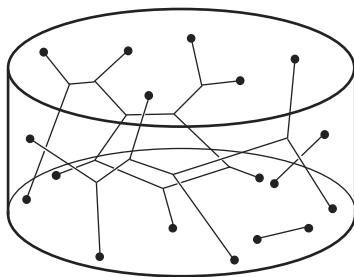


Figure 3.15 Schéma de réseau de Frank constitué par des dislocations à l'intérieur d'un cristal.

- pour minimiser l'énergie interne, une ligne de dislocation a toujours tendance à minimiser sa longueur, se comportant comme un fil élastique soumis à une **tension de ligne**.

Des lignes de discontinuité d'orientation appelées **disclinations**, existent également parfois dans certains cristaux organiques.

3.4.3 Défauts surfaciques

Joint de grains, joint de phases. Sauf élaboration particulière, la quasi-totalité des solides cristallins est constituée d'un agglomérat de cristaux, ou **grains** accolés avec des orientations différentes (cf. figure 3.16). La taille des grains varie de quelques microns à quelques millimètres suivant les conditions d'élaboration. Si ces cristaux sont de nature identique, leur surface d'accrolement est appelée **joint de grains**. Si les cristaux sont de nature différente, leur surface d'accrolement est appelée **joint de phases**.

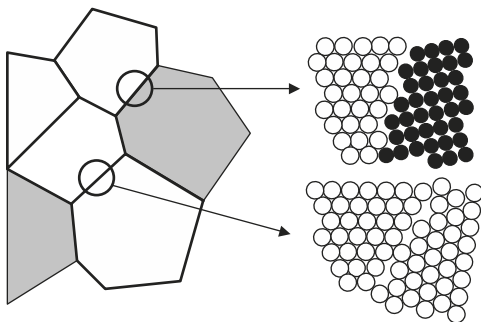


Figure 3.16 Polycrystal, et schématisation à deux dimensions d'un joint de grains et d'un joint de phases.

Joint de macle. Il peut exister des plans cristallographiques particuliers autorisant le cristal à se disposer indifféremment dans le prolongement de son orientation initiale (« cristal-mère ») ou en position symétrique par rapport à ce plan particulier (« cristal maclé »); ceci suppose que les niveaux d'énergie des atomes en position initiale et en position symétrique soient identiques. Les joints de macle sont aisément reconnaissables à leur tracé rectiligne (figure 3.17).

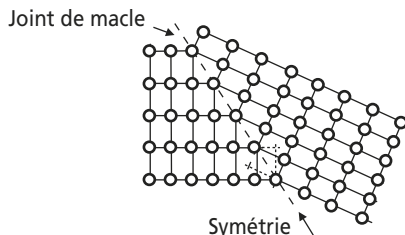
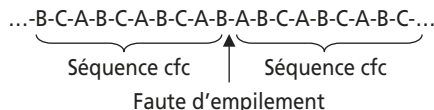


Figure 3.17 Schématisation à deux dimensions d'un joint de macle.

Le cristal maclé et le cristal mère sont identiques à une symétrie près.

Faute d'empilement. Il s'agit d'une erreur dans la séquence d'empilement des plans atomiques de certaines familles. Par exemple, dans un réseau cubique à faces centrées (cf. § 3.2.5) :



Paroi d'antiphase. Dans un cristal ordonné, c'est une surface (en général parallèle à un plan atomique) le long de laquelle existe un décalage qui détruit l'ordre à courte distance dans le cristal (figure 3.18).

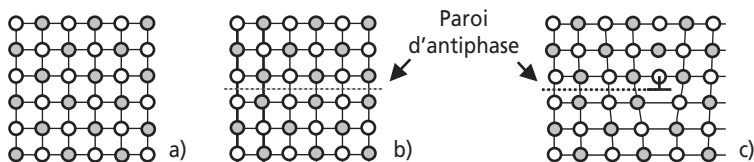


Figure 3.18 Schématisation à deux dimensions d'une paroi d'antiphase dans un alliage ordonné.

a) Cristal parfaitement ordonné. b) Cristal traversé par une paroi d'antiphase. c) Paroi d'antiphase bordée par une dislocation partielle.

Les fautes d'empilement et parois d'antiphase qui ne traversent pas complètement un cristal sont bordées par une dislocation appelée **dislocation partielle** ou **imparfaite** (cf. figure 3.18.c) car son vecteur de Burgers n'est pas une translation qui conserve l'ordre à courte distance des atomes dans le cristal.

3.4.4 Défauts volumiques

Pore. Cavité fermée à l'intérieur d'un cristal ou d'un polycristal.

Inclusion. Particule d'un solide de nature différente enrobée dans le solide principal ou **matrice**.

Précipité. Particule solide de petite taille entièrement enrobée à l'intérieur d'un grain qui constitue sa matrice. En général les précipités apparaissent dans un cristal à l'issue de réactions à l'état solide. Selon les caractéristiques des deux réseaux cristallins, les joints de phases entre précipité et matrice peuvent avoir différentes structures : interface cohérente, semi-cohérente, incohérente (figure 3.19).

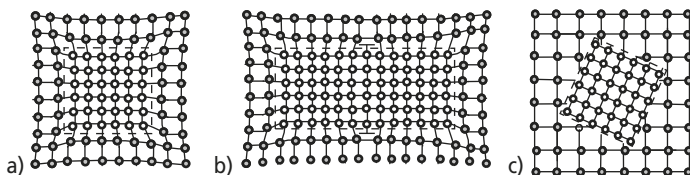


Figure 3.19

a) Précipité cohérent : continuité de certains plans cristallins entre le précipité et la matrice. b) Précipité semi-cohérent : les déformations sont relaxées par la présence de dislocations aux interfaces. c) Précipité incohérent.

3.5 EFFETS DE LA TEMPÉRATURE

3.5.1 Dilatation thermique

L'augmentation du rayon moyen des atomes, dont l'amplitude de vibration s'accroît avec la température, conduit à un accroissement de la

distance qui les sépare, donc des dimensions macroscopiques des solides, quelle que soit leur composition chimique ou leur structure cristalline ou amorphe. Cet accroissement ΔL est en première approximation une fonction linéaire de l'accroissement de température ΔT :

$$\Delta L = L - L_0 = L_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T \quad (3.11)$$

où α est le coefficient de dilatation thermique linéaire du matériau considéré (cf. tableau 7.7 pour des valeurs numériques). Pour certains calculs précis, il est nécessaire de prendre en compte les variations du coefficient de dilatation thermique dans le domaine de température concerné.

3.5.2 Diffusion

a) Mécanismes

Sous l'effet de l'agitation thermique, les atomes d'un solide peuvent effectuer des sauts d'un site à un site voisin au sein d'un solide, ce qui provoque leur migration progressive. Les déplacements au sein du cristal, par mécanisme lacunaire ou interstitiel, sont moins rapides que ceux qui peuvent s'effectuer en surface ou dans les joints (cf. figure 3.20).

On parle d'**autodiffusion** pour le déplacement des atomes d'un élément pur ou majoritaire et d'**hétérodiffusion** pour le déplacement des atomes d'un soluté au sein d'un solvant. Dans tous les matériaux, l'agitation thermique et la mobilité atomique qu'elle entraîne commencent

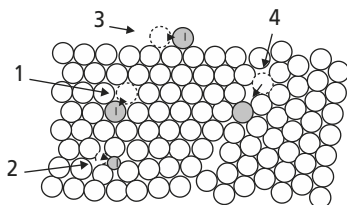


Figure 3.20 Mécanismes de diffusion les plus fréquents dans un solide cristallin.

1 : Mécanisme lacunaire; 2 : mécanisme interstitiel (envisageable uniquement pour des solutés de petite taille); 3 : diffusion superficielle; 4 : diffusion dans un joint de grains.

cent à avoir des effets perceptibles au-dessus d'une certaine fraction de la **température absolue de fusion** T_F du matériau considéré :

- $T > 0,4$ à $0,5 T_F$ pour l'autodiffusion dans les éléments purs;
- $T > 0,5$ à $0,7 T_F$ pour l'hétérodiffusion dans les solides contenant plusieurs types d'atomes.

La mise en contact de deux solides de nature chimique différente se traduit alors par un passage progressif des atomes de l'un dans l'autre (figure 3.21) et une évolution progressive en tout point des concentrations en chacun des deux éléments. Ce phénomène a des conséquences très importantes sur les transformations de structure et de composition des solides (cf. chapitre 5) ainsi que de nombreuses applications pratiques dans tous les types de matériaux.

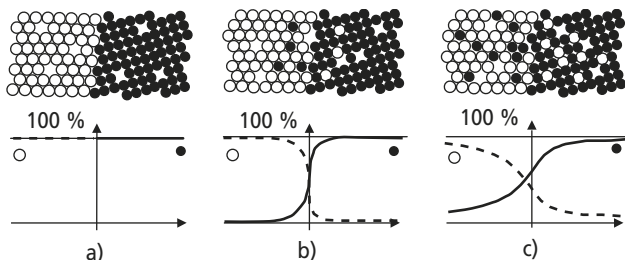


Figure 3.21 Interdiffusion progressive de deux solides purs et profils de concentration correspondants.

a) $t = 0$; b) $t_1 > 0$; c) $t_2 > t_1$.

b) Lois de Fick

Flux J . Quantité de matière M traversant perpendiculairement une aire A pendant le temps t :

$$J = \frac{M}{A \cdot t} \quad (3.12)$$

Première loi de Fick. Évolution de la concentration avec le point considéré :

$$J(x) = -D \frac{\partial C(x)}{\partial x} \quad (3.13)$$

où $J(x)$ est le flux d'une espèce chimique dans la direction x , $C(x)$ la concentration de cette espèce en tout point d'abscisse x , et D (m²/s) est le **coefficient de diffusion** de l'espèce chimique concernée.

Deuxième loi de Fick. Évolution de la concentration avec le temps :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.14)$$

Variations du coefficient de diffusion.

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_D}{R \cdot T}\right) \quad (3.15)$$

où D_0 (m²/s) est une constante liée à la fréquence de saut des atomes, ΔH_D (J/mole) est l'enthalpie molaire d'activation de la diffusion concernée, R est la constante des gaz parfaits et T (K) la température absolue.

Tableau 3.2 EXEMPLES DE VALEURS DE COEFFICIENTS DE DIFFUSION DANS LE FER.

Élément diffusant	Gamme de températures	Structure du fer	D_0 (cm ² /s)	ΔH_D (kJ/mole)
C	500-800 °C (773-1 073 K)	Fe α	0,34	103
C	800-1 000 °C (1 073-1 273 K)	Fe γ	0,16	138
N	500-800 °C (773-1 073 K)	Fe α	0,91	168
N	800-1 000 °C (1 073-1 273 K)	Fe γ	0,005	77
Ni	1 100-1 390 (1 373-1 663 K)	Fe γ	0,44	285

La diffusion existe naturellement aussi au sein des liquides et des gaz, avec des lois analogues, mais des coefficients de plusieurs ordres de grandeur plus élevés que dans les solides.

c) Applications

Diffusion à travers une paroi. Les concentrations C_1 et C_2 ($> C_1$) en espèces diffusantes sont supposées constantes sur chacune des faces de la paroi (figure 3.22; c'est par exemple le cas d'un gaz diffusant à travers une paroi poreuse). En régime permanent, le flux à travers la paroi est constant; la première loi de Fick indique que le gradient de concentration est constant, donc que le profil de concentration est linéaire dans l'épaisseur de la paroi.

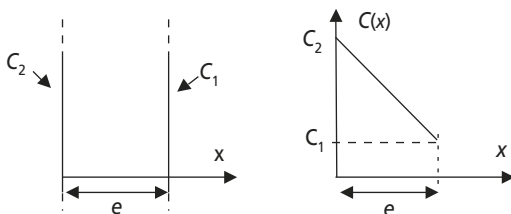


Figure 3.22 Diffusion uniforme à travers une paroi d'étendue infinie et d'épaisseur e .

Croissance d'une couche d'oxyde. Soit un métal en contact avec une atmosphère oxydante (figure 3.23). Un film d'oxyde se forme à la surface du métal, et son épaisseur e croît grâce à la diffusion à travers la couche des ions oxygène de l'atmosphère qui vont réagir avec les atomes à la surface du métal. La vitesse de croissance de la couche de/dt est proportionnelle au flux $J(t)$ d'atomes d'oxygène qui atteignent la surface du métal : $de/dt = k J(t)$. Les concentrations en oxygène dans l'atmosphère C_{atm} et à la surface du métal $C_{mét}$ restent constantes, donc leur écart $\Delta C = C_{mét} - C_{atm}$ (< 0) également. La première loi de Fick donne alors :

$$J(t) = -D \frac{\Delta C}{e(t)} \quad \text{d'où} \quad \frac{de}{dt} = -k \cdot D \frac{\Delta C}{e(t)} \quad (3.16)$$

d'où après intégration :

$$e^2(t) = -(2k \cdot D \cdot \Delta C)t = K^2 \cdot t \quad (3.17)$$

La loi de croissance de l'épaisseur d'oxyde est donc de type parabolique, de la forme $e(t) = K\sqrt{t}$; l'expérience permet de le vérifier dans de nombreux cas où la croissance est contrôlée par la diffusion de l'oxygène.

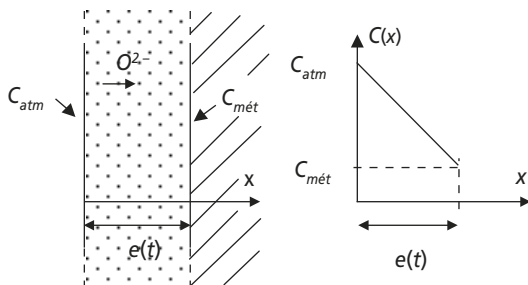


Figure 3.23 Diffusion de l'oxygène à travers une couche d'oxyde en cours de croissance.

Diffusion d'une couche mince. Une couche mince d'épaisseur e_0 d'un matériau A est déposée à la surface d'un substrat de matériau B (figure 3.24). Si l'ensemble couche + substrat est porté en température, le matériau du dépôt diffuse vers le substrat et la composition de

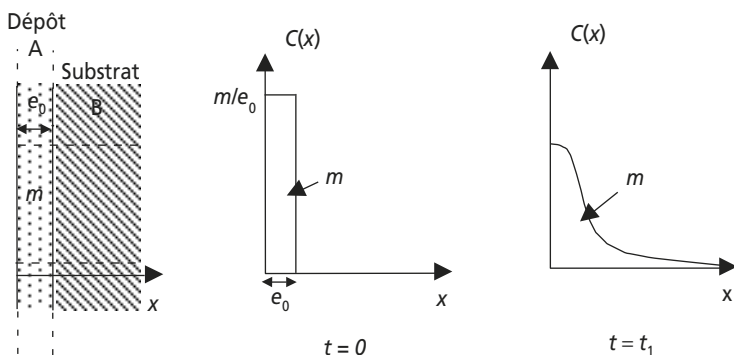


Figure 3.24 Diffusion progressive du matériau A d'un revêtement vers le substrat B. Évolution du profil de concentration de A.

l'ensemble tend à s'homogénéiser, avec conservation de la masse m de soluté A déposée par unité de surface du substrat.

L'utilisation des deux lois de Fick conduit à l'intégration d'équations différentielles par rapport au temps t et à la distance x ; en tenant compte des conditions initiales et aux limites du problème, on aboutit à une solution de la forme :

$$C(x,t) = \frac{m}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (3.18)$$

3.5.3 Transformations allotropiques

Le type de structure cristalline stable pour un solide donné peut varier sous l'effet de la température et de la pression. Dans le cas d'un corps pur, on parle de **transformation allotropique**.

Ces changements de structure s'accompagnent de variations de masse volumique et de propriétés mécaniques. Ils ont des conséquences particulièrement importantes sur l'élaboration et les traitements des mélanges de corps purs qui présentent de telles transformations allotropiques. La figure 3.25 en montre trois exemples.

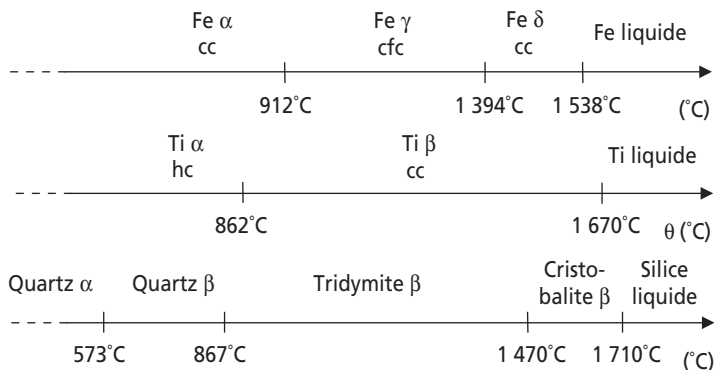


Figure 3.25 Exemples des transformations allotropiques du fer, du titane et de la silice en fonction de la température.

3.6 PRINCIPALES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION CHIMIQUE ET STRUCTURALE

La quasi-totalité des méthodes de caractérisation chimique et structurale des matériaux à l'état solide est basée sur les interactions entre un rayonnement ou un faisceau incident et le matériau à étudier. Tous les types de rayonnements ou de faisceaux de particules peuvent être appliqués à l'étude des matériaux, depuis les ondes infra-rouges jusqu'aux neutrons ou aux ions lourds. Seules les techniques les plus courantes seront mentionnées ici. Les effets de diffraction permettent d'étudier la structure cristalline, tandis que les défauts de structure provoquent des fluctuations locales d'intensité de la plupart des interactions mentionnées ci-dessus. La figure 3.26 compare l'échelle à laquelle se situent les détails de structure des matériaux et les échelles d'observation que permettent les principales méthodes d'examen.

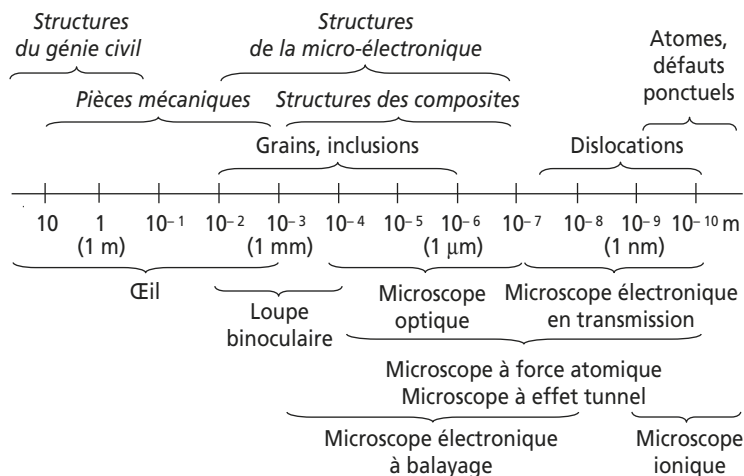


Figure 3.26 Échelle des détails de structure des matériaux comparée à l'échelle d'observation des principales techniques d'étude microstructurale.

3.6.1 Techniques d'observation et de caractérisation structurale

a) Microscopie optique

Elle permet d'observer certains éléments de la microstructure des matériaux jusqu'à une taille de l'ordre de quelques dixièmes de microns : inclusions, solides à structure et composition hétérogènes, taille et forme des grains dans les polycristaux... Les dislocations et les défauts ponctuels échappent néanmoins à la résolution du microscope optique.

L'observation peut s'effectuer en transmission sur les matériaux transparents (polymères, minéraux, certains composites), découpés en lames échantillons assez fines pour être traversées par la lumière. Sur les métaux, l'examen se fait en réflexion sur la surface de l'échantillon, polie et éventuellement attaquée par un réactif qui permet de mettre en évidence les hétérogénéités et les défauts.

La microscopie optique est la technique d'examen de base la plus pratiquée. Elle a fait l'objet de nombreux perfectionnements techniques permettant d'améliorer le contraste, la résolution et la profondeur de champ. Ainsi, l'éclairage en lumière polarisée permet d'exploiter les propriétés optiques de la surface ou de l'épaisseur du matériau observé pour détecter des variations de structure, de relief ou de composition.

b) Microscopie Électronique en Transmission (MET)

Un faisceau d'électrons accélérés par une haute tension peut se propager sous vide, traverser un objet solide suffisamment fin (« lame mince » d'épaisseur de l'ordre de $0,1\ \mu\text{m}$) et être élargi par une lentille électromagnétique de manière à former une image agrandie sur un écran fluorescent (figure 3.27).

Le grossissement jusqu'à 300 000 fois permet de visualiser non seulement les plus fins précipités ou les dislocations des matériaux cristallins, mais également les plans et les rangées atomiques dans les cristallins ou dans les joints de grains et de phases. De plus, l'étude des faisceaux diffractés permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline et l'orientation de l'objet (cf. § 3.6.2). En contrepartie, la préparation de l'échantillon, les observations et leur exploitation sont longues et délicates.

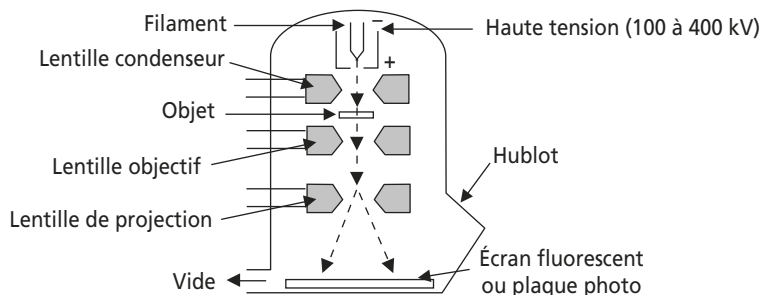


Figure 3.27 Schéma de principe d'un microscope électronique en transmission (MET).

c) Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Lorsqu'un faisceau d'électrons accélérés rencontre un objet massif, leurs interactions produisent divers types de rayonnements (figure 3.28.a), exploitables pour l'étude de la topographie et de la composition de la surface de l'objet. Dans un Microscopie Électronique à Balayage (MEB),

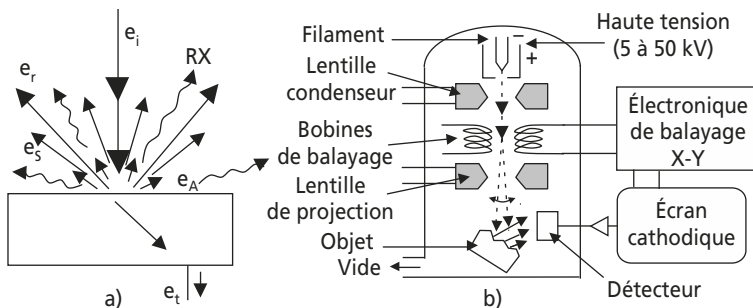


Figure 3.28

a) Interactions entre un faisceau d'électrons incidents (e_i) et la surface d'un échantillon (e_r : électrons rétrodiffusés; e_s : électrons secondaires; e_A : électrons Auger; e_t : électrons transmis; RX : émission de rayons X par fluorescence). b) Schéma de principe d'un Microscopie Électronique à Balayage (MEB).

figure 3.28.b), le faisceau d'électrons balaye en X et Y un rectangle de la surface de l'échantillon; de manière synchronisée, le faisceau d'un écran cathodique forme une image dont l'intensité en chaque point est modulée par un signal en provenance de la surface de l'échantillon, recueilli par divers détecteurs.

- Soit le signal des électrons rétrodiffusés, qui proviennent d'interactions élastiques avec l'échantillon; son intensité croît avec le numéro atomique des éléments contenus dans l'échantillon.
- Soit le signal des électrons secondaires, ré-émis par les atomes de l'échantillon à l'issue de chocs inélastiques; son intensité est surtout fonction de l'orientation locale de la surface de l'échantillon.
- Soit le signal des rayons X, dont l'énergie est caractéristique de la nature des éléments présents dans l'échantillon; l'acquisition de ce signal nécessite un comptage de longue durée du spectre d'énergie des rayons X ré-émis.
- L'énergie des électrons Auger est également caractéristique des éléments chimiques présents à l'extrême surface de l'échantillon, et en permet un dosage précis; ce dosage est généralement effectué dans un spectromètre spécialement conçu (cf. 3.6.3).

Les images obtenues offrent donc diverses possibilités de détection (topographie, composition...) et se caractérisent par une grande profondeur de champ. L'examen d'un échantillon au MEB ne demande pas de préparation spéciale mais nécessite cependant que l'échantillon soit conducteur de l'électricité, faute de quoi il accumule progressivement les charges électriques au cours de l'observation. Les échantillons non métalliques doivent donc être revêtus d'un film conducteur déposé par évaporation (C amorphe, Au...).

d) Microscopies en champ proche

Une génération d'appareils créés et développés à partir des années 1980 permet d'étudier le relief des surfaces solides jusqu'à l'échelle atomique en les parcourant à l'aide d'une pointe très fine commandée par des translateurs piézo-électriques.

- Dans un **microscope à effet tunnel**, la translation en Z est asservie de manière à conserver une intensité constante au courant électrique

passant entre la pointe et l'échantillon (figure 3.29.a). Une image de la surface est formée en modulant l'intensité en chaque point du balayage X-Y par l'intensité de la commande de translation en Z. Cette exploration nécessite évidemment un échantillon conducteur de l'électricité.

- Dans un **microscope à force atomique**, l'altitude exacte du contact entre la pointe mobile et la surface de l'échantillon est suivie par mesure de la déflexion du support flexible de la pointe (figure 3.29.b).

Ces techniques ne peuvent s'utiliser que sur des surfaces parfaitement propres à l'échelle atomique. Elles permettent d'explorer aussi bien la topographie des surfaces sur quelques dizaines de microns, que la position individuelle des atomes et éventuellement leur nature.

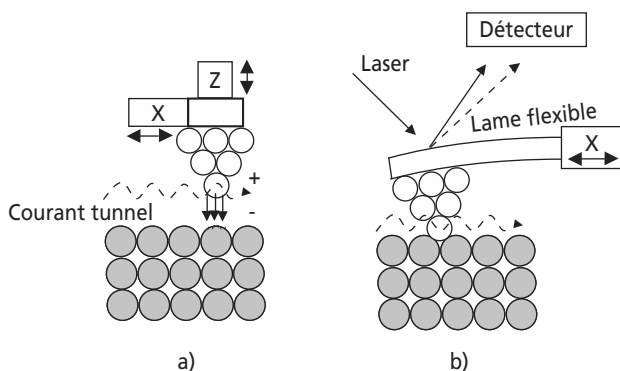


Figure 3.29

a) Schéma de principe d'un microscope à effet tunnel. b) Schéma de principe d'un microscope à force atomique.

3.6.2 Techniques d'étude de la structure cristalline

Lorsqu'un rayonnement incident de longueur d'onde fixée rencontre un matériau cristallin, la périodicité des positions atomiques engendre des interférences alternativement constructives et destructives des ondes renvoyées par chacun des atomes (figure 3.30). Le résultat équivaut à

des réflexions de l'onde incidente sur chacune des familles (h, k, l) de plans cristallins lorsque la condition exprimée par la **loi de Bragg** est satisfaite :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (3.19)$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident, θ l'angle d'incidence, d_{hkl} la distance des plans (h, k, l) et n un nombre entier.

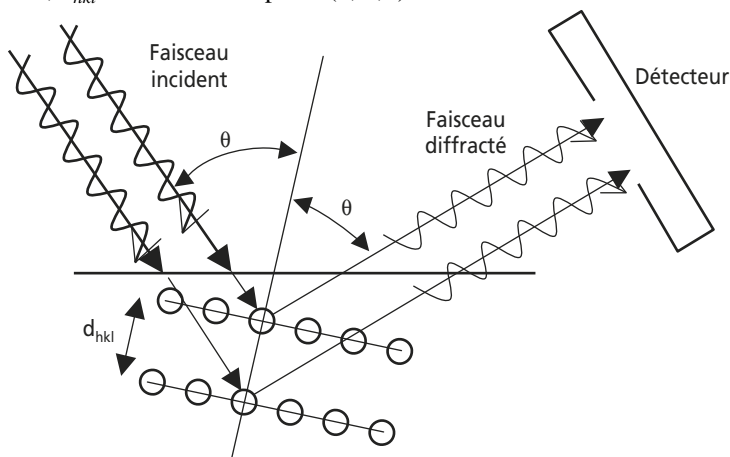


Figure 3.30 Diffraction d'une onde incidente par une famille de plans atomiques d'un cristal.

a) Diffraction des rayons X

Soumis à un faisceau de rayons X, un échantillon cristallin renvoie des faisceaux diffractés dont les écarts angulaires avec le faisceau incident renseignent sur les plans cristallins qu'il contient et leurs distances caractéristiques. Ces faisceaux diffractés sont localisés soit à l'aide de plaques photographiques, soit à l'aide de détecteurs adaptés.

Différentes techniques sont couramment utilisées pour obtenir ces diagrammes de diffraction de rayons X, selon que l'échantillon examiné est monocristallin ou polycristallin. La comparaison des spectres obtenus avec ceux de bibliothèques de structures connues permet d'identifier les cristaux étudiés et de trouver leurs paramètres de maille.

b) Autres techniques de diffraction

Outre les rayons X, les électrons produisent également des diagrammes de diffraction sur les échantillons cristallins examinés au Microscope Électronique en Transmission. De manière analogue, des faisceaux de rayons γ ou de neutrons, moins courants, sont parfois utilisés.

En Microscopie Électronique à Balayage, lorsque l'échantillon observé est cristallin et possède un bon état de surface, des effets de « canalisation » préférentielle par les plans cristallins peuvent se manifester sur les électrons rétrodiffusés (*Electron Back-Scattered Diagrams* ou EBSD); ces diagrammes peuvent être utilisés pour déterminer l'orientation des différents grains émergents sur la surface examinée.

3.6.3 Techniques d'analyse chimique

Seules seront mentionnées ici les méthodes les plus courantes d'analyse sur échantillons à l'état solide, à l'exclusion des méthodes destructives passant par la mise en solution liquide de l'échantillon, la solution étant ensuite dosée par les techniques classiques de chimie analytique. Ces méthodes sont toutes basées sur l'analyse des particules ou rayonnements émis par l'échantillon sous l'effet d'une excitation; ces signaux proviennent toujours de la couche superficielle de l'échantillon (de quelques 10^{-6} à 10^{-7} m), car ils sont très fortement absorbés par la plupart des matériaux.

a) Spectrométrie d'émission X

Cette méthode est basée sur l'analyse du spectre de rayons X ré-émis par un atome excité par un rayonnement incident, en général un faisceau d'électrons (cf. figure 3.28.a). Ces électrons incidents transfèrent une partie de leur énergie aux électrons des atomes de la cible, et ceux-ci se trouvent temporairement élevés à un niveau d'énergie supérieur (cf. chapitre 2), en situation instable. En revenant à leur couche et leur niveau d'origine, ces électrons libèrent leur excès d'énergie sous forme d'un rayonnement X dont le spectre de longueurs d'ondes est caractéristique des transitions de niveau d'énergie effectuées, donc de la nature de l'élément chimique concerné.

Le rayonnement X ré-émis est analysé à l'aide de spectromètres adaptés, permettant l'acquisition de l'ensemble du spectre pour détecter les différents éléments présents (analyse **en dispersion d'énergie**, couplée en général avec un MEB ou un MET), ou en calant l'acquisition sur l'énergie correspondant à un élément donné, dont on peut alors faire un dosage plus précis (analyse **en sélection d'énergie**, effectuée sur une Microsonde Électronique, appareil dédié à ce type de mesure sur des échantillons à surface plane polie).

b) Spectroscopie d'électrons Auger

Les **électrons Auger** sont ré-émis par les atomes d'un solide frappé par un faisceau électronique (cf. figure 3.28.a) à la suite d'un transfert d'énergie complexe entre un électron incident et les électrons de l'atome-cible. Émis par les couches périphériques des atomes, les électrons Auger possèdent une énergie faible, mais caractéristique de l'espèce atomique émettrice. La profondeur d'« échappement », limite au-delà de laquelle ils ne peuvent plus atteindre la surface libre du solide où ils sont créés, est de l'ordre du nanomètre, ce qui fait de la spectroscopie Auger une véritable technique d'analyse des premières couches atomiques de la surface d'un solide.

Un spectromètre Auger se compose d'un canon à électrons à énergie réglable dirigé vers l'échantillon, et d'un analyseur en énergie des électrons émis par la surface, le tout dans une enceinte sous ultra-vide. Il est souvent aussi équipé d'un canon à ions permettant la décontamination et le décapage progressif de la surface étudiée. Le spectre recueilli présente des pics d'intensité que l'on sait attribuer par étalonnage sur des éléments purs. Outre l'identification des éléments présents, un dosage quantitatif approximatif est également possible.

c) Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

L'impact d'un ion ou d'un atome neutre de quelques kilo-électronvolts sur un solide provoque des collisions atomiques en cascade dont certaines se terminent par l'éjection d'un ou plusieurs atomes situés dans les couches superficielles. Ces atomes expulsés s'ionisent spontanément, et l'étude des masses de ces **ions secondaires** fournit une indication sur la composition globale des couches superficielles de l'échantillon-cible.

Il est à noter que la cible est progressivement érodée par le faisceau d'ions primaires, ce qui permet de tracer des profils de composition en profondeur.

L'appareil destiné à ce type d'étude comprend donc un canon à ions primaires (nature des ions variable et énergie réglable) et un spectromètre de masse à champ magnétique pour analyser les ions secondaires.

d) Microscopie ionique et sonde atomique

Un microscope ionique utilise un échantillon aminci en forme de pointe très fine. Cette pointe est portée à un potentiel électrique positif élevé (1 à 30 kV) et le champ électrique qui l'entoure présente des maximums localisés au niveau des aspérités que constituent les quelques atomes localisés à l'extrémité. Au voisinage de la pointe, un gaz (He, Ne, Ar, H...) est introduit en faible quantité dans l'enceinte de l'appareil, maintenue sous ultra-vide; les atomes de gaz sont ionisés au voisinage de la pointe et éjectés perpendiculairement aux lignes équipotentielles locales, avec des flux maximums aux emplacements des maximums du

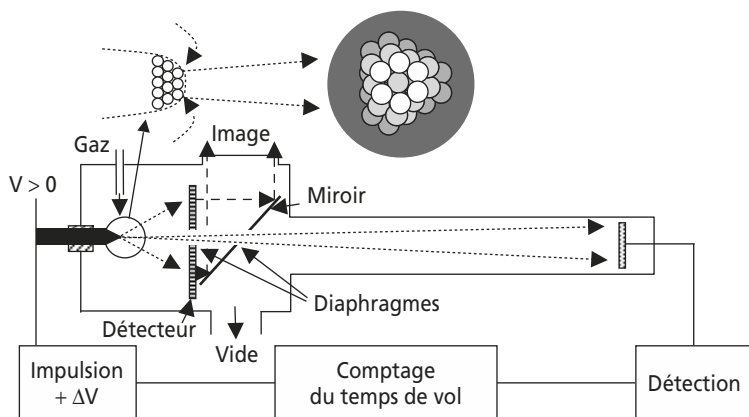


Figure 3.31 Schéma de principe d'un microscope ionique couplé à une sonde atomique à mesure de temps de vol.

champ électrique. La réception de ces ions sur un écran approprié permet donc de reconstituer une image des positions des atomes de la pointe (figure 3.31).

Sans introduction de gaz, si on superpose des impulsions de courte durée et de valeur appropriée au potentiel électrique de la pointe, les atomes les plus instables de l'extrémité (les moins fortement liés aux atomes voisins) peuvent s'évaporer, s'ioniser et être eux aussi éjectés. On peut ainsi « peler », atome par atome, couche après couche, l'extrémité de la pointe. Si on envoie le faisceau d'ions éjectés vers un détecteur situé au fond d'un tube sous vide de longueur suffisante, on peut mesurer leur « temps de vol », entre l'impulsion de potentiel et la réception sur le détecteur : il est fonction du rapport masse/nombre de charges de l'ion, ce qui permet son identification. Outre l'image obtenue par microscopie ionique, cette **sonde atomique** permet donc de reconstituer site par site la composition du matériau constituant la pointe. Malgré ces performances séduisantes, l'utilisation de la sonde atomique est limitée par les difficultés de préparation des échantillons (qui sont obligatoirement constitués d'un matériau conducteur électrique), et par la difficulté d'exploitation des résultats.

3.6.4 Acronymes usuels des techniques de caractérisation les plus courantes

Acronyme anglais	Signification	Acronyme français	Signification
AAS	<i>Atomic Absorption Spectrophotometry</i>	SAA	Spectrophotométrie d'Absorption Atomique
AES	<i>Auger Electron Spectrometry (or Spectroscopy), Atomic Emission Spectrometry</i>		Spectrométrie (ou Spectroscopie) d'électrons Auger
AFM	<i>Atomic Force Microscope</i>		Microscopie à force atomique

Acronyme anglais	Signification	Acronyme français	Signification
ATR-IR	<i>Attenuated Total Reflection Infra-Red (Spectrometry)</i>		Spectrométrie infra-rouge à réflexion totale atténuée
EDX(RS)	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectrometry</i>		Spectrométrie de Rayons X à dispersion d'énergie
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectrometry</i>		Spectrométrie d'électrons en perte d'énergie
EPMA	<i>Electron Probe Microanalysis</i>		Microsonde électronique, Microsonde de Castaing
ESCA (= XPS)	<i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i>		Analyse chimique par spectroscopie d'électrons
EXAFS	<i>Extended X-Ray Absorption Fine Structure (Spectrometry)</i>		Spectrométrie étendue de structure fine d'absorption de rayons X
FIB	<i>Focused Ion Beam (Erosion)</i>		Usinage par faisceau d'ions focalisé
FIM	<i>Field Ion Microscopy</i>		Microscopie Ionique
FTIR	<i>Fourier Transform Infra-Red (Spectrometry)</i>		Spectrométrie infra-rouge par transformée de Fourier
GDMS	<i>Glow Discharge Mass Spectrometry</i>		Spectrométrie de masse à décharge luminecente
GDOES	<i>Glow Discharge Optical Emission Spectrometry</i>		Spectrométrie optique à décharge luminecente

Acronyme anglais	Signification	Acronyme français	Signification
ICP-AAS	<i>Inductively Coupled Plasma Atomic Absorption Spectrometry</i>	ICP-SOE	Spectrométrie d'absorption atomique à plasma à couplage inductif
ICP-AES	<i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry</i>		Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>		Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>		Spectrométrie optique d'émission à plasma à couplage inductif
LRMA	<i>Laser Raman Micro-Analysis</i>		Micro-analyse Raman à excitation laser
MRI	<i>Magnetic Resonance Imaging</i>	IRM	Imagerie par Résonance Magnétique
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>		Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford
RHEED	<i>Reflection High Energy Electron Diffraction</i>		Diffraction d'électrons à haute énergie par réflexion
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>	MEB	Microscopie Électronique à Balayage
SIMS	<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i>		Spectrométrie de masse d'ions secondaires
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>		Microscopie à effet tunnel

Acronyme anglais	Signification	Acronyme français	Signification
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>	MET	Microscopie Électronique en Transmission
UPS	<i>Ultraviolet Photoemission Spectrometry</i>		Spectrométrie de Photoémission UV
WDS, WD-XRS (= EPMA)	<i>Wavelength Dispersive (X-Ray) Spectrometry</i>		Spectrométrie de rayons X à dispersion de longueur d'onde (= microsonde électronique)
XAS	<i>X-ray Absorption Spectrometry</i>		Spectrométrie d'Absorption des Rayons X
XPS (= ESCA)	<i>X-ray Photoelectron Spectrometry</i>		Spectrométrie d'émission de photoélectrons sous l'effet de photons X incidents
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>		Diffraction de rayons X
XRS	<i>X-Ray (fluorescence) Spectrometry</i>		Spectrométrie de fluorescence de rayons X

Remarque : sauf exception, les acronymes anglais sont fréquemment utilisés même en français.

Chapitre 4

Équilibre thermodynamique

4.1 CHANGEMENTS DE STRUCTURE DANS UN MATÉRIAU

4.1.1 Exemple de la solidification

Lorsqu'on mesure en fonction du temps la température que prend spontanément une pièce de matériau inerte (qui ne subit aucun changement d'état ni de structure) porté d'un milieu à une température T_0 à un milieu à une température T_1 , la courbe observée est décrite par la **loi de Fourier** de type exponentiel, schématisée sur la figure 4.1.

Or, les changements de structure d'un corps pur (changements d'état, transformations allotropiques) s'effectuent le plus souvent sous l'effet des

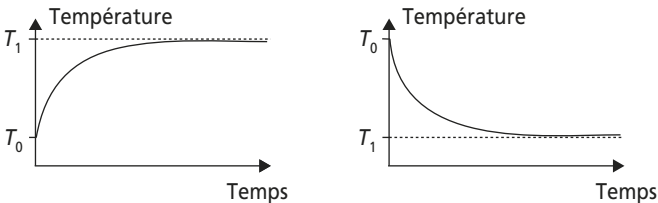


Figure 4.1 Courbes d'échauffement ou de refroidissement spontané d'un morceau de matériau inerte.

variations de température (cf. chapitre 1). Pour un corps pur qui passe de l'état solide à l'état liquide au cours du chauffage, la courbe « température $\times$ temps » présente (dans le cas idéal) un palier à la température de fusion T_F ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour l'eau pure par exemple); le même phénomène se produit au refroidissement, à la température de solidification $T_S = T_F$ (figure 4.2).

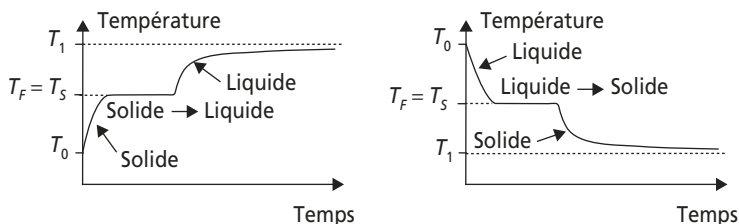


Figure 4.2 Courbes d'échauffement ou de refroidissement spontané d'un corps pur passant de l'état liquide à l'état solide (en conditions idéales).

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**. Dans le cas de la solidification d'un corps pur, ce dégagement de chaleur latente est suffisant pour maintenir constante la température pendant toute la solidification, en dépit de l'absorption des calories par le milieu extérieur; l'effet inverse se produit lors de la fusion. La température ne peut donc varier que lorsque cette **transformation isotherme** est achevée.

4.1.2 Notion de phase

On appelle « phase » tout ensemble de particules de matière à limites bien définies qui possède :

- une composition chimique homogène et des propriétés chimiques propres (réactivité, acidité...) la rendant identifiable par analyse chimique;
- une structure homogène à l'échelle atomique (gaz ou liquide ou solide, structure cristalline donnée...);
- des propriétés physiques homogènes (couleur, dureté, masse volumique...) qui la rendent identifiable et séparable du milieu qui l'entoure.

Par exemple, dans le cas d'un mélange eau solide + eau liquide à 0 °C, l'ensemble des morceaux de glace constitue la phase « eau solide », l'ensemble du liquide constitue la phase « eau liquide » : le mélange contient donc **deux phases différentes** (qui ont dans ce cas particulier la même composition chimique).

La réaction (4.1) est un exemple de réaction physico-chimique appelée **transformation de phases**.

4.1.3 Constituants et constitution d'un mélange

On nomme **constituants** les éléments chimiques ou les corps purs à partir desquels est formé un mélange (mélange **binaire** = deux constituants; mélange **ternaire** = trois constituants). La **composition chimique globale du mélange** est définie par les concentrations (massiques ou atomiques, cf. 3.3.1) en chacun de ses constituants (leur somme est égale à 100 %).

La **constitution** d'un mélange décrit complètement son état physique et chimique dans les conditions expérimentales considérées. Elle comporte :

- le **nombre** et l'**identité** des phases présentes dans le mélange, qui définissent la **nature** de ce mélange;
- la **composition chimique** ou **concentration** de chaque phase (concentrations en chacun des éléments purs constituant la phase, telle qu'une analyse chimique peut les fournir);
- la **fraction massique** de chaque phase dans le mélange (rapport masse de la phase/masse totale du mélange, telle qu'une pesée de chaque phase après séparation peut permettre de le déterminer).

Dans chaque phase, la somme de toutes les concentrations est égale à 100 %. Dans le mélange, la somme des fractions massiques des phases est égale à 100 %.

4.1.4 Règle des phases ou règle de Gibbs

ν est la **variance** d'un mélange c'est-à-dire le nombre de paramètres physiques ou chimiques (pression, température, composition globale, fractions massiques des phases...) qu'il est possible de faire varier arbitrairement sans changer la **nature** du système (nombre et identité des phases présentes) ou bien encore le nombre de « degrés de liberté » du mélange;

c est le nombre de constituants du mélange;

p est le nombre de paramètres physiques (ex. : pression et température, $p = 2$) susceptibles d'influer sur la nature du mélange à l'équilibre;

ϕ est le nombre de phases présentes dans le mélange à l'équilibre.

La **règle de la variance** ou **règle des phases** ou **règle de Gibbs** s'énonce, dans un mélange à l'équilibre :

$$\nu = c + p - \phi \quad (4.2)$$

Dans les mélanges à l'état condensé (comprenant uniquement des phases liquides ou solides), la pression doit présenter des variations énormes pour modifier sensiblement la constitution à l'équilibre du mélange; pour les matériaux industriels couramment élaborés et utilisés au voisinage de la pression atmosphérique, la température sera alors le seul paramètre physique d'influence non négligeable : $p = 1$. On aura donc :

$$\nu = c + 1 - \phi \quad (4.3)$$

Un système à variance nulle ($\nu = 0$) ne peut subir aucune variation de température ni de composition chimique sans voir apparaître une nouvelle phase ou disparaître une des phases existantes.

4.2 DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE DE PHASES

Un **diagramme d'équilibre de phases** (ou, en plus court, **diagramme de phases**) est un diagramme qui permet de représenter la constitution d'un mélange de corps purs à l'équilibre, en fonction de sa composition globale et de sa température.

4.2.1 Systèmes à un constituant

Pour $c = 1$, (4.3) devient : $\nu = 1 + 1 - \phi = 2 - \phi$ (4.4)

Dès qu'il contient deux phases en présence, un système à un seul constituant a une variance nulle : ceci traduit le fait que, par exemple lors de la solidification d'un corps pur évoquée au § 4.1.1, la température demeure constante aussi longtemps que le solide et le liquide coexistent. Il en est de même lors des transformations allotropiques d'un corps pur.

La composition étant invariable, le diagramme d'équilibre de phases d'un corps pur se présente comme un simple axe de température assorti de l'indication de la phase présente dans chaque intervalle de température. À la limite de chaque intervalle, deux phases coexistent et la variance est nulle. À titre d'illustration, la figure 4.3 présente le diagramme d'équilibre de phases du **fer pur** (cf. figure 3.25) et une courbe de refroidissement en fonction du temps (courbe d'**analyse thermique**) où apparaissent les paliers de température lors de chaque coexistence de deux phases. La transformation de Curie, à 768 °C, ne représente pas une réelle transformation de phase, mais un simple passage de l'état paramagnétique à l'état ferromagnétique : il ne s'accompagne donc pas

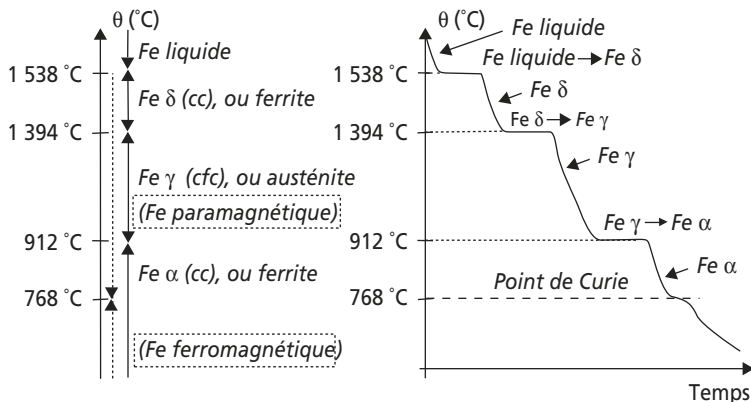


Figure 4.3 Diagramme d'équilibre de phases du fer pur et courbe d'analyse thermique d'un refroidissement à partir de 1 600 °C jusqu'à 20 °C.

d'un palier de température avec variance nulle, mais simplement d'un léger dégagement de chaleur insuffisant pour maintenir la température constante.

4.2.2 Mélanges à deux constituants

Pour $c = 2$, (4.3) devient : $\nu = 2 + 1 - \phi = 3 - \phi$ (4.5)

La variance ne peut donc devenir nulle que si le mélange contient trois phases en présence.

Le diagramme d'équilibre de phases d'un mélange binaire A-B comporte en ordonnées un axe de température et en abscisse un axe de composition gradué de A pur (100 % A = 0 % B) à B pur (100 % B = 0 % A); sur les axes de température correspondant à chacun des corps purs se retrouvent les points de changement d'état ou de transformation allotropique de ces constituants. Le diagramme est subdivisé en domaines correspondant à la présence d'une seule phase (domaine **monophasé**) ou de deux phases coexistantes (domaine **biphasé**), selon les coordonnées du **point constitutif** du mélange. Les domaines monophasés et biphasés alternent sur le diagramme. La figure 4.4.a schématise un cas simple de tel diagramme. Le **liquidus** est la courbe au-dessus de laquelle tout le mélange est à l'état liquide; le **solidus** est la courbe en dessous de laquelle tout le mélange est à l'état solide; l'intervalle entre liquidus et solidus comporte à la fois une phase solide et une phase liquide.

a) Règles de lecture des diagrammes binaires

Pour A pur ou B pur, les valeurs de la variance suivent les variations étudiées en 4.2.1 et les courbes d'analyse thermique présentent un palier isotherme pendant les solidifications. Pour les mélanges A-B :

Si le point constitutif est situé dans un domaine monophasé (comme M ou P sur la figure 4.4.a), la variance vaut $\nu = 2 + 1 - 1 = 2$; le point constitutif peut être déplacé librement en abscisse et en ordonnée (dans les limites du domaine) sans qu'aucune phase n'apparaisse ou ne disparaisse. La constitution se lit directement sur le diagramme :

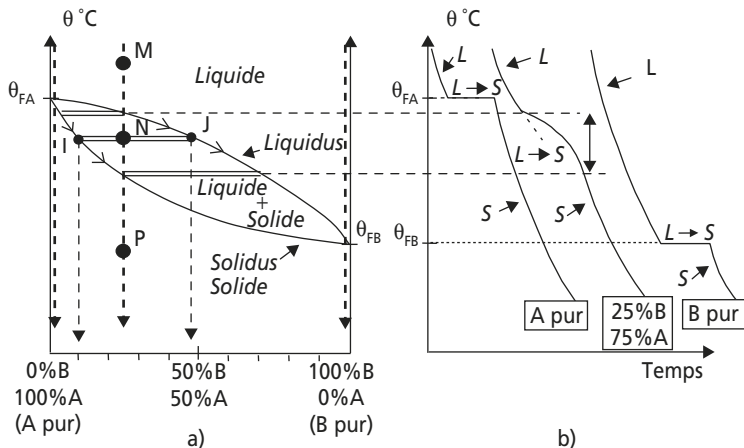


Figure 4.4

a) Diagramme d'équilibre de phase binaire A-B. b) Courbes d'analyse thermique de différents mélanges.

- Nombre de phases : 1 ; identité de la phase : à lire sur le diagramme (liquide en M ou solide en P).
- Composition de la phase : à lire sur le diagramme d'après l'abscisse du point constitutif (c'est aussi la composition globale du mélange : 25 % B, 75 % A en M ou P).
- Fraction massique de la phase : 100 % (en effet, comme cette phase est seule, elle représente la totalité de la masse de l'alliage).

Si le point constitutif est situé dans un domaine biphasé (comme N sur la figure 4.4.a), la variance vaut $\nu = 2 + 1 - 2 = 1$; on dispose du choix arbitraire de la température **ou** d'une composition. Les deux phases peuvent coexister sur toute une plage de température choisie arbitrairement (cf. courbe d'analyse thermique figure 4.4.b), mais leurs compositions sont alors définies ; inversement, si on choisit arbitrairement la composition de l'une des deux phases, la température à laquelle elle présente cette composition est définie, de même que la composition de l'autre phase. La constitution du mélange se lit sur le diagramme en respectant des règles de lecture simples :

- Nombre de phases : 2; identité des phases : à lire sur le diagramme (en N : liquide + solide).
- La composition des phases est donnée par la **règle de l'horizontale** : les deux phases en présence sont représentées par les deux extrémités gauche et droite du segment horizontal ou **conode**, passant par le point constitutif et joignant les limites du domaine biphasé. En N, la conode est le segment IJ. Le point I représente la phase solide, le point J représente la phase liquide. Les abscisses des extrémités de la conode indiquent les compositions de chacune des deux phases : le solide en I est à 10 % B, 90 % A; le liquide en J est à 48 % B, 52 % A.
- La fraction massique des phases est donnée par la **règle des leviers** ou **règle des segments inverses** : la fraction massique de chaque phase est égale à la longueur du segment opposé sur la conode, rapportée à la longueur totale de la conode. Par exemple en N sur la figure 4.4.a : la phase liquide est représentée par le point J; sa fraction massique est proportionnelle au segment opposé IN : $m_L \% = \text{IN}/\text{IJ}$. La phase solide est représentée par le point I; sa fraction massique est proportionnelle au segment opposé NJ : $m_S \% = \text{NJ}/\text{IJ}$.

NB : Pour le calcul des fractions **massiques**, la longueur des segments sur la conode doit être exprimée en unités de concentration **massique** (un calcul en concentrations atomiques n'aurait aucun sens).

Dans le cas d'un mélange quelconque du diagramme 4.4.a, la solidification ou la fusion ne sont donc pas isothermes ($\nu = 1$). Pendant la traversée du domaine biphasé, le point représentant la phase liquide suit le liquidus, le point représentant la phase solide suit le solidus. La réaction en cours s'accompagnant d'un dégagement de chaleur au refroidissement (insuffisant cependant pour maintenir la température constante), la courbe d'analyse thermique marque un changement de pente et reste au-dessus d'une simple loi de Fourier.

b) Équilibres à trois phases

Le diagramme binaire de la figure 4.5.a présente une situation où, au point E (température θ_E et composition $m_E \%$), s'interpénètrent deux

domaines à deux phases. L'application des règles de lecture conduit à conclure à la présence simultanée des phases liquide L, solide α et solide β . En E, la variance vaut donc $\nu = 2 + 1 - 3 = 0$: température et compositions des trois phases sont fixées aussi longtemps qu'elles sont en présence (cf. figure 4.5.b), c'est-à-dire aussi longtemps que dure la **réaction eutectique** :

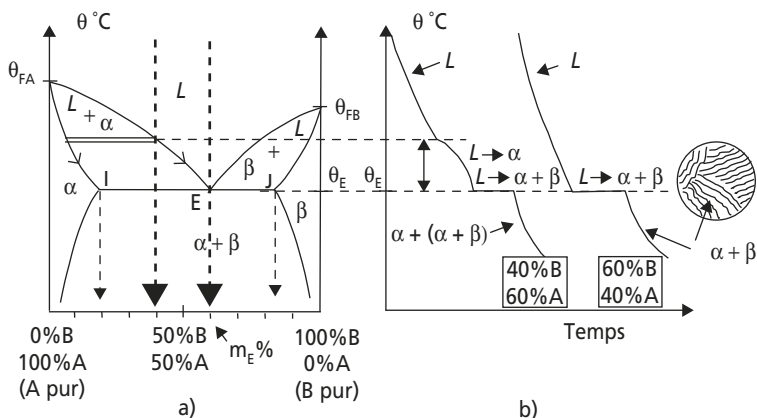
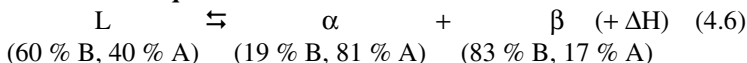


Figure 4.5

a) Diagramme d'équilibre de phase binaire A-B présentant une réaction eutectique. b) Courbes d'analyse thermique d'un mélange quelconque (40 % B, 60 % A) et du mélange eutectique (60 % B, 40 % A).

La solidification du mélange eutectique s'effectue donc entièrement à température constante, comme celle d'un corps pur (cf. figure 4.5.b). Pour un mélange de composition non eutectique, comme celui à 40 % B et 60 % A illustré sur la figure 4.5.b, la solidification commence par la formation d'une phase solide primaire avec variation de température ($\nu = 1$), puis se termine par la solidification de mélange eutectique lorsque la phase liquide restante atteint le point E en suivant le liquidus. Une

solidification eutectique conduit toujours à une microstructure formée d'un mélange très fin (lamellaire ou globulaire) des deux phases produites (figure 4.5).

Le diagramme de la figure 4.6.a représente une autre situation d'équilibre isotherme avec coexistence de trois phases : celle d'une **réaction péritectique**, au cours de laquelle le solide primaire se recombine au liquide restant pour donner une nouvelle phase solide, avec variance nulle. Dans l'exemple de la figure 4.6, on a, à θ_p :

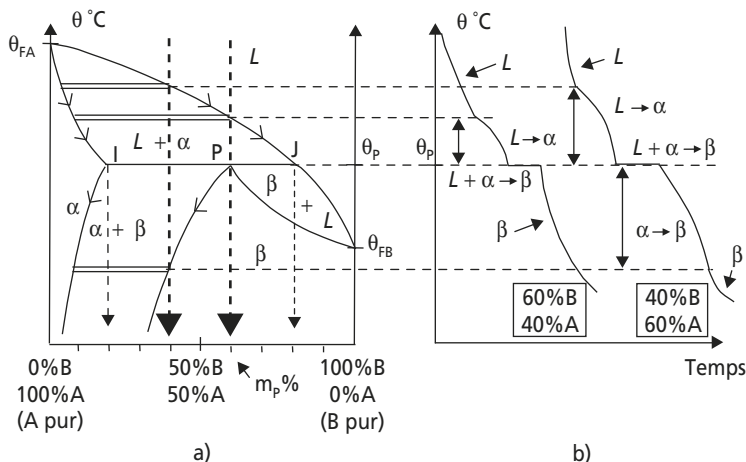
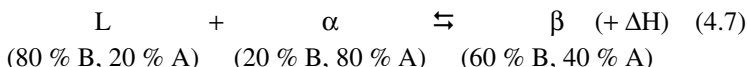


Figure 4.6

a) Diagramme d'équilibre de phase binaire A-B présentant une réaction péritectique. b) Courbes d'analyse thermique d'un mélange quelconque (40 % B, 60 % A) et du mélange péritectique (60 % B, 40 % A).

La figure 4.7 représente le cas d'une transformation par **réaction monotectique**, dont la particularité tient à l'existence d'une **lacune de miscibilité**, domaine où se séparent deux phases liquides non miscibles

L1 et L2, le liquide ne devenant homogène qu'à haute température; inversement, un liquide à la composition m_S %, homogène à haute température, se sépare progressivement en deux liquides L1 et L2 de compositions très voisines à θ_S , température du sommet de la lacune, sans que trois phases différentes ne coexistent. On a, à θ_M :

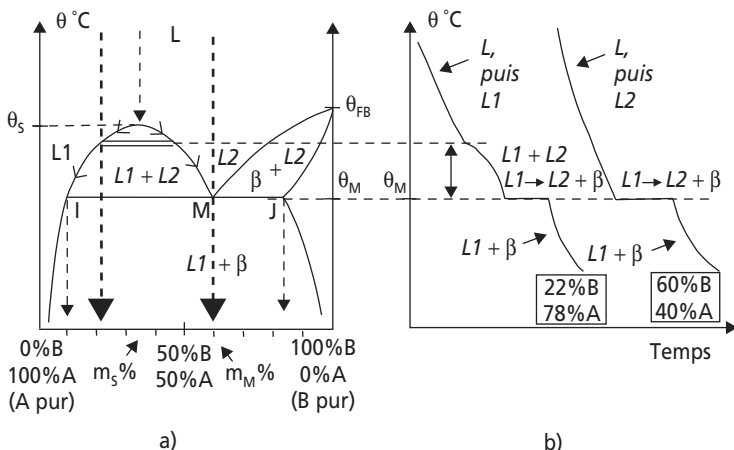
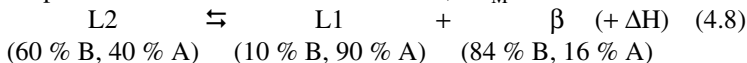


Figure 4.7

a) Diagramme d'équilibre de phase binaire A-B présentant une réaction monotectique. b) Courbes d'analyse thermique d'un mélange quelconque (22 % B, 78 % A) et du mélange monotectique (60 % B, 40 % A).

4.2.3 Réactions entre phases solides

Aux températures inférieures au solidus, les diagrammes d'équilibre de phases peuvent également présenter des domaines d'existence de différentes phases solides (solutions solides terminales ou intermédiaires, phases intermédiaires ordonnées ou désordonnées, composés définis...), avec entre elles des réactions de transformation à température variable ou avec

équilibre isotherme. On rencontrera notamment les situations typiques suivantes :

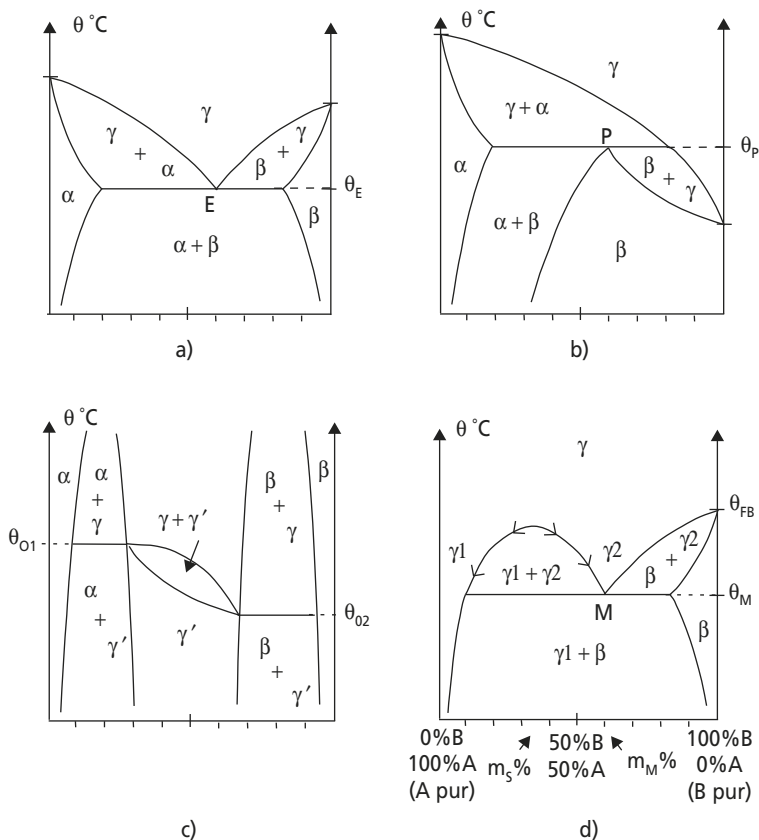


Figure 4.8

a) Réaction eutectoïde : à θ_E , $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$. b) Réaction péritectoïde : à θ_P , $\gamma + \alpha \rightleftharpoons \beta$. c) Transformation ordre-désordre; une phase intermédiaire γ' ordonnée à basse température se transforme en γ désordonnée à haute température : à θ_{O1} , $\alpha + \gamma' \rightleftharpoons \alpha + \gamma$; à θ_{O2} , $\beta + \gamma' \rightleftharpoons \beta + \gamma$. d) Réaction monotectoïde : à θ_M , $\gamma_2 \rightleftharpoons \gamma_1 + \beta$.

4.2.4 Quelques exemples de diagrammes d'équilibre binaires

Les transformations de phases peuvent être détectées et étudiées par analyse dilatométrique, par calorimétrie, par diffraction de rayons X en température, par analyse thermique simple (tracé des courbes de refroidissement ou d'échauffement en fonction du temps) ou analyse thermique différentielle (ATD : tracé en fonction du temps de la différence de température entre l'échantillon et un témoin inerte placé dans le même four), plus précise. Les échantillons en cours de transformation peuvent être trempés (= refroidis très rapidement afin d'y supprimer toute mobilité atomique et toute diffusion) à partir d'une température choisie; leur structure et la composition des phases qu'ils contiennent sont ensuite étudiées à l'aide des techniques citées en 3.6.

On se souviendra pour la lecture de ces diagrammes que les domaines à une phase et à deux phases alternent toujours dans une traversée horizontale du diagramme, et que l'existence d'un composé défini ou d'une solution solide à très faible solubilité se traduit par la présence d'un domaine monophasé de largeur quasi-nulle représenté par une seule ligne verticale.

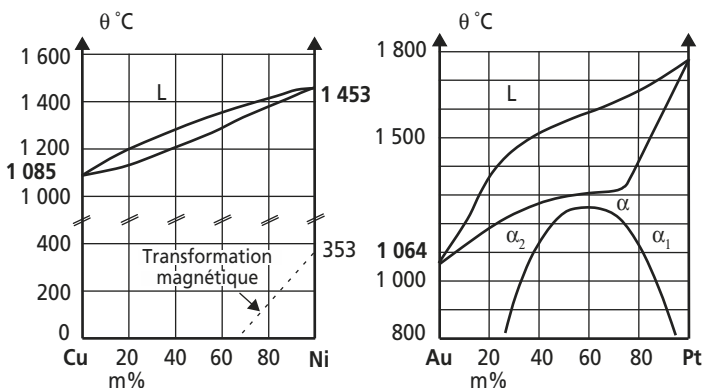


Figure 4.9 Exemples de diagrammes de phases binaires.

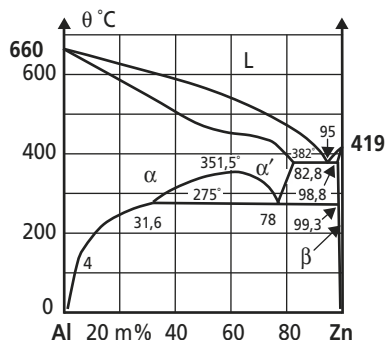
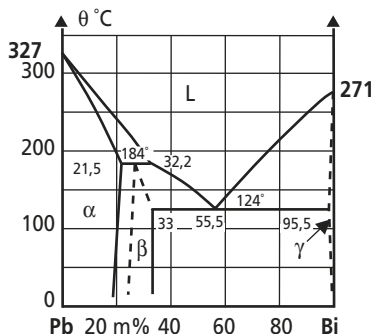
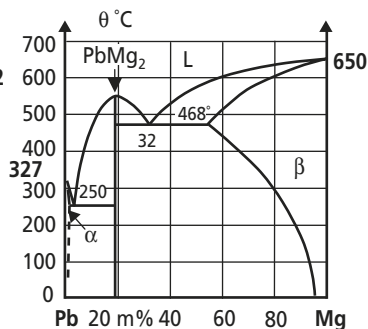
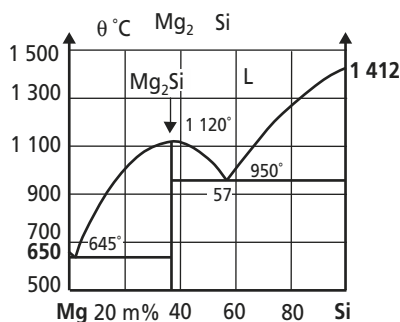
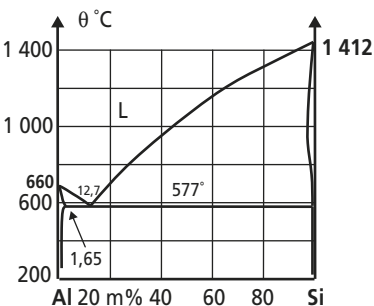
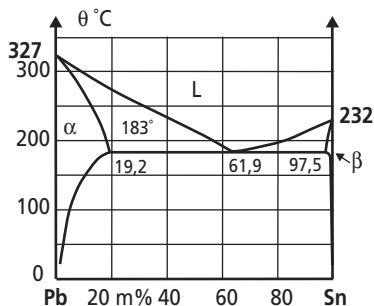


Figure 4.9 Exemples de diagrammes de phases binaires. (Suite)

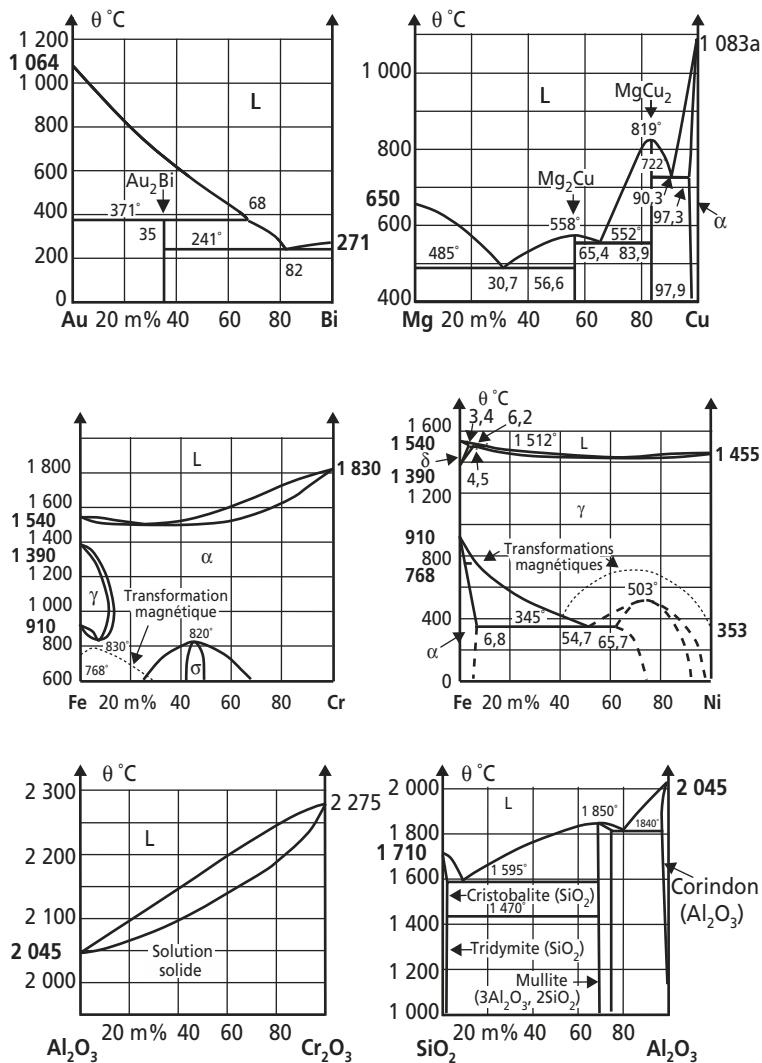


Figure 4.9 Exemples de diagrammes de phases binaires. (*Suite*)

4.2.5 Diagrammes d'équilibre de phases ternaires

Des diagrammes d'équilibre de phases ont également été déterminés pour des systèmes comportant plus de deux constituants; cependant, leur interprétation et leur représentation deviennent rapidement complexes. Par exemple, pour un diagramme ternaire, on doit décrire le diagramme température-composition sous forme d'un modèle à trois dimensions, ce qui s'avère possible, mais de lecture plus difficile (figure 4.10). Les domaines à une, deux ou trois phases sont des volumes; seules les réactions avec quatre phases en présence se font à variance nulle et température constante.

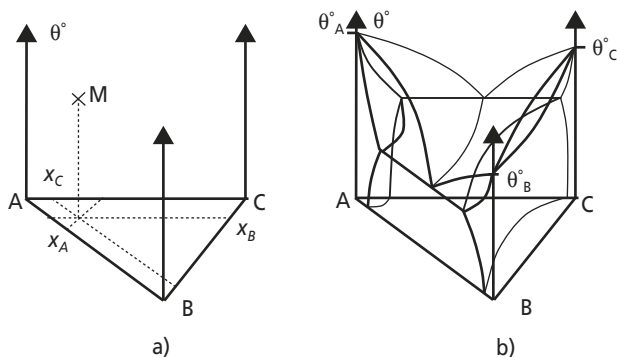


Figure 4.10

a) Mode de représentation à 3 dimensions des diagrammes ternaires ($x_A + x_B + x_C = 100\%$). b) Schéma d'un diagramme d'équilibre ternaire présentant deux réactions eutectiques binaires A-B et A-C, et une solution solide complète B-C.

Chaque face du prisme de la figure 4.10 représente l'un des diagrammes binaires du système ternaire. Ces diagrammes ternaires sont habituellement exploités sous formes de coupes isothermes (en forme de triangles équilatéraux), de coupes quasi-binaires (parallèles au plan d'un des binaires du système), ou de couples isoplètes (passant par l'un des constituants et conservant un rapport constant entre les concentrations des deux autres).

4.2.6 Diagrammes d'existence

Contrairement aux systèmes comportant uniquement des phases liquides ou solides, les équilibres et réactions comportant des phases gazeuses sont sensibles à la pression. Ce paramètre doit alors être pris en compte (souvent en échelle logarithmique pour représenter de larges variations) au même titre que la température, ce qui complique la représentation de ces équilibres.

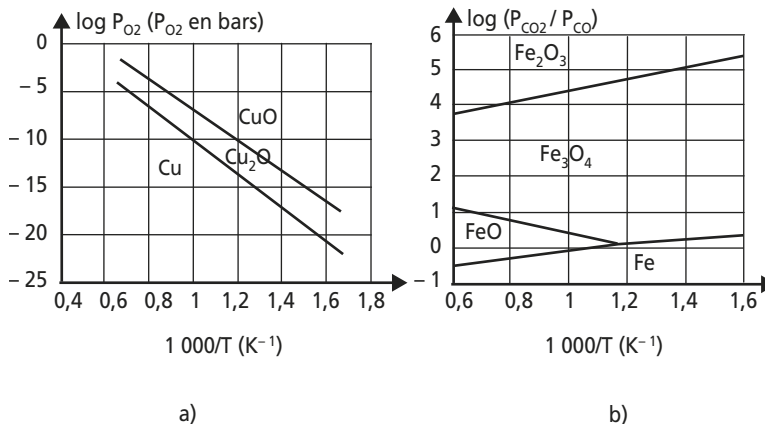
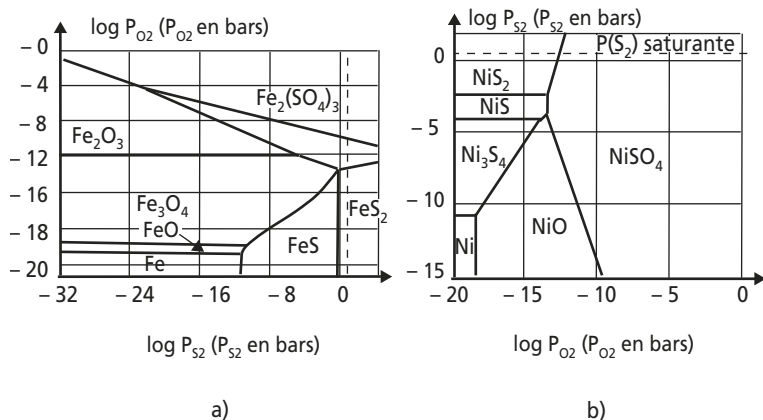


Figure 4.11

a) Diagramme de stabilité des oxydes de cuivre. b) Diagramme de stabilité des oxydes de fer en présence de mélanges gazeux CO₂/CO.

Le cas le plus courant de tels équilibres est fourni par les réactions de corrosion à haute température des métaux par des gaz. Les équilibres les plus simples peuvent être représentés dans des diagrammes à deux dimensions, appelés **diagrammes d'existence** ou **diagrammes de stabilité** ou encore **diagrammes de prédominance** (figure 4.11). Pour les équilibres plus complexes, par exemple entre un métal et deux gaz différents, on doit se contenter de sections isothermes (figure 4.12).

**Figure 4.12**

a) Diagramme de stabilité des produits de corrosion du fer en présence d'oxygène et de soufre à 953 K. b) Diagramme de stabilité des produits de corrosion du nickel en présence d'oxygène et de soufre à 900 K.

Chapitre 5

Cinétique des transformations de phases

5.1 THERMODYNAMIQUE DES TRANSFORMATIONS DE PHASES

5.1.1 Stabilité, instabilité, métastabilité

L'état du système que constitue un matériau est décrit par un certain nombre de variables : constitution, nature et densité des défauts, température... Sur le plan thermodynamique, un système matériel est **stable** lorsque ses variables d'état ont évolué de sorte que son énergie interne a atteint une valeur minimale. En l'absence de toute modification imposée par le milieu extérieur, un système stable n'évolue plus spontanément (figure 5.1). Un système est dit **métastable** lorsque la valeur de son énergie interne a atteint un minimum relatif local. En cas d'apport d'énergie par le milieu extérieur, le système revient à son état métastable, sauf si l'apport d'énergie excède une valeur seuil suffisante (énergie d'activation) pour provoquer une évolution vers une valeur d'énergie interne encore plus basse (figure 5.1).

En dehors des situations de stabilité ou de métastabilité, tout système est instable, car il évolue spontanément vers un niveau d'énergie plus bas.

5.1.2 Vitesse d'évolution : cinétique de transformation

Pour que la vitesse d'évolution vers l'état d'équilibre d'un système instable soit rapide, deux conditions doivent être remplies simultanément :

- une **énergie motrice importante** pour la transformation : l'énergie de l'état de départ est très éloignée de l'état d'équilibre final ;
- un **mécanisme de transformation efficace** dans les conditions considérées : dans le cas des transformations de phases, un mécanisme de déplacement des atomes du matériau doit être opérant afin de permettre la modification de la composition et/ou de la structure du matériau.

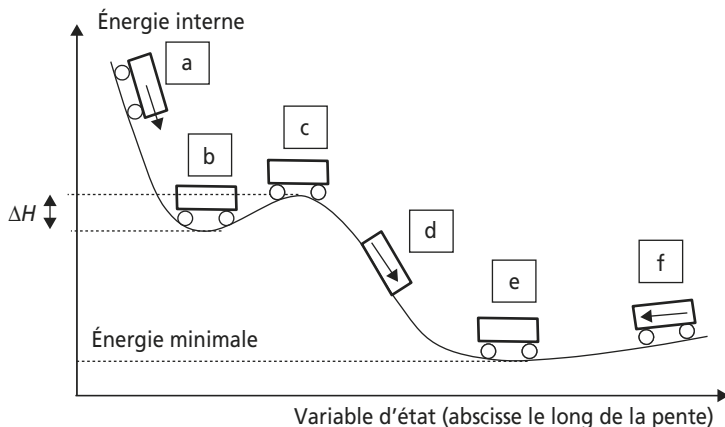


Figure 5.1 Illustration de la stabilité, instabilité, métastabilité thermodynamique et des vitesses d'évolution dans le cas d'un système mécanique.

a) Grand écart à l'équilibre, mécanisme d'évolution efficace : vitesse d'évolution maximale. b) Minimum relatif d'énergie : état métastable. c) État activé, équilibre instable (ΔH = énergie d'activation). d) Grand écart à l'équilibre, mécanisme d'évolution inopérant : vitesse d'évolution faible ou nulle. e) Énergie minimale : état stable. f) Mécanisme d'évolution efficace mais faible écart à l'équilibre : vitesse d'évolution faible ou nulle.

En l'absence de l'une ou l'autre de ces conditions, les transformations de phases ne peuvent s'effectuer qu'à vitesse très lente, voire nulle ou indétectable à l'échelle d'une vie humaine.

5.2 TRANSFORMATIONS DIFFUSIVES

Il s'agit des transformations de phases où le mécanisme de déplacement des atomes est la **diffusion** (cf. § 3.5.2), qui peut s'opérer sur de longues distances, mais nécessite du temps et une température suffisante (cf. § 3.5.2.a).

5.2.1 Germination et croissance

a) Exemple de la cristallisation à partir d'un liquide

Lors de la solidification réelle d'un corps pur, la courbe d'analyse thermique enregistrée descend en général au-dessous de la température théorique de solidification, avant d'y remonter lorsque la cristallisation commence (figure 5.2). Pendant une période d'**incubation**, une **surfusion** ΔT est nécessaire avant qu'apparaissent les premiers **germes** stables, premiers agglomérats d'atomes structurés sous forme cristalline. Ceux-ci croissent ensuite (pour les minéraux, généralement sous forme de cristaux facettés; pour les métaux, plutôt sous forme de cristaux arbo-

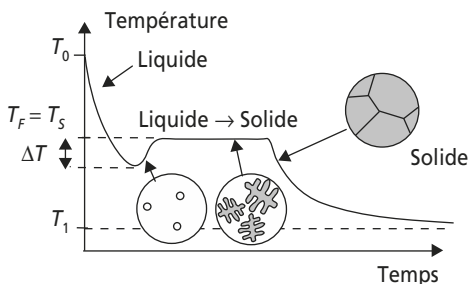


Figure 5.2 Diagramme d'analyse thermique de la solidification réelle d'un corps pur (à comparer à la solidification idéale de la figure 4.2).

rescents ou **dendrites**) en rejoignant la température d'équilibre. Après consommation complète du liquide, les cristaux se rejoignent pour former les grains du polycristal.

Les germes solides se forment aléatoirement par agitation thermique des atomes au sein du liquide; leur probabilité de formation est évidemment d'autant plus grande que leur taille est petite. Mais ils ne peuvent survivre à l'agitation thermique que si le bilan énergétique ΔG de leur apparition conduit à un abaissement de l'énergie interne du système liquide + solide + interface solide/liquide (figure 5.3). Pour un germe sphérique de rayon r :

$$\Delta G = -4/3 \pi r^3 \cdot \Delta G_V + 4 \pi r^2 \cdot \gamma \quad (5.1)$$

où ΔG_V représente la différence d'énergie entre l'état solide et l'état liquide dans le volume du matériau, et γ l'énergie d'interface solide/liquide par unité de surface. L'expression (5.1) passe par un maximum pour $r = r_c = 2\gamma/\Delta G_V$. Les germes sont donc instables ou stables suivant qu'ils se forment avec un rayon inférieur ou supérieur à la valeur critique r_c (figure 5.3). Or, la surfusion accroît fortement la valeur de ΔG_V puisqu'alors le système considéré se trouve au-dessous de la température théorique de transformation. Le rayon critique s'en trouve fortement diminué et les germes stables sont alors beaucoup plus probables et plus nombreux.

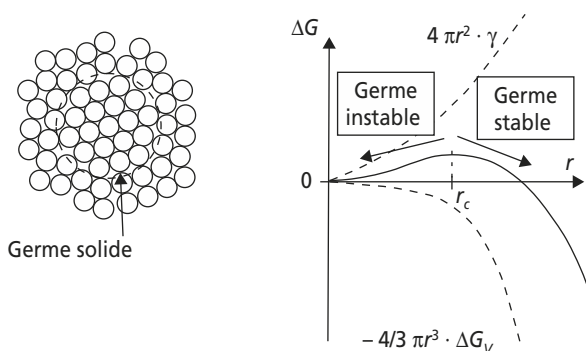


Figure 5.3 Bilan énergétique de l'apparition d'un germe de solide au sein d'un liquide.

Pour des raisons analogues, la transformation solide $\rightarrow$ liquide en sens inverse peut également présenter un léger retard avec un **suréchauffement** au-delà de la température théorique de fusion.

b) Exemple d'une transformation allotropique

Soit un corps pur cristallisé présentant deux formes allotropiques (cf. § 3.5.3) : β au-dessus de la température de transformation T_A , et α au-dessous de cette température. Comme pour la solidification, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ au refroidissement est facilitée par un sur-refroidissement ΔT , qui rend plus stables les germes de phase α formés aléatoirement par l'agitation thermique (figure 5.4.a). Ces germes apparaissent préférentiellement aux emplacements où le solide initial est plus instable en raison d'un surcroît local d'énergie interne : joints de grains, défauts cristallins divers... L'aspect général de la microstructure en cours et après transformation peut donc être déduit de ces considérations (figure 5.4.b).

Considérons un échantillon porté de la température initiale $T_0 > T_A$ à $T_1 < T_A$. Il est intéressant de reporter en fonction du temps la fraction de masse transformée. On obtient une courbe sigmoïdale qui fait apparaître la période d'incubation, puis la période de croissance des germes (figure 5.4.c). Enfin, si on reporte la durée de ces périodes pour différentes valeurs de T_1 dans un diagramme « température $\times$ temps », on obtient une représentation du domaine où se produit la transformation selon la valeur de T_1 , température finale imposée au matériau (figure 5.4.d). Ce domaine est généralement limité par deux courbes en « C » représentant respectivement le début et la fin de la transformation lors d'un maintien isotherme. Le diagramme correspondant est appelé **diagramme TTT** (Temps-Température-Transformation).

Si T_1 est à peine inférieure à T_A , l'écart à l'équilibre est faible, les germes stables sont peu nombreux, et par conséquent la cinétique de transformation est lente. Au contraire, si T_1 est très basse, l'écart à l'équilibre est important, mais la cinétique est faible en raison du ralentissement de la diffusion, lié à la diminution de la mobilité atomique aux basses températures. Il existe même souvent une température critique T_c au-dessous de laquelle la transformation ne peut plus avoir lieu (figure 5.4.d). Si la température du système y est abaissée assez rapidement pour éviter toute diffusion (trempe), la phase β est alors conservée

en équilibre métastable, susceptible de se transformer sous l'effet d'un apport minime d'énergie thermique.

5.2.2 Diagrammes TTT et diagrammes TRC

Les diagrammes TTT définis au paragraphe précédent décrivent le déroulement des transformations lors de refroidissements rapides suivis de maintiens isothermes (trajets thermiques en pointillés sur la figure 5.4.d). Les mêmes domaines peuvent être également décrits lors de refroidissements à différentes vitesses constantes imposées, par des diagrammes appelés **diagrammes TRC** (Transformations en Refroidissement Continu). Les échelles de temps y sont couramment graduées de manière logarithmique.

La figure 5.5 compare ces deux représentations (TTT et TRC) dans le cas du refroidissement d'un liquide susceptible de cristalliser à la température $T_S = T_F$ ou bien de se solidifier sous forme vitreuse en cas de trempe (cf. figure 1.2); le diagramme TRC permet alors de définir une **vitesse critique de trempe** V_c , vitesse minimale de refroidissement nécessaire pour **éviter** la transformation de phase prévue par l'équilibre thermodynamique.

Les mêmes raisonnements et les mêmes concepts peuvent être transposés au cas d'une transformation de phase non isotherme, où les évolutions sont simplement étalées sur une plus large plage de température. Le cas des aciers, étudié en détail en 10.2.3, en constitue un exemple typique.

En pratique, pour tenir compte des retards à la transformation lors des traitements thermiques des alliages (en particulier si on ne connaît pas leur diagramme TTT ou TRC), il est courant d'estimer qu'une transformation de phase ne peut avoir lieu en un temps raisonnable que si l'on porte la pièce à environ 50 °C au-dessus (au chauffage) ou au-dessous (au refroidissement) de sa température théorique de transformation.

5.2.3 Écarts à l'équilibre, ségrégations

Dans les transformations diffusives où les phases qui réagissent n'ont pas la même composition, il existe une compétition entre la vitesse de

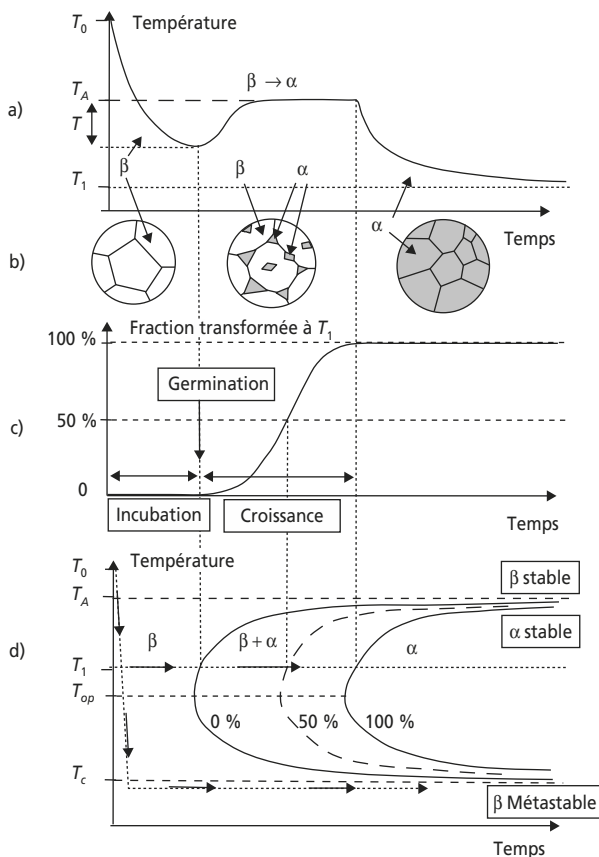


Figure 5.4 Transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ d'un corps pur à T_A .

a) Courbe d'analyse thermique lors d'un abaissement à la température T_1 . b) Évolution microstructurale : chaque germe de phase α produit un grain après transformation. c) Fraction transformée en fonction du temps à la température T_1 . d) Diagramme Température-Temps-Transformation.

Il existe donc une température intermédiaire optimale T_{op} à laquelle la transformation s'effectue avec une durée d'incubation et de croissance des germes minimale (cf. figure 5.4.d).

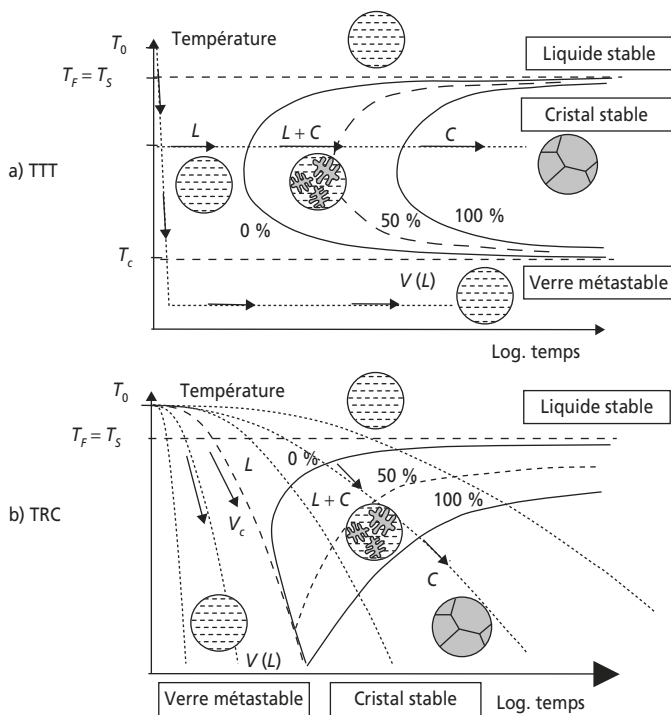


Figure 5.5

Diagrammes TTT (a) et TRC (b) représentant deux types de déroulements possibles pour une même transformation de phases liquide $\rightarrow$ cristal ou liquide $\rightarrow$ verre. Dans le diagramme TRC, chaque courbe de refroidissement correspond à une vitesse de refroidissement constante (échelle de temps logarithmique).

croissance des germes et la vitesse de diffusion à l'intérieur de ceux-ci, qui tend à homogénéiser leur composition à la valeur imposée par l'équilibre thermodynamique. Lorsque cette homogénéisation est plus lente que la croissance (c'est souvent le cas en phase solide), la mise en équilibre se produit uniquement à l'échelle locale de l'interface entre les phases en cours de réaction, et il peut en résulter des modifications

importantes de la constitution finale globale. La figure 5.6 illustre ces effets dans le cas d'une solidification non isotherme.

À la température θ_0 de début de solidification, les premiers germes solides ont la composition d'équilibre S_0 . À la température θ_1 , la couche de solide qui se solidifie possède la composition S_1 en équilibre avec le liquide L_1 , la diffusion étant quasi-inexistante dans le solide, sa composition moyenne est S'_1 , intermédiaire entre S_0 et S_1 . À la température θ_2 à laquelle la solidification devrait en théorie se terminer, la composition moyenne du solide est S'_2 , plus riche en constituant A que prévu; en conséquence, il reste une fraction massique non nulle de liquide L_2 , riche en B, donnée par la règle des segments inverses : $m_{L2} \% = S'_2 S_2 / S'_2 L_2$. Finalement, le solide n'atteint la composition moyenne globale du mélange qu'à la température θ_3 , où la dernière couche de solide déposé possède la composition S_3 en équilibre avec les dernières gouttes de liquide L_3 , plus riche en B que L_2 . La solidification s'achève donc à une température nettement plus basse que prévu. La composition moyenne du solide évolue selon un solidus réel

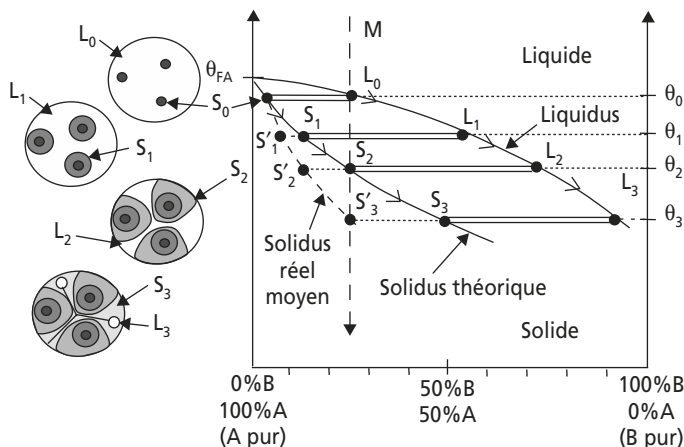


Figure 5.6 Apparition de ségrégations mineures et abaissement de la température de solidification au cours d'une solidification non isotherme.

différent du solidus théorique. En outre, ce solide n'est pas homogène : le cœur des grains possède une composition plus riche en A, et le bord des grains est plus riche en B. On appelle **ségrégation mineure** cette hétérogénéité de composition à l'échelle du grain. Ce phénomène de ségrégation peut également se produire à l'échelle d'une pièce entière ou d'un lingot lorsque la solidification débute sur la paroi froide du moule : par le mécanisme exposé ci-dessus, tout le liquide restant se trouve progressivement enrichi en celui ou ceux des constituants solutés qui provoque(nt) une baisse du liquidus. On parle alors de **ségrégation majeure** (figure 5.7).

Mineure ou majeure, la ségrégation résultant d'une solidification trop rapide peut conduire à un enrichissement des joints de grains ou de certaines régions de la pièce en éléments solutés ou en impuretés préjudiciables pour l'utilisation ultérieure du matériau (abaissement local de la température de fusion, fragilisation...)

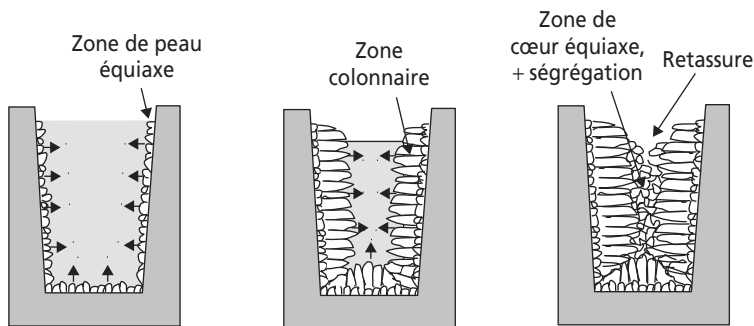


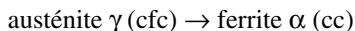
Figure 5.7 Apparition de ségrégation majeure dans une pièce de fonderie ou un lingot, et structure des grains issue de la solidification.

5.3 TRANSFORMATIONS DISPLACIVES

Ici, le mécanisme de déplacement des atomes n'est pas la diffusion, mais un mouvement coordonné et simultané des atomes sur de courtes distances.

5.3.1 Exemple de la transformation martensitique du fer

Si on trempe du fer γ (cfc) depuis 1 000 °C jusqu'à la température ambiante, on s'attend à empêcher la transformation allotropique diffusive :



qui se produit à 912 °C (cf. figure 3.24 et 4.3). C'est bien le cas si la vitesse de refroidissement est assez rapide, de l'ordre de 10⁵°C/s. Mais au passage, l'austénite γ , fortement hors d'équilibre, subit une autre transformation dont la diffusion, empêchée par la trempe, ne peut constituer le mécanisme : le réseau cfc des grains d'austénite subit par endroits un cisaillement en bloc qui le transforme en réseau quadratique, correspondant à une nouvelle phase appelée **martensite**. Ce cisaillement se produit parallèlement à un plan de l'austénite de départ appelé **plan d'habitat**, dans des régions de forme lenticulaire, avec une interface cohérente entre l'austénite et la martensite, ce qui provoque de fortes déformations dans les deux phases. Le front de transformation austénite $\rightarrow$ martensite se propage sous forme d'une onde de déplacement coordonné des atomes de l'austénite, à une vitesse de plusieurs km/s (figure 5.8).

Une telle transformation de phase n'est possible que parce que les déplacements des atomes sont de faible amplitude et coordonnés, comme la chute d'une rangée de dominos. Comme elle se produit quasi-

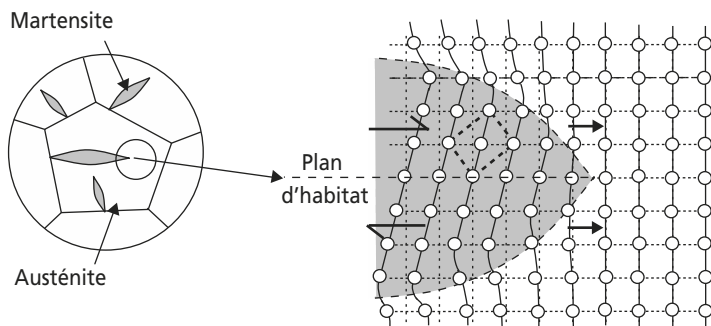


Figure 5.8 Représentation schématisée simplifiée du mécanisme de la transformation martensitique du fer.

instantanément, la quantité de martensite formée ne dépend pas du temps (contrairement au résultat d'une transformation diffusive) mais seulement de l'écart à l'équilibre thermodynamique : la martensite ne commence à apparaître que si la trempe s'achève en dessous d'une température seuil notée M_S (*Martensite Start*, vers 550 °C pour le fer pur); la transformation martensitique n'est totale que si la trempe s'achève en dessous d'un autre seuil, noté M_F (*Martensite Finish*, vers 350 °C pour le fer pur). Pour une température de fin de trempe comprise entre M_S et M_F , la quantité de martensite formée dépend linéairement de l'écart à M_S et M_F , et n'évolue plus au cours du temps après trempe; l'austénite **résiduelle** complémentaire subsiste à l'état métastable entre les zones de martensite.

5.3.2 Représentation dans les diagrammes TTT et TRC

La quantité d'austénite transformée en martensite étant indépendante du temps, le domaine correspondant est limité par des droites horizontales, aussi bien dans les diagrammes TTT que TRC (figure 5.9).

Le fer n'est pas le seul matériau à présenter une transformation martensitique; elle se retrouve dans de nombreux matériaux comme les aciers, alliages de Ti ou de Co, alliages Zn-Al, Fe-Ni, Cu-Al, ainsi que dans la zircone ZrO_2 . Elle a de nombreuses applications : durcissement des aciers (cf. § 10.2.3), mémoire de forme...

5.4 APPLICATIONS : NOTIONS DE BASE DES TRAITEMENTS THERMIQUES

La connaissance des équilibres thermodynamiques et chimiques et la maîtrise des transformations de phases, diffusives ou displacives, débouche sur la possibilité d'obtenir à volonté une structure favorable à une utilisation, non seulement dans les alliages métalliques, mais dans tous les types de matériaux, grâce à des **traitements thermiques**. Les principaux paramètres de ces traitements sont :

- la composition du matériau traité;

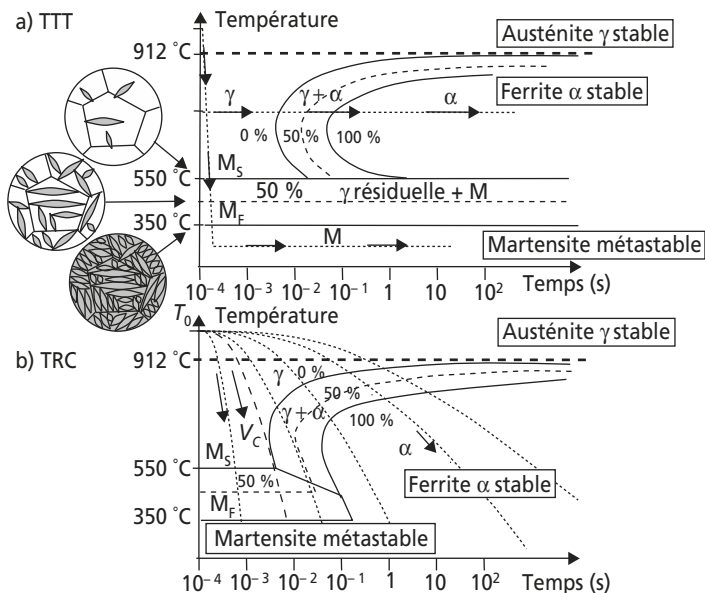


Figure 5.9 Diagrammes TTT et TRC du fer pur, incluant la transformation martensitique.

- la température de maintien, et son rapport T/T_F à la température absolue de fusion du matériau ;
- le temps de maintien ;
- les vitesses de chauffage et/ou de refroidissement ;
- l'atmosphère ou le milieu de traitement ;
- la profondeur de matière traitée ;
- ...

Voici les principales catégories de traitements thermiques (cf. chapitre 10) que l'on peut rencontrer.

Recuit. Évolution vers l'état d'équilibre thermodynamique le plus stable (ex. : recuit de détente, recuit de régénération, recuit de recristallisation, recuit de coalescence, recuit d'homogénéisation...).

Trempe. Refroidissement rapide, à $V > V_c$, conduisant à une constitution hors d'équilibre, instable ou métastable.

Revenu. À partir d'un état hors d'équilibre comportant des phases métastables, échauffement qui provoque un retour plus ou moins complet vers l'état d'équilibre. Un revenu succède généralement à une trempe. Le stade ultime du revenu est l'état recuit.

Traitement superficiel. Traitement thermique qui n'affecte que la zone superficielle de la pièce traitée, sur une épaisseur de quelques microns à quelques millimètres.

Traitement thermo-mécanique. Traitement combinant des effets thermiques et des effets mécaniques.

PARTIE 2

PROPRIÉTÉS

Chapitre 6

Propriétés mécaniques

6.1 DÉFORMATION ÉLASTIQUE DES SOLIDES

6.1.1 Origine physique

Dans un solide, la distance moyenne d entre deux atomes s'établit à une valeur d_0 fonction de la nature des liaisons (figure 6.1). Si on impose

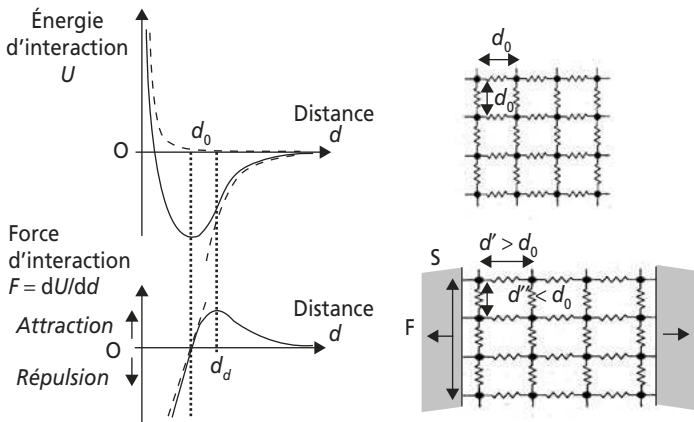


Figure 6.1 Variations de l'énergie d'interaction et de la force d'interaction entre deux atomes en fonction de leur distance d .

De part et d'autre de la distance d'équilibre d_0 , la force de rappel est approximativement proportionnelle à l'écart $d - d_0$.

aux atomes un déplacement au voisinage de leur position d'équilibre, la force d'interaction les rappelle à la distance d_0 (sauf dans le cas d'un écartement au-delà de d_d , distance de dissociation des atomes). De telles **déformations élastiques** nécessitent donc l'application d'une force extérieure pour vaincre la force de rappel et sont réversibles lorsque cette force extérieure est supprimée.

6.1.2 Élasticité linéaire isotrope

Pour de faibles déplacements, la force de rappel peut être considérée comme proportionnelle au déplacement $d - d_0$. Les allongements (ou raccourcissements) relatifs ou **déformations** ε du solide (sans dimension), sont alors proportionnels à la densité surfacique de force, ou **contrainte** σ (figure 6.1), ce que traduit la **loi de Hooke** :

$$\sigma = \frac{F}{S} = E \cdot \frac{d - d_0}{d_0} = E \cdot \varepsilon \quad (6.1)$$

Les contraintes s'expriment en MPa (ou N/mm²) et les déformations étant sans dimensions, le coefficient E , appelé **module d'élasticité à la traction** ou **module de Young** du matériau, s'exprime en MPa. Simultanément à la déformation dans la direction d'application de la force, des déformations de signe opposé se produisent dans les directions orthogonales (figure 6.1). Dans les axes de la figure 6.2.a, les déformations

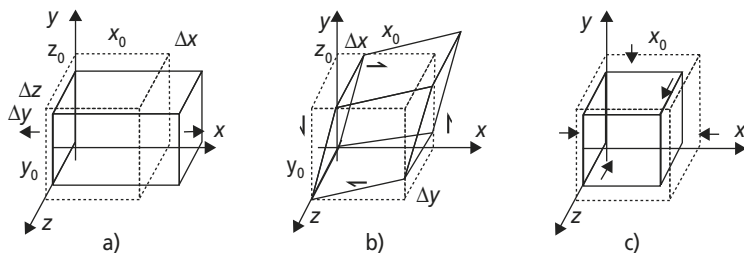


Figure 6.2 Schéma des déformations élastiques provoquées par différentes sollicitations.

a) Contrainte de traction uni-axiale σ_x . b) Contrainte de cisail τ_{xy} dans le plan xy . c) Pression hydrostatique p .

élastiques peuvent toutes s'exprimer en fonction de la contrainte σ_x appliquée dans la direction x :

$$\varepsilon_y = \frac{\Delta x}{x_0} = \frac{\sigma_x}{E} \text{ et } \varepsilon_y = \frac{\Delta y}{y_0} = \varepsilon_z = \frac{\Delta z}{z_0} = -\nu \cdot \varepsilon_x = -\frac{\nu}{E} \cdot \sigma_x \quad (6.2)$$

ν , sans dimension, est ici le **coefficient de Poisson**, autre constante caractéristique du comportement élastique du matériau. Dans le cas d'une contrainte tangentielle de **cission** τ (figure 6.2.b), une déformation par **distorsion** γ apparaît, qui est approximativement proportionnelle à la cission appliquée.

$$\gamma = \frac{\Delta y}{x_0} = \frac{\Delta x}{y_0} = \frac{\tau}{2G} \quad (6.3)$$

La constante G (ou μ) est appelée **module d'élasticité au cisaillement** du matériau, en MPa.

Par ailleurs, une compression hydrostatique sous une pression p (figure 6.2.c) permet de définir le **module de compressibilité** K (ou χ) du matériau, en MPa, à partir de la variation relative de volume :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = -\frac{p}{K} \quad (6.4)$$

Dans le cas courant d'un matériau isotrope, deux constantes d'élasticité (E et ν par exemple) suffisent à caractériser son comportement élastique. Les constantes E , ν , G et K ne sont donc pas indépendantes, mais peuvent toutes s'exprimer en fonction de deux d'entre elles grâce aux relations :

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad G = \frac{3}{2} \cdot K \cdot \frac{(1-2\nu)}{(1+\nu)} \quad E = \frac{9K \cdot G}{G+3K} \quad (6.5)$$

Pour les matériaux anisotropes (monocristaux, matériaux composites...), le comportement élastique linéaire est décrit par des lois qui font intervenir un plus grand nombre de constantes. Le tableau 6.3 en fin de chapitre indique les ordres de grandeur de E et ν pour les principales classes de matériaux. On notera les faibles valeurs de module de Young dans les matériaux organiques, conditionnées par la présence des liaisons faibles dans ces matériaux (cf. § 2.3.3).

L'hypothèse de linéarité des déformations élastiques n'est valable que pour des amplitudes de déformation inférieures à environ 1 %. C'est le

cas pour les matériaux métalliques et minéraux. Les polymères et surtout les élastomères (jusqu'à 200 ou 300 % de déformation élastique), présentent un comportement élastique non linéaire plus complexe et d'origine différente (cf. § 11.1.3 et § 11.4).

Le comportement élastique, caractérisé par la réversibilité des déformations lors de la suppression des contraintes, ne se manifeste seul que pour des contraintes inférieures à une valeur limite, appelée **limite d'élasticité**. Au-delà de cette valeur, des déformations permanentes s'ajoutent aux déformations élastiques ou bien la rupture se produit.

L'agitation thermique, en provoquant un éloignement des atomes, relâche l'intensité des liaisons interatomiques; toute élévation de température se traduit donc par une décroissance sensible de la rigidité élastique des matériaux et par conséquent du module de Young E (cf. tableau 6.1). Cette décroissance est en général approximativement linéaire (sauf en cas de transformation de phase), et caractérisée par sa pente dE/dT (GPa/K), dite **coefficient de sensibilité du module à la température**.

Tableau 6.1 EXEMPLES DE VARIATION
DU MODULE DE YOUNG (GPa) AVEC LA TEMPÉRATURE.

	- 100 °C	20 °C	200 °C	400 °C	600 °C	800 °C
Tungstène	410	405	400	395	390	360
Acier au carbone	215	207	176	158	130	
Titane		114	96	74	50	
Aluminium	75	72	65	54		

6.2 DÉFORMATION PLASTIQUE DES SOLIDES

6.2.1 Mécanismes de déformation plastique

a) Matériaux cristallins

Seules les composantes de contrainte tangentielle s'avèrent capables d'activer des mécanismes de déformation permanente.

Maclage mécanique. Le cristal accomode les efforts qu'il supporte par combinaison de maclages (figure 6.3.a). Ce mécanisme n'est possible que dans les cristaux où existent des plans de macle (cf. § 3.4.3) et il est moins courant que les mécanismes liés aux déplacements des dislocations.

Glissement. Les feuillets constitués par les plans denses du cristal (cf. § 3.2.4) glissent les uns par rapport aux autres dans les directions atomiques de forte densité contenues dans ces plans, par paquets qui se décalent d'un nombre entier de distances interatomiques (figure 6.3.b).

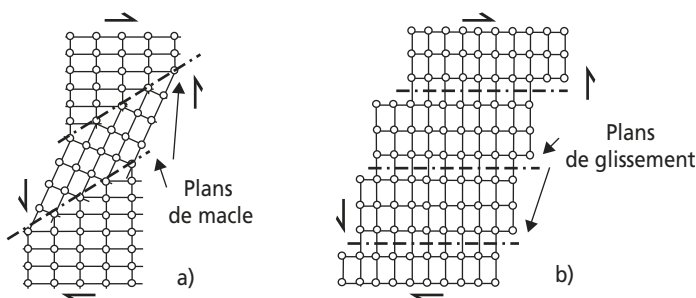


Figure 6.3 Schémas de la déformation d'un cristal :
a) par maclage mécanique; b) par glissement.

Ces glissements laissent des traces visibles (lignes de glissement) sur la surface polie d'un échantillon; s'il s'agit d'un monocristal sollicité en traction, la géométrie des traces montre que les glissements se produisent dans les plans denses qui subissent la plus forte contrainte de cisssion et dans la direction de ces plans sur laquelle la cisssion projetée est également la plus forte (figure 6.4). Cette cisssion τ dépend de l'angle ϕ entre la direction de traction et la normale p au plan de glissement, et de l'angle ψ entre la direction de traction et la direction de glissement g contenue dans le plan de glissement. Sa valeur, en fonction de la contrainte nominale de traction $\sigma = F/S$, est donnée par l'expression :

$$\tau = \sigma \cdot \cos \phi \cdot \cos \psi \quad (6.6)$$

$f = \cos \phi \cdot \cos \psi$ est appelé **facteur de Schmid**. Comme les angles ϕ et ψ ne sont pas indépendants, f est nul pour $\phi = 0^\circ$ ($\psi = 90^\circ$) et $\phi = 90^\circ$,

et prend sa valeur maximale $f = 0,5$ pour $\phi = \psi = 45^\circ$. Les premiers glissements, ou **glissements primaires**, se produisent donc dans les plans denses et selon les directions denses du cristal qui sont les plus proches de cette condition de facteur de Schmid maximum.

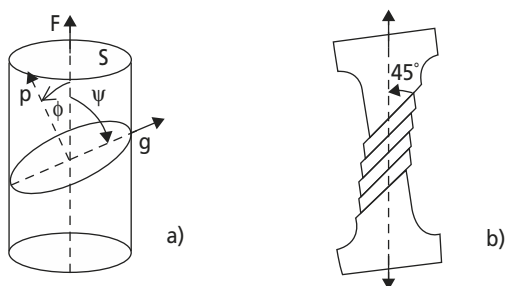


Figure 6.4 Glissements des plans atomiques denses dans un monocristal en traction.

a) Géométrie des systèmes de glissement (plan dense de normale p + direction dense g du plan). b) Cinématique des glissements primaires.

À l'échelle atomique, le glissement s'effectue par décalage des dislocations présentes dans le cristal avec rupture et reconstitution d'une seule rangée de liaisons atomiques le long de la ligne de dislocation, de part et d'autre du plan de glissement (plan dense) dans la direction du vecteur de Burgers (direction dense, correspondant aux plus courtes distances interatomiques). Ainsi, moyennant l'application d'une contrainte relativement faible, lorsque la dislocation a traversé entièrement le cristal, un décalage irréversible d'amplitude $\bar{b}$ est obtenu (figure 6.5). Des centaines de dislocations traversent le cristal dans des plans identiques ou voisins pour produire les lignes de glissement visibles au microscope.

Pour les dislocations vis, b et L sont parallèles (cf. figure 3.14), et la dislocation peut glisser dans tout plan dense qui contient L ; une dislocation vis peut même changer de plan de glissement devant un obstacle (glissement dévié). Ceci leur confère une mobilité par glissement plus grande que celle des dislocations coin.

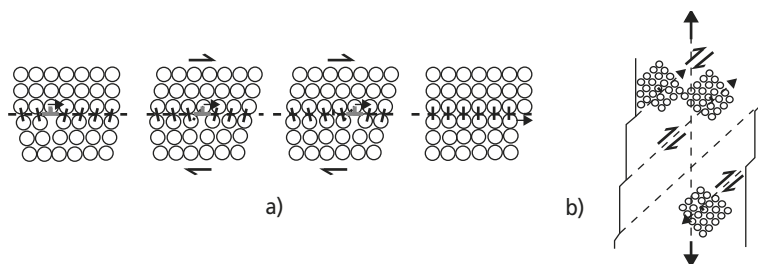


Figure 6.5

a) Mécanisme de glissement d'une dislocation coin dans un cristal cubique simple. Le plan de glissement contient la ligne de dislocation et son vecteur de Burgers. b) Déplacement des dislocations par glissement dans les plans de glissement d'un monocristal en traction.

Montée des dislocations. Les dislocations coin peuvent également se déplacer si des lacunes ou des interstitiels (cf. § 3.4.1) viennent en grand nombre se fixer à l'extrémité du demi-plan supplémentaire qu'elles comportent (figure 6.6). Ceci est d'autant plus rapide que les défauts ponctuels sont en très grand nombre et très mobiles, c'est-à-dire que le rapport T/T_F est élevé (cf. § 3.5.2.a); les défauts ponctuels viennent alors spontanément se condenser sur la ligne de dislocation par interaction élastique (cf. § 6.2.1.b). La contrainte éventuellement appliquée au cristal n'influe que peu sur la vitesse de montée des dislocations.

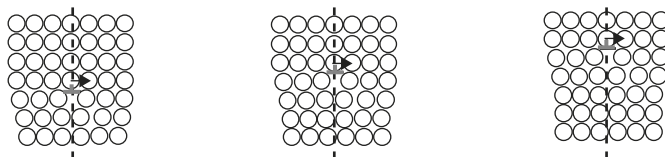


Figure 6.6 Mécanisme de montée

d'une dislocation coin dans un cristal cubique simple.

De gauche à droite, arrivée de lacunes sur le demi-plan supplémentaire; de droite à gauche, arrivée d'interstitiels sur le demi-plan supplémentaire. Le plan de montée contient la ligne de dislocation et est perpendiculaire au vecteur de Burgers.

Le déplacement des dislocations, par montée ou par glissement, provoque toujours une déformation permanente par transport du décalage interne au cristal que représente le vecteur de Burgers. C'est par glissement des dislocations que se déforment les alliages métalliques lors de la mise en forme à froid d'une pièce. C'est par montée des dislocations que se déforment les minéraux dans les profondeurs de l'écorce terrestre.

b) Limite d'élasticité des monocristaux et polycristaux

La limite d'élasticité d'un matériau cristallin coïncide avec les premiers déplacements irréversibles de dislocations ; tous les mécanismes capables de rendre plus difficile ce déplacement élèvent donc la limite d'élasticité.

Friction de réseau. C'est la résistance à la rupture et à la reconstitution des liaisons atomiques que doit vaincre la dislocation pour glisser (cf. figure 6.5.a). Faible pour les matériaux métalliques, elle est beaucoup plus élevée pour les matériaux à liaisons fortes localisées (ioniques ou covalentes) : dans les céramiques, les dislocations ne peuvent pas glisser avant que la contrainte appliquée n'atteigne la limite de rupture du cristal, d'où un comportement intrinsèquement dur et fragile. Le même effet rend les composés définis généralement durs et fragiles. La friction de réseau décroît lorsque la température s'élève.

Interactions élastiques entre dislocations. Les champs de contraintes et de déformations qui entourent les lignes de dislocations interagissent de manière répulsive ou attractive. Pour minimiser l'énergie interne totale du système, deux dislocations identiques se repoussent, deux dislocations opposées s'attirent (figure 6.7).

Interactions topologiques entre dislocations. Deux dislocations qui se croisent lors de leur déplacement créent sur chacune un cran d'amplitude égale au vecteur de Burgers de l'autre. Très souvent, ces crans ne peuvent pas suivre les dislocations dans leurs plans de glissement et donnent lieu à la formation de **jonctions** fixes, qui ancrent chaque ligne de dislocation (figure 6.8). Ces jonctions constituent les nœuds du réseau de Frank (cf. § 3.4.2) ; les dislocations qui y sont ancrées ne peuvent plus glisser que sous forme d'arcs de cercles passant par les points d'ancrage.

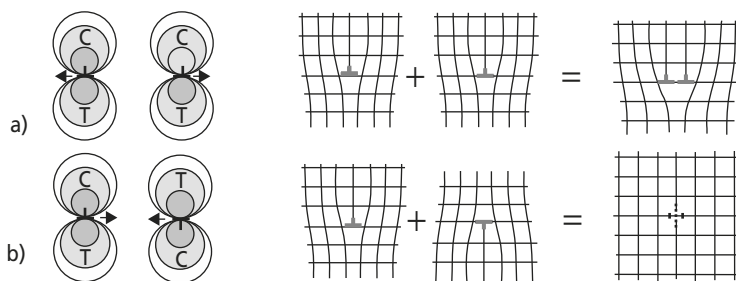


Figure 6.7 Exemples d'interactions élastiques entre deux dislocations coin. « C » et « T » désignent les régions du cristal en compression et en traction respectivement.

- a) Deux dislocations coin identiques se repoussent (les rapprocher produirait une dislocation de vecteur de Burgers double, représentant une énergie de ligne plus importante – cf. § 3.4.2).
 b) Deux dislocations coin opposées s'attirent (les rapprocher provoque leur annihilation, et la disparition de toute énergie de déformation).

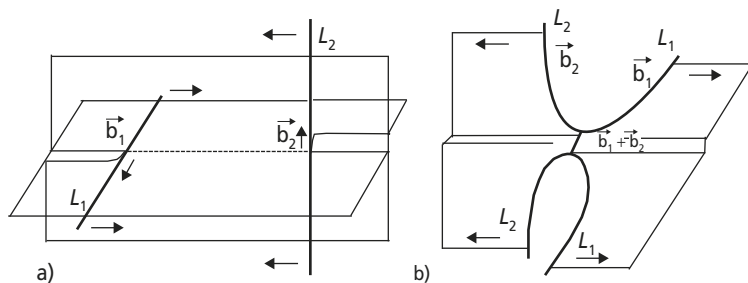


Figure 6.8

- a) Deux dislocations vis perpendiculaires glissant dans des plans orthogonaux. b) Leur intersection crée une jonction, sous forme d'un cran de vecteur de Burgers $\vec{b}_1 + \vec{b}_2$, dont le glissement est impossible dans aucun des deux plans précédents.

Écrouissage. Ce terme désigne le durcissement associé à la déformation plastique d'un matériau cristallin dans lequel les dislocations se

déplacent par glissement. C'est une conséquence de la densification du réseau de Frank, grâce à l'activation de **sources de dislocations** nouvelles et à la formation de jonctions supplémentaires.

En l'absence de toute contrainte, un segment de dislocation AB entre deux nœuds du réseau de Frank est rectiligne, de manière à minimiser sa longueur, donc son énergie, sous l'effet d'une tension de ligne T pratiquement constante. Lorsqu'une cisssion τ est appliquée sur son plan de glissement, la dislocation AB (de vecteur de Burgers b) s'incurve en forme d'arc de cercle de rayon d'équilibre R , tel que $\tau \cdot b = T/R$ (figure 6.9). Quand τ croît, R diminue, jusqu'à la situation critique où il atteint sa valeur minimale $R_c = d/2$, avec $\tau = \tau_c = 2T/bd$.

- Si $\tau < \tau_c$, le mouvement de la dislocation est réversible si τ est annulé, et le cristal n'a subi aucune déformation permanente.
- Au-delà de $\tau = \tau_c$, la limite d'élasticité est franchie : l'équilibre de l'arc AB n'est plus possible et il se développe spontanément de manière irréversible dans le plan de glissement pour se refermer sur lui-même. Les branches opposées s'annihilent en se rejoignant, et le processus peut recommencer, provoquant l'émission de centaines de boucles de dislocation concentriques (figure 6.9).

À la suite de ces émissions de sources dans différents plans non parallèles, la densité de dislocations augmente (cf. § 3.4.2), donc le réseau de Frank se densifie et la distance moyenne d des nœuds diminue. La contrainte critique $\tau_c = 2T/bd$ augmente donc et il devient plus difficile

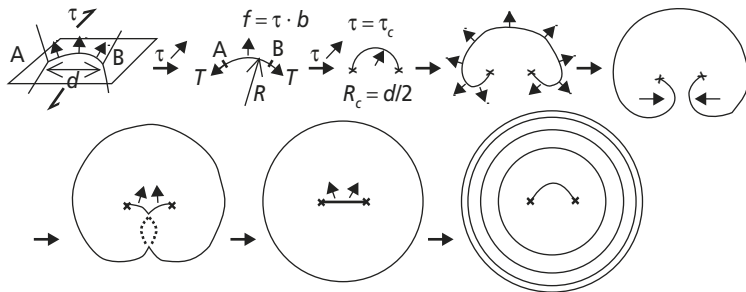


Figure 6.9 Activation d'une source de dislocations par glissement d'un arc de dislocation ancré en deux nœuds du réseau de Frank.

de faire déplacer à nouveau les dislocations de manière irréversible : la limite d'élasticité du cristal a donc augmenté (et ainsi de suite...).

Interactions entre dislocations et joints de grains ou joints de phases. Compte tenu de la discontinuité des plans cristallins, les joints de grains et de phases sont des obstacles infranchissables pour les dislocations. Dans un polycristal, plus les grains sont fins, plus il y a d'obstacles à un déplacement généralisé des dislocations. D'où une élévation de la limite d'élasticité R_e lorsque le diamètre moyen des grains D diminue, suivant la **loi de Hall-Petch** :

$$R_e = \sigma_0 + \frac{C}{\sqrt{D}} \quad (6.7)$$

où σ_0 est la limite d'élasticité du monocristal du même matériau et C une constante en $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, elle aussi liée au matériau considéré.

Dans le cas des joints de phases cohérents ou semi-cohérents, la continuité de certains plans cristallins peut permettre le cisaillement du joint par des lignes de dislocations. L'obstacle au glissement provient alors des champs de déformations élastiques parfois très intenses qui règnent à proximité du joint. Ces champs interagissent avec le champ de déformations élastiques qui entourent la dislocation, empêchant son libre déplacement (exemple : la martensite dans les aciers ; cf. § 5.3.1).

Interactions entre dislocations et défauts ponctuels. Les défauts ponctuels dans un cristal sont tous entourés d'un champ de déformations élastiques (cf. § 3.4.1) qui interagit avec le champ de déformations entourant la dislocation (figure 6.10). Dans un cristal impur, les dislocations peuvent se trouver « épinglées » en place par une série de défauts ponctuels. L'élévation de limite d'élasticité ΔR_e qui en résulte est approximativement :

$$\Delta R_e = G \frac{|R_{\text{soluté}} - R_{\text{solvant}}|}{R_{\text{solvant}}} \cdot \sqrt{x_{\text{soluté}}} \quad (6.8)$$

où G est le module de cisaillement du cristal, R désigne les rayons atomiques et $x_{\text{soluté}}$ la concentration atomique en soluté.

À haute température où les défauts ponctuels deviennent facilement mobiles par diffusion, la dislocation traîne dans son déplacement un

« nuage » de défauts ponctuels qui la ralentit. Dans un cristal pur, cette interaction explique que les lacunes et auto-interstitiels d'origine thermique soient attirés par les dislocations coin pour provoquer leur montée.

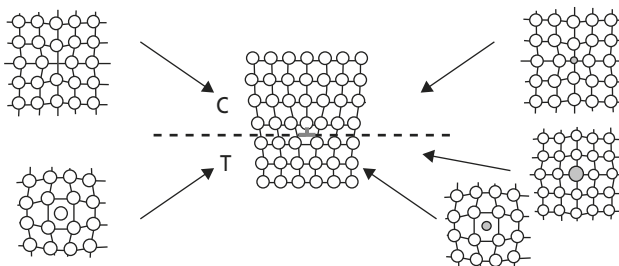


Figure 6.10 Interactions élastiques

entre une dislocation coin et des défauts ponctuels.

Selon le cas, pour minimiser l'énergie totale, les défauts ponctuels sont plutôt attirés par la zone en traction (T) ou en compression (C), au voisinage immédiat de la dislocation.

Interactions entre dislocations et précipités. Faute de continuité des plans cristallins, les dislocations sont arrêtées dans leur déplacement par des précipités incohérents (cf. § 3.4.4). Dans le cas du glissement, elles les contournent pour poursuivre leur déplacement, et laissent

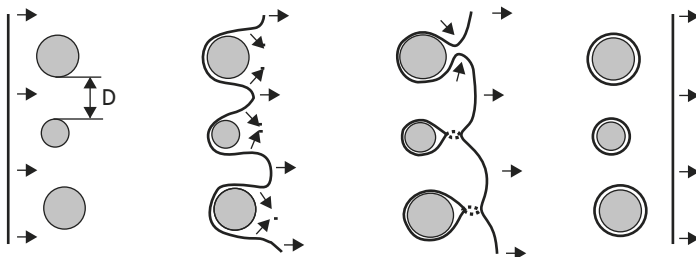


Figure 6.11 Mécanisme d'Orowan :

une dislocation franchit par contournement les précipités situés dans son plan de glissement, avec formation de boucles.

au passage une boucle de dislocation autour du précipité (mécanisme d'Orowan, figure 6.11).

La présence de précipités nombreux dans un matériau élève donc sa limite d'élasticité d'une valeur ΔR_e dont l'ordre de grandeur est :

$$\Delta R_e = G \cdot b / D \quad (6.9)$$

avec G module de cisaillement du cristal, b vecteur de Burgers des dislocations et D largeur moyenne des couloirs entre précipités.

Dans le cas de précipités cohérents ou semi-cohérents, ce sont les champs de déformation élastiques qui repoussent ou attirent la dislocation. Celle-ci peut éventuellement cisailier le précipité si la contrainte appliquée est suffisante.

c) Matériaux amorphes

Les matériaux amorphes à l'échelle atomique se déforment plastiquement sous l'effet des contraintes de cisail, qui provoquent localement des décalages en cascade des liaisons interatomiques, dans des bandes situées dans les plans de cisail maximale.

Pour les amorphes macromoléculaires (cf. § 3.1.4), le mécanisme essentiel de déformation plastique repose sur la **reptation** des chaînes macromoléculaires qui leur permet, à partir de leur enchevêtrement aléatoire d'origine, de se déployer et de s'aligner progressivement dans la direction de la contrainte appliquée (figure 6.12), dans la limite autorisée par les boucles entre chaînes.

Dans les polymères thermoplastiques, seules les liaisons faibles intermoléculaires s'opposent au déplacement relatif des chaînes; dans les conditions de température appropriées, ces déformations peuvent alors

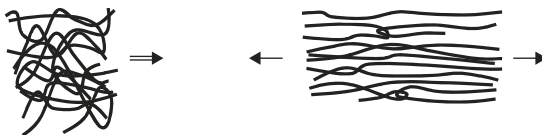


Figure 6.12 Schéma à deux dimensions de l'étirement des chaînes macromoléculaires dans un polymère thermoplastique à chaînes linéaires.

atteindre des valeurs importantes (cf. § 11.1.3), d'où le nom de « matière plastique » donné par l'usage à ces matériaux. Une certaine capacité de plasticité peut subsister dans les polymères thermodurcissables, capacité d'autant plus réduite que le taux de réticulation est élevé.

Le même mécanisme, mais réversible, est à l'origine de l'élasticité des élastomères (cf. § 6.1.2 et § 11.1.3) : les chaînes macromoléculaires se déploient sous l'effet de la contrainte appliquée et reprennent en quasi-totalité leur géométrie initiale d'équilibre grâce à l'agitation thermique dès la suppression de la contrainte.

6.3 COMPORTEMENT MÉCANIQUE QUASI-STATIQUE

6.3.1 Essai de traction uni-axiale (NF EN 10002)

L'essai de traction est le moyen le plus couramment employé pour caractériser le comportement mécanique d'un matériau sous une sollicitation progressive à vitesse de chargement faible ou modérée. Des éprouvettes du matériau concerné, en forme de barreau cylindrique ou prismatique comportant une partie centrale calibrée à section constante S_0 et longueur L_c raccordée à chaque extrémité à deux têtes de section plus importante, sont fixées dans une machine de traction. La machine impose un allongement croissant à l'éprouvette, et enregistre simultanément l'effort appliqué F et l'allongement $\Delta L = L - L_i$. Selon l'équipement utilisé, L_i est soit la longueur totale initiale L_c , soit une longueur initiale de référence L_0 entre deux repères tracés sur l'éprouvette (figure 6.13). L'essai est généralement poursuivi jusqu'à rupture, après quoi on mesure un **allongement ultime rémanent** ΔL_u .

Courbe de traction conventionnelle. C'est la courbe obtenue à partir de l'enregistrement $F \times \Delta L$ effectué en cours d'essai en rapportant la force à la section initiale pour raisonner en termes de contrainte $R = F/S_0$, et en rapportant l'allongement à la longueur initiale pour raisonner en termes d'allongement relatif $e = \Delta L/L_i$. On obtient ainsi une courbe intrinsèque au matériau, indépendante des dimensions de l'éprouvette utilisée (figure 6.14.a).

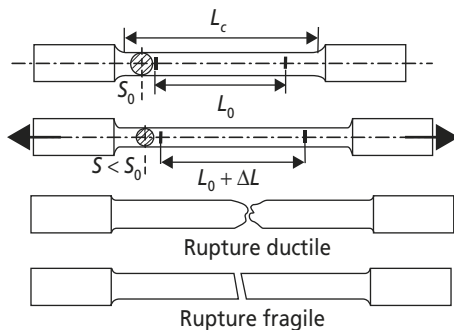


Figure 6.13 Schéma d'une éprouvette de traction cylindrique et de son évolution en cours d'essai.

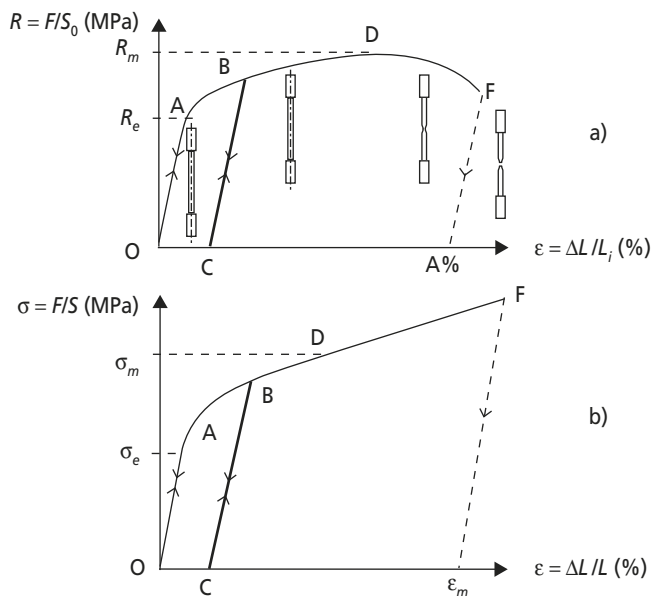


Figure 6.14 Courbe de traction :
a) courbe conventionnelle $R \times e$; b) courbe rationnelle $\sigma \times \varepsilon$.

OA : allongement élastique linéaire, réversible.

Au-delà de A : déformation plastique permanente + déformation élastique. La suppression de la force appliquée (BC) laisse apparaître un allongement plastique rémanent (OC). Une remise en charge conduit à une nouvelle limite d'élasticité (CB).

$R_e = F_e / S_0$: limite apparente d'élasticité (MPa).

$R_{p0,2}$: limite conventionnelle d'élasticité à 0,2 % d'allongement plastique (figure 6.15); sa détermination nécessite souvent l'usage d'un extensomètre.

AD : allongement élastique + allongement plastique réparti.

$R_m = F_m / S_0$: résistance à la traction (MPa).

DF : apparition et progression d'une **striction** (réduction de section localisée) dans les matériaux ductiles.

F : rupture.

$A \% = \Delta L_u / L_i$: allongement pour cent après rupture (%).

$E = \delta R / \delta e \approx \delta \sigma / \delta \epsilon$: module de Young (formule 6.1 et figure 6.15); en pratique, seule l'utilisation d'un dispositif extensométrique très précis permet d'exploiter la pente de la montée élastique pour la mesure de E .

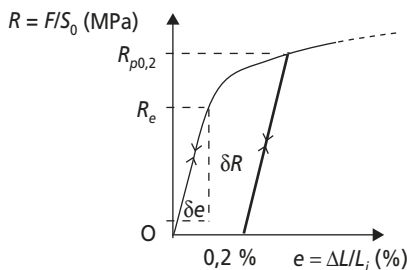


Figure 6.15 Exploitation du début d'une courbe de traction pour la détermination de $R_{p0,2}$ et de E .

Courbe de traction rationnelle. C'est la courbe obtenue en rapportant la force à la section minimale instantanée S , pour raisonner en termes de contrainte vraie $\sigma = F/S$, et en rapportant l'allongement à la longueur instantanée pour raisonner en termes de déformation rationnelle $\epsilon = \delta L/L$. La courbe ainsi obtenue est croissante, même pendant la

striction (figure 6.14.b). Le volume de l'éprouvette restant constant et la déformation étant uniformément répartie de O à D, on a :

$$\sigma = F \cdot \frac{(1+e)}{S_0} = R(1+e) \quad \text{et} \quad \varepsilon = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \ln(1+e) \quad (6.10)$$

De D à F , pendant la striction, des corrections plus complexes sont nécessaires pour calculer σ et ε dans la zone de déformation localisée.

6.3.2 Essais de dureté

La dureté d'un matériau caractérise sa résistance à la pénétration : un pénétrateur de géométrie connue est appliqué sur la surface du matériau à tester avec une force connue pendant un temps donné. Plus l'empreinte laissée est petite, plus le matériau est dur. Bien que la dureté ne soit pas une propriété simple à définir, les essais de dureté sont très utilisés en raison de leur simplicité et de leur caractère peu destructif. Leur résultat donne un aperçu synthétique des propriétés mécaniques du matériau testé.

a) Essai Brinell (NF EN 10003-1 à 3)

Le pénétrateur est une bille en acier trempé (dureté HBS) ou en carbure de tungstène (dureté HBW) de diamètre D (mm). L'empreinte est une calotte sphérique de diamètre moyen d (en mm, moyenne de deux diamètres orthogonaux mesurés à l'aide d'un appareil optique approprié). La charge d'essai F (N) est choisie dans une gamme normalisée adaptée à D et au matériau testé. La dureté est donnée par le rapport de F (en kg-force à l'origine) à la surface de l'empreinte, exprimée sans dimension :

$$\text{HBS ou HBW} = \frac{0,102 \cdot 2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (6.11)$$

Pour éviter la déformation et la détérioration de la bille, l'usage de l'essai Brinell est limité aux matériaux tels que $\text{HBS} < 350$ ou $\text{HBW} < 650$.

b) Essai Vickers (NF A03-154 et NF A 03-253)

Le pénétrateur est une pyramide en diamant, à base carrée et d'angle au sommet entre faces opposées égal à 136° . L'empreinte est une pyra-

mide en creux de diagonale moyenne d (en mm, moyenne des deux diagonales du carré de base, mesurées à l'aide d'un appareil optique approprié). La charge d'essai F (N) est choisie dans une gamme normalisée. La dureté est donnée par le rapport de F (en kg-force à l'origine) à la surface latérale de l'empreinte pyramidale, exprimée sans dimension :

$$HV = 0,102 \frac{2F \cdot \sin(136^\circ/2)}{d^2} = 0,189 \frac{F}{d^2} \quad (6.12)$$

Les duretés Brinell et Vickers donnent des résultats du même ordre, variant de quelques unités pour des matériaux très mous (plomb, matières plastiques...) jusqu'à quelques milliers pour les matériaux très durs (céramiques, carbures métalliques...).

c) Essai Rockwell (NF EN 10109-1 à 3)

Le pénétrateur est soit une bille en acier trempé, soit un cône en diamant, et la charge d'essai peut prendre plusieurs valeurs (cf. tableau 6.2). La dureté est définie à partir de la différence de profondeur de pénétration après application de la charge (figure 6.16) :

- Le pénétrateur est appliqué sur la surface de la pièce avec une précharge F_0 . Il descend alors à un niveau qui sert d'origine aux mesures de profondeur ultérieures.

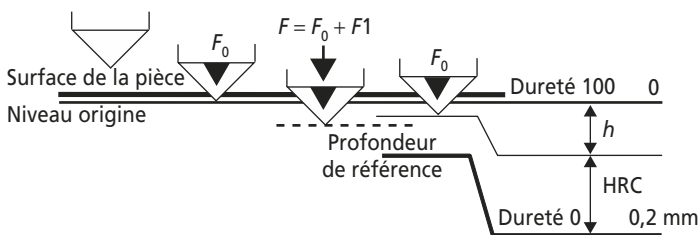


Figure 6.16 Schéma des différentes étapes d'exécution d'un essai et définition de la dureté Rockwell C.

- Une surcharge $F1$ est appliquée, pour atteindre la valeur de la charge totale d'essai F ; le pénétrateur descend.

- La surcharge est retirée, entraînant une légère remontée du pénétrateur en raison de la disparition d'une partie élastique de la déformation.
- On mesure alors à l'aide d'un comparateur l'accroissement h de la profondeur de pénétration, entre le début et la fin de l'essai sous précharge F_0 .

La dureté Rockwell, notée HRC dans la figure 6.16, est un nombre sans dimension compris entre 0 et 100 (ou 130), défini comme le complément de h à une profondeur de référence de 0,2 mm (respectivement 0,26 mm) partagée en cent (resp. 130) graduations identiques.

Tableau 6.2 DÉFINITION DES PRINCIPALES ÉCHELLES DE DURETÉ ROCKWELL.

Symbole	Pénétrateur	Charge totale (N)	Amplitude
HRA	Cône diamant	588,4	0 – 100
HRB	Bille 1,5875 mm	980,7	0 – 130
HRC	Cône diamant	1 471	0 – 100
HRD	Cône diamant	980,7	0 – 100
HRE	Bille 3,175 mm	980,7	0 – 130
HRF	Bille 1,5875 mm	588,4	0 – 130
HRG	Bille 1,5875 mm	1 471	0 – 130
HRH	Bille 3,175 mm	588,4	0 – 130
HRK	Bille 3,175 mm	1 471	0 – 130
HRL	Bille 6,350 mm	588,4	0 – 130
HRM	Bille 6,350 mm	980,7	0 – 130
HRP	Bille 6,350 mm	1 471	0 – 130
HRR	Bille 12,70 mm	588,4	0 – 130
HRS	Bille 12,70 mm	980,7	0 – 130
HRV	Bille 12,70 mm	1 471	0 – 130

Les échelles A à K sont utilisées pour les métaux, L à V pour les polymères. Des échelles HRN et HRT sous faibles charges existent également pour tester les produits minces et les revêtements.

d) Autres essais de dureté

Essai Shore. Il consiste à appliquer un effort tendant à enfoncer un pénétrateur dans le matériau à tester par l'intermédiaire d'un ressort

étalonné. La pénétration se traduit par la lecture sur un cadran d'un indice compris entre 0 et 100. Le caractère transportable de l'appareil (scléroscope Shore) le fait utiliser parfois pour de grosses pièces métalliques sur chantier; sinon, ce type d'essai est appliqué surtout aux polymères et élastomères.

Échelle de Mohs. Basée sur la résistance à l'abrasion, elle est constituée de dix matériaux de référence (talc, gypse, calcite, fluorite, apatite, feldspath, quartz, topaze, saphir, diamant) dont chacun raye ceux qui sont au-dessous de lui dans l'échelle et est rayé par tous ceux qui sont au-dessus. Dix stylets des matériaux de références sont utilisés pour effectuer les essais. De création ancienne et très imprécise, cette échelle est encore parfois utilisée pour les minéraux.

Essai de rebondissement. Il consiste à mesurer la hauteur de rebond d'une masse connue tombant d'une hauteur connue sur la surface du matériau à tester. Cette technique mesure ainsi plutôt la capacité de restitution d'énergie élastique du choc avec le matériau testé et donne un résultat sans relation avec les autres échelles de dureté. L'appareil utilisé comporte une petite masse en acier terminée par un diamant arrondi. Elle tombe en glissant dans un tube de verre et on mesure à la volée la hauteur de son rebond.

e) Essais de microdureté et de nano-indentation

La mesure de la dureté des tôles minces et des revêtements superficiels nécessite des essais sous très faibles charges, dont la profondeur d'empreinte ne dépasse pas $1/10^e$ de l'épaisseur du matériau testé.

Microdureté Vickers. Analogue à un essai Vickers (cf. § 6.3.2.b), elle s'effectue sous une charge de quelques grammes à quelques centaines de grammes. L'appareil utilisé (microduromètre) comporte une colonne de microscope optique en réflexion, qui permet de viser la zone souhaitée sur un échantillon poli; le pénétrateur Vickers est ensuite placé dans l'axe optique pour effectuer l'essai, puis le microscope permet de mesurer les diagonales de l'empreinte (de quelques microns à quelques dizaines de microns). On peut ainsi mesurer par exemple la dureté des diffé-

rentes phases d'un matériau ou le profil de dureté obtenu sur la section d'une pièce à surface traitée.

Dureté Knoop. De mêmes principes d'utilisation et d'exécution que l'essai précédent, l'essai Knoop s'effectue avec un diamant pyramidal à base losange effilé (rapport d'élancement de sept) qui permet des empreintes de longueur l (mm) plus lisibles et plus rapprochées. La dureté Knoop (HK) est donnée par le rapport de la charge d'essai F (N) sur la surface de l'empreinte, exprimé sans dimension :

$$HK = 1,448 F/l^2 \quad (6.13)$$

Nano-indentation. L'utilisation de couches de revêtement de plus en plus minces et a nécessité, pour l'étude de leurs propriétés mécaniques, le développement récent d'essais de nano-indentation, où la profondeur de l'empreinte peut se limiter à quelques dizaines de nanomètres. Le pénétrateur utilisé est généralement de type Berkovich, diamant pyramidal à base triangulaire. La dureté H est obtenue par le rapport de la charge maximale appliquée P_{max} à l'aire A de contact pénétrateur/échantillon; cette aire est généralement vérifiée après essai par examen en Microscopie à Force Atomique (cf. § 3.6.1.d) de l'empreinte obtenue. L'instrumentation du nano-indenteur permet de tracer la courbe « force $P \times$ déplacement h » (figure 6.17). La pente dP/dh du retour élastique de l'indenteur est proportionnelle au module de Young du matériau testé, qui peut être calculé moyennant un étalonnage de rigidité de l'appareil.

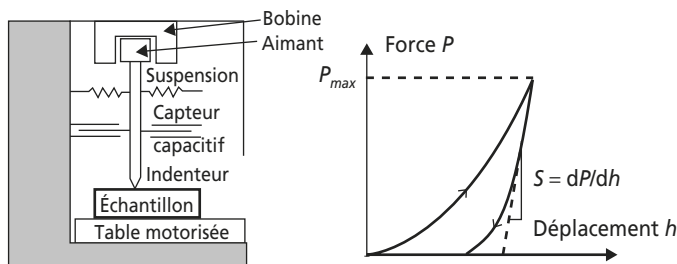


Figure 6.17 Schéma de principe d'un nano-indenteur et d'une courbe de nano-indentation.

f) Correspondance entre échelles de dureté

La dureté est une caractéristique complexe, qui dépend à la fois de la limite d'élasticité et du comportement plastique du matériau. Les techniques pour la mesurer reposent sur des bases très différentes. Il ne peut donc exister que des correspondances empiriques entre les différentes échelles, à n'utiliser qu'avec précaution; la figure 6.18 en est un exemple. On y trouve également une autre correspondance empirique très approximative : $HV \approx 0,3 R_m$ (MPa).

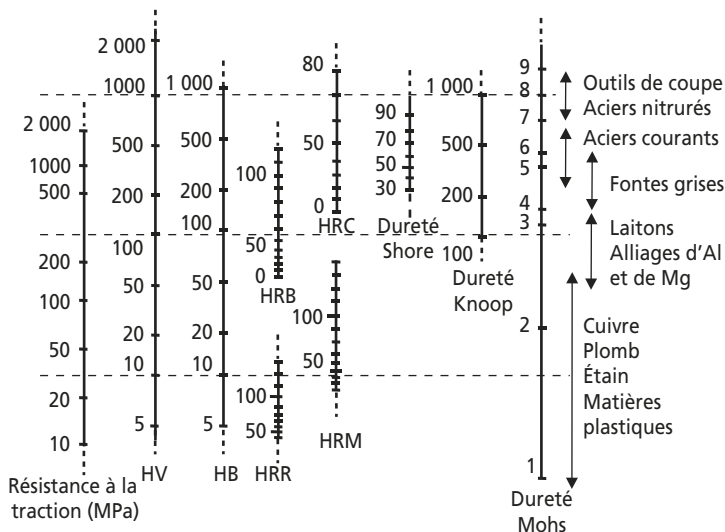


Figure 6.18 Correspondance empirique approximative entre différentes échelles de dureté et la résistance à la traction.

6.3.3 Autres essais mécaniques : compression, flexion

Essai de compression. Une éprouvette cylindrique ou prismatique est comprimée entre deux plateaux rigides dont le déplacement est imposé. La courbe « force $\times$ déplacement » enregistrée permet de déterminer le module de Young E , la limite d'élasticité R_e , la contrainte de

rupture pour les matériaux fragiles, mais non pour les matériaux ductiles en raison de l'absence de striction. Les éprouvettes utilisées ont couramment un élanement compris entre deux et quatre pour éviter d'une part un état de contraintes trop inhomogène près des faces d'appui, d'autre part un risque de flambement.

Essai de flexion. Une éprouvette plate (plaque ou tôle) est sollicitée en flexion 3-points ou 4-points entre les appuis d'une machine imposant le déplacement. La courbe « force $\times$ flèche » enregistrée permet de déduire E et R_e si les proportions de l'éprouvette permettent d'utiliser les formules de la théorie des poutres (approximativement : plus courte distance entre appuis $\geq 5 \times$ largeur $\geq 5 \times$ épaisseur).

Compression et flexion sont utilisées pour les matériaux durs et fragiles, pour lesquels la réalisation d'éprouvettes et d'essais de traction est difficile.

Essai de pliage. Une tôle ou un profilé est fléchi et replié sur lui-même à 45°, 90°, 135°, 180° en observant s'il supporte la déformation sans rupture ni fissuration. Plus l'angle atteint sans dommage est élevé, plus la ductilité du matériau est importante.

6.3.4 Effets de la température

a) Mécanismes de déformation à chaud

L'agitation thermique active les mécanismes de déformation plastique : dans les matériaux organiques, la géométrie des liaisons fortes dans les macromolécules devient plus fluctuante et les liaisons secondaires peuvent disparaître, facilitant le déplacement relatif des chaînes et l'écoulement visqueux sous l'effet des contraintes de cisaillement (cf. chapitre 11). La viscosité est définie par le rapport $\eta = \sigma/3\dot{\epsilon}$ entre la contrainte et la vitesse d'écoulement, qui dépend exponentiellement de la température absolue T :

$$\dot{\epsilon} = C \cdot \sigma \cdot \exp(-Q/RT) \quad \text{d'où} \quad \eta = (3/C) \cdot \exp(+Q/RT) \quad (6.14)$$

où C est une constante, Q (J/mole) l'énergie d'activation thermique du mécanisme contrôlant la déformation, $R = 8,31$ J/K $\cdot$ mole.

Dans les matériaux cristallins minéraux comme métalliques, la montée des dislocations leur permet d'échapper à leurs ancrages et de se recombinaison. Dans un polycristal écroui, divers stades d'évolution sont possibles selon la température atteinte et le temps d'exposition :

- Dès $0,4 T_F$ pour les cristaux monoatomiques, $0,5 T_F$ pour les cristaux contenant plusieurs types d'atomes, les dislocations opposées se rejoignent pour s'annihiler, les dislocations identiques se rassemblent en parois ou **sous-joints** (figure 6.19.c). Au cours de cette phase de **polygonisation** ou **restauration**, la dureté et la limite d'élasticité chutent, la ductilité augmente légèrement.
- Pour une température et/ou un temps de maintien plus élevé(s), de nouveaux grains germent et croissent avec une densité de dislocations plus faible que les anciens (figures 6.19.d et e). Lors de cette **recristallisation primaire**, dureté et limite d'élasticité chutent beaucoup; la ductilité remonte à la valeur du polycristal non écroui.
- Pour une température et/ou un temps de maintien encore plus élevé(s), certains grains favorisés croissent aux dépens de leurs voisins, jusqu'à une taille nettement plus élevée (figure 6.19.f). Cette étape de recr-

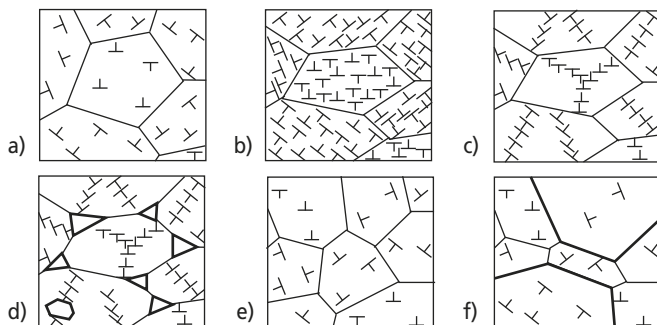


Figure 6.19 Évolution d'un matériau polycristallin soumis à un cycle écrouissage – recuit.

- a) Microstructure initiale. b) Écrouissage. c) Restauration, polygonisation. d) Germination et croissance de nouveaux grains. e) Recristallisation primaire. f) Recristallisation secondaire (grossissement de certains grains).

tallisation secondaire s'accompagne d'une légère baisse de dureté et de limite d'élasticité.

La diffusion est le mécanisme de ces transformations : le temps d'incubation et la durée de transformation sont donc réduits lorsque la température s'élève, au point de passer directement de l'état écroui à la recristallisation primaire à haute température. L'énergie motrice gagnée au cours de l'évolution est l'énergie des dislocations pour la recristallisation primaire, et celle des joints de grains pour la recristallisation secondaire : les durées d'incubation et de transformation sont donc d'autant plus réduites que le matériau de départ est écroui (figure 6.20), et la recristallisation n'est pas observable en dessous d'un certain **écrouissage critique**. En cas de forte déformation imposée à chaud (laminage à chaud, forgeage, extrusion...), une **recristallisation dynamique** peut avoir lieu pendant la déformation même.

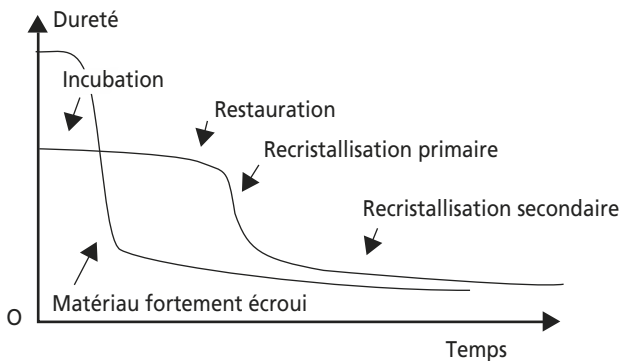


Figure 6.20 Évolution de la dureté au cours de la restauration et de la recristallisation.

La taille des grains obtenue après recristallisation est d'autant plus réduite que les germes sont nombreux. Combiné à l'effet de la température, cet effet de l'écrouissage initial permet d'établir des diagrammes de recristallisation, utilisés pour maîtriser la taille des grains après déformation (figure 6.21).

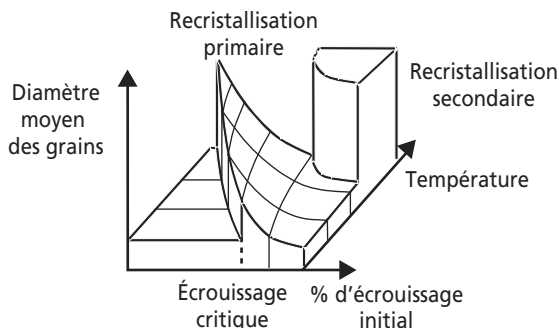


Figure 6.21 Allure schématique d'un diagramme de recristallisation.

b) Fluage et relaxation

L'application d'une contrainte modérée mais permanente à haute température se traduit par une compétition entre l'effet de la contrainte, qui déplace les dislocations (provoquant une déformation plastique) et les multiplie, et celui de la température qui les fait disparaître par restauration. Dans une large gamme de contraintes et de températures, ces deux effets peuvent s'équilibrer et on observe une déformation plastique à vitesse constante et densité de dislocations constante. Ce comportement peut être caractérisé lors d'**essais de fluage** où une contrainte constante σ_0 est appliquée à une éprouvette (en traction par exemple) et l'on enregistre l'allongement relatif ε en fonction du temps. Les courbes obtenues présentent quatre étapes (figure 6.22) :

- une déformation instantanée ε_0 , élastique, proportionnelle à σ_0 ;
- un stade I où la vitesse de fluage ralentit rapidement sous l'effet de l'écroutissage;
- un stade II caractérisé par une vitesse $\dot{\varepsilon}_{II}$ constante, qui peut représenter 90 % de la durée de vie de l'éprouvette et durer des milliers d'heures;
- un stade III précédant immédiatement la rupture, pendant lequel l'endommagement du matériau (accumulation progressive de cavités) s'accompagne d'une accélération rapide du fluage.

À température donnée, les temps à la rupture t_R décroissent si σ_0 croît, autorisant le tracé de **caractéristiques de fluage**, en général linéaires

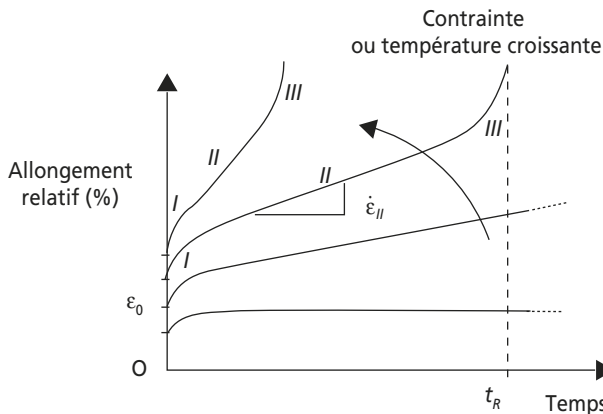


Figure 6.22 Allures schématiques de courbes de fluage obtenues pour diverses contraintes ou températures appliquées.

en coordonnées $\log \sigma_0 \times \log t_R$. Empiriquement, on constate fréquemment que :

$$\dot{\epsilon}_{II} \cdot t_R = \text{constante, pour un matériau donné} \quad (6.15)$$

La vitesse de fluage stationnaire $\dot{\epsilon}_{II}$ peut en général s'écrire :

$$\dot{\epsilon}_{II} = A \cdot \sigma^n \cdot \exp(-Q/RT) \quad (6.16)$$

loi de Dorn ou de Norton où A est une constante et n l'exposant de sensibilité à la contrainte. Les valeurs de A , n et Q , caractéristiques du matériau concerné et du mécanisme mis en jeu, peuvent être déterminées par une série d'essais sous différentes contraintes et températures dans le domaine étudié.

Le **paramètre de Larson-Miller** P est fréquemment utilisé pour établir une équivalence temps à la rupture $t_R(\text{h})$ – température absolue $T(\text{K})$:

$$P = T(C + \log_{10} \cdot t_R) \quad (6.17)$$

où C est une constante proche de 20. Un diagramme « $\sigma_0 \times P$ » comme celui de la figure 6.23 permet alors de situer les contraintes maximales admissibles en fluage pour le matériau utilisé selon la valeur de P souhaitée.

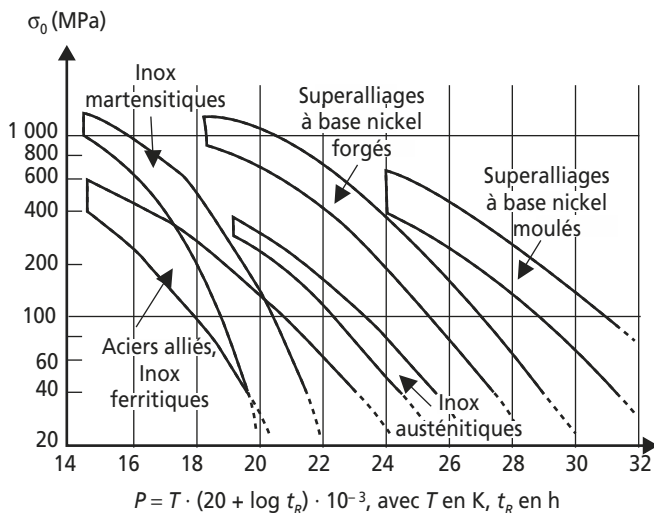


Figure 6.23

Contrainte de fluage σ_0 (MPa) provoquant la rupture en t_R (h) à la température T (K) pour différents matériaux, en fonction de la valeur du paramètre de Larson-Miller $P = T (C + \log_{10} t_R)$.

Outre la montée des dislocations et la restauration en cours de déformation, d'autres mécanismes sont susceptibles de produire du fluage dans les matériaux polycristallins : à température très élevée et contrainte faible, on observe souvent une diffusion orientée des défauts ponctuels sous l'effet du champ de contraintes. Les interstitiels migrent des régions en compression vers les régions en traction et les lacunes en sens inverse, soit dans la masse (fluage de Nabarro-Herring), soit dans les joints de grains (fluage de Coble). L'exposant de sensibilité à la contrainte n prend alors la valeur $n = 1$, caractéristique d'un écoulement visqueux. Pour de nombreux matériaux, des **cartes de déformation** existent où sont définis les domaines de contrainte et de température où prédomine chacun des mécanismes ci-dessus (figure 6.24).

Un autre moyen de caractériser le comportement à chaud consiste à imposer à une éprouvette une déformation donnée, constante au cours

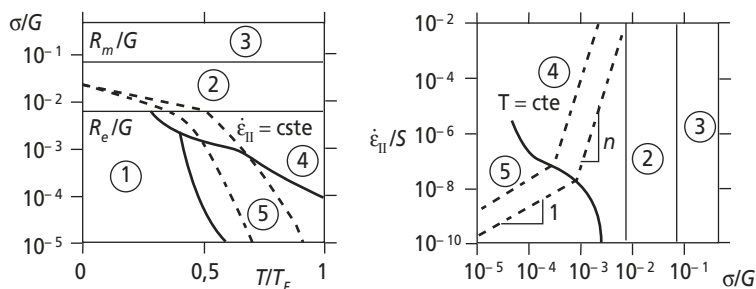


Figure 6.24 Allure schématique des cartes de mécanismes de déformation, en coordonnées réduites $\sigma/G \times T/T_F$ et $\dot{\epsilon}_{II}/S \times \sigma/G$.

1 : Déformation élastique. 2 : Glissement des dislocations. 3 : Rupture.
4 : Montée des dislocations. 5 : Diffusion des défauts ponctuels.

du temps, et à mesurer la décroissance de la contrainte. Dans un tel **essai de relaxation**, l'énergie élastique, emmagasinée initialement, active les mécanismes de déformation plastique, la déformation totale $\epsilon_t = \epsilon_{\text{élastique}} + \epsilon_{\text{plastique}}$ restant constante. Les vitesses de déformation élastique et plastique sont alors telles que :

$$\dot{\epsilon}_p = A \cdot \sigma^n \cdot \exp(-Q/RT) = -\dot{\epsilon}_e = -\dot{\sigma}/E \quad (6.18)$$

où E est le module de Young. L'intégration de cette équation différentielle permet d'obtenir la loi de relaxation $\sigma(t)$, qui peut être comparée aux courbes expérimentales (figure 6.25) pour déterminer les valeurs des paramètres A , n et Q caractéristiques du matériau et du mécanisme.

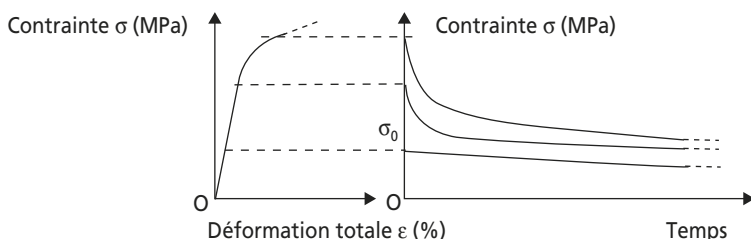


Figure 6.25 Allure des courbes de relaxation de la contrainte obtenues pour diverses valeurs de déformation totale.

6.3.5 Lois de comportement

De nombreux **modèles rhéologiques** sont utilisables pour décrire analytiquement le comportement d'un matériau lors d'essais mécaniques élémentaires comme la traction ($\dot{\epsilon} = \text{cte}$), le fluage ($\sigma = \text{cte}$) ou la relaxation ($\epsilon_{\text{totale}} = \text{cte}$). Leur schématisation graphique (figure 6.26) combine, en série ou en parallèle, des éléments simples comme le patin à frottement solide ($\sigma = \sigma_F = \text{cte}$), le ressort élastique linéaire ($\sigma = E \cdot \epsilon$), l'amortisseur à viscosité newtonienne ($\sigma = 3\eta \cdot \dot{\epsilon}$). Par exemple, le modèle de Zener permet de rendre compte du comportement de matériaux **visco-**

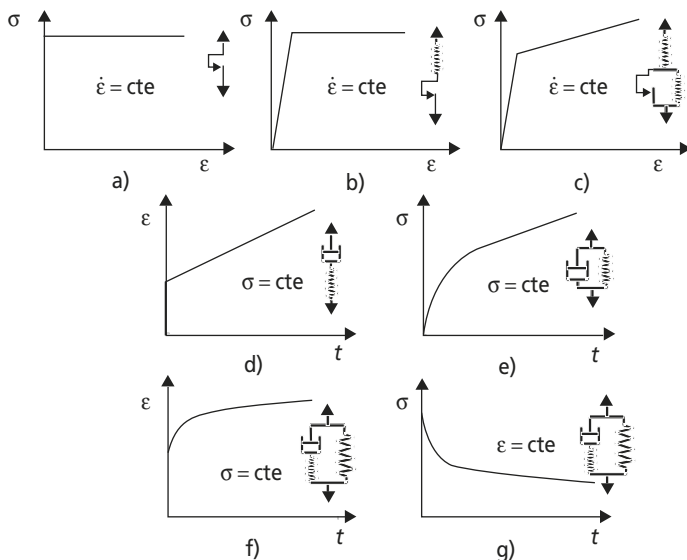


Figure 6.26 Modèles élémentaires de comportement mécanique.

- a) Traction d'un solide plastique parfait.
- b) Traction d'un solide élasto-plastique parfait.
- c) Traction d'un solide élasto-plastique à écrouissage linéaire.
- d) Fluage d'un solide de Maxwell.
- e) Fluage d'un solide de Voigt.
- f) Fluage d'un solide de Zener.
- g) Relaxation d'un solide de Zener.

élastiques (où la déformation élastique dépend à la fois de la contrainte et du temps) comme les polymères.

La partie non linéaire d'une courbe de traction rationnelle peut aussi être décrite par une loi analytique, comme la **loi de Ludwik-Hollomon** sous diverses formes :

$$\sigma = k \cdot \varepsilon^n \text{ ou bien } \sigma = \sigma_0 + k \cdot \varepsilon^n \text{ ou bien } \sigma = \sigma_0 [1 + (\varepsilon/\varepsilon_0)^n] \quad (6.19)$$

où σ_0 et ε_0 sont les valeurs de contrainte et déformation à la limite d'élasticité ($\sigma = E \cdot \varepsilon_0$), k et n sont des constantes; k est parfois appelée **consistance** et n **coefficient d'écrouissage** ou **coefficient de consolidation**. Une autre forme de loi parfois utilisée est celle de Ramberg-Osgood :

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma}{\sigma_0} + \alpha \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \quad (6.20)$$

où ε_0 , σ_0 , α et m sont des paramètres ajustés sur l'expérience.

6.4 TÉNACITÉ ET RUPTURE

6.4.1 Facteur d'intensité de contrainte

La rupture finale d'un solide se produit le plus souvent par propagation brutale, sous l'effet de l'énergie élastique emmagasinée, d'une fissure préexistante ou amorcée au cours de la déformation préalable. Par un effet de « focalisation » géométrique, la fissure provoque à son extrémité une violente **concentration de contraintes** capable de rompre les liaisons atomiques. La valeur de contrainte critique σ_c suffisante pour provoquer la propagation brutale dépend donc du chargement et de la longueur l de la fissure, de même que de la résistance intrinsèque du matériau à la propagation des fissures. La grandeur physique pertinente pour en discuter est le **facteur d'intensité de contrainte** $K = \sigma \cdot Y \cdot \sqrt{\pi \cdot l}$ (MPa · m^{1/2}). σ est ici la contrainte appliquée moyenne loin de la pointe de la fissure; Y est un facteur géométrique qui dépend des conditions de chargement (position de la fissure, géométrie de la pièce et du chargement). La description analytique des champs de contraintes autour d'une fissure amène à distinguer trois modes fondamentaux de chargement,

qui peuvent éventuellement se superposer (figure 6.27). En mode I, pour une fissure dans une plaque mince chargée dans son plan par une contrainte uni-axiale uniforme, Y prend la valeur 1.

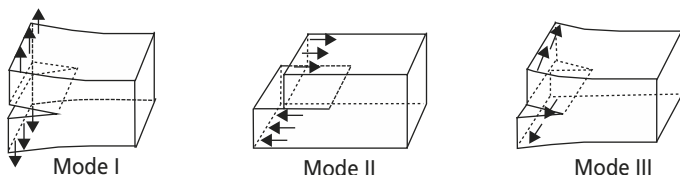


Figure 6.27 Les trois modes fondamentaux de propagation de fissure.

La valeur en service du facteur d'intensité de contrainte K est à comparer à la valeur critique caractéristique du matériau utilisé :

$$K_c = \sqrt{E \cdot G_c} \quad (6.21)$$

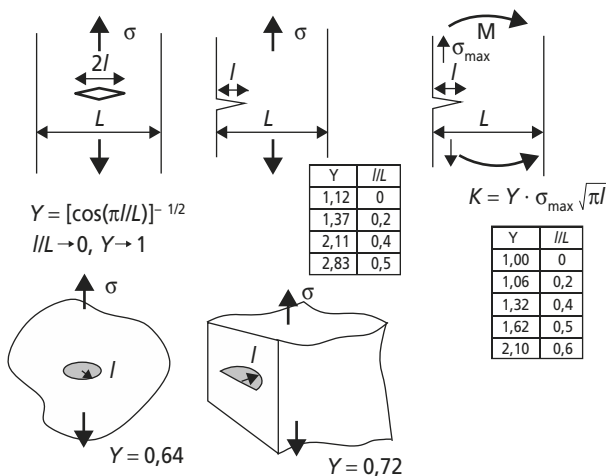


Figure 6.28 Valeurs du facteur géométrique Y dans quelques cas typiques de sollicitation de pièces minces (état de contraintes planes) ou massives (déformations planes).

où E est le module de Young du matériau et G_c (J/m²) représente l'énergie de rupture par unité de surface de fissure produite. Il existe des valeurs critiques différentes selon le mode de rupture, K_{Ic} , K_{IIc} et K_{IIIc} .

En mode I pour un matériau fragile, G_c est voisin de 2γ , où γ est l'énergie des surfaces libres créée par la rupture.

En modes II ou III, ou pour un matériau ductile, $G_c \gg 2\gamma$ car une quantité importante d'énergie est dissipée lors de la rupture en frottement des surfaces de fracture ou/et en plasticité au voisinage de la pointe de fissure.

Dans un matériau homogène, les fissures tendent donc toujours à s'orienter spontanément pour se propager en mode I selon le plan où s'exerce la plus grande contrainte de traction, pour minimiser l'énergie consommée; seul K_{Ic} présente alors un intérêt pratique.

Le **critère de Griffith** de propagation brutale de fissure :

$$\sigma \cdot Y \sqrt{\pi \cdot l} \geq K_c \quad (6.22)$$

met en évidence un **effet de taille** qui rend les pièces volumineuses plus sensibles que les petites à la rupture brutale à contrainte appliquée identique, puisqu'il est statistiquement plus probable d'y rencontrer des fissures de grande longueur l pour lesquelles K peut atteindre la valeur critique K_c .

6.4.2 Mesure de la ténacité (NF A 03-180)

La valeur de K_{Ic} d'un matériau se détermine grâce à des essais de propagation de fissure sur des éprouvettes particulières dites de traction compacte ou de flexion 3-points (figure 6.29). Ces éprouvettes doivent

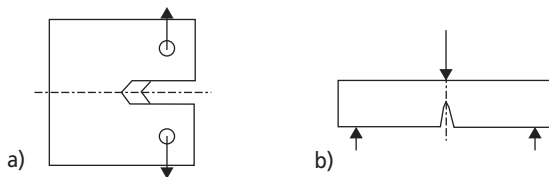


Figure 6.29

Schémas des éprouvettes de traction compacte a) et de flexion 3-points b) utilisées pour la détermination de K_{Ic} .

être préfissurées par fatigue (cf. § 6.5.2) en fond d'entaille et avoir une épaisseur minimale de 7,5 mm.

Ces essais étant coûteux et de dépouillement complexe, on leur préfère souvent en pratique les essais de résilience.

6.4.3 Essai de résilience

La résilience représente la résistance d'un matériau à la propagation brutale d'une fissure sous l'effet d'un choc. Elle se mesure par l'énergie par unité de section consommée pour la rupture d'une éprouvette, en J/cm². L'essai de résilience le plus couramment pratiqué sur les matériaux métalliques est l'**essai Charpy** (NF EN 10045), effectué sur un **mouton-pendule** qui brise en flexion 3-points une éprouvette prismatique à entaille en U ou en V. L'altitude de remontée du pendule, comparée à son altitude de départ, permet de chiffrer facilement l'énergie absorbée lors de la rupture. Le même type d'appareil permet d'effectuer l'**essai Izod** (NF T 51-911), utilisé autant pour les polymères que pour les métaux, où l'éprouvette entaillée est encastrée en porte-à-faux.

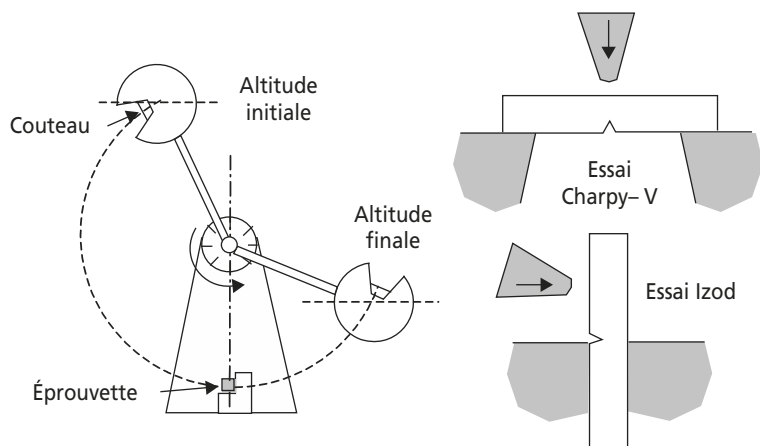


Figure 6.30 Schéma d'un Mouton-pendule de Charpy; essai Charpy-V et essai Izod.

Tout comme la ténacité, la résilience s'accroît avec la ductilité du matériau, la propagation de fissure consommant plus d'énergie du fait de la déformation plastique en pointe de fissure. Lorsque la température s'abaisse, la plupart des matériaux voient leur ductilité diminuer, et donc également leur résilience. En particulier, les alliages cubiques centrés, dont les aciers de construction mécanique, présentent souvent une chute assez brutale qui peut s'amorcer dès 0 °C (figure 6.31). L'addition de nickel dans les aciers fait baisser la température de cette **transition ductile-fragile**, et permet d'utiliser ces aciers alliés jusqu'à des températures ambiantes basses.

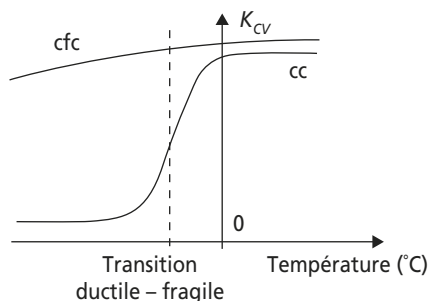


Figure 6.31 Influence de la température sur la résilience des alliages cfc et cc.

Pour les aciers, des relations empiriques approximatives existent entre la valeur K_{CV} (J/cm²) de la résilience Charpy-V et la valeur critique du facteur d'intensité de contrainte K_{IC} (MPa · m^{1/2}) à la température ambiante. Ainsi :

$$K_{IC} = 13,084 (K_{CV})^{1/2} \quad (6.23)$$

formule applicable pour les aciers si $9 < K_{CV} < 90$ J/cm². De même, si la limite d'élasticité $750 < R_e < 1\,700$ MPa, $27 < K_{CV} < 150$ J/cm² et $95 < K_{IC} < 270$ MPa · m^{1/2}, on peut utiliser la relation :

$$\left(\frac{K_{IC}}{R_e} \right)^2 = 0,127 \left(4,068 \frac{K_{CV}}{R_e} - 0,05 \right) \quad (6.24)$$

6.5 COMPORTEMENT MÉCANIQUE DYNAMIQUE

6.5.1 Vibrations

Un mouvement d'oscillation libre impulsé dans un solide se poursuit en s'amortissant peu à peu au cours du temps en raison d'une perte d'énergie $\Delta W/W$ à chaque cycle, qui mesure la **capacité d'amortissement** D du solide. Plusieurs autres paramètres permettent de quantifier cette dissipation progressive d'énergie :

- Le **décroissement logarithmique** δ des vibrations (logarithme du rapport des amplitudes successives des vibrations en un point donné), égal à $D/2$;
- L'angle de déphasage φ , déphasage temporel entre une contrainte sinusoïdale et la déformation qu'elle provoque au même point;
- Le coefficient d'amortissement η et son inverse, le facteur de résonance Q .

Ces grandeurs sont reliées par :

$$\eta = \frac{1}{Q} = \frac{D}{2\pi} = \frac{\delta}{\pi} = \sin \varphi \quad (6.25)$$

Ce **frottement intérieur** est dû à divers mécanismes dissipatifs associés aux déformations de faible amplitude : oscillation de dislocations ou même friction aux joints de grains dans les polycristaux, friction visqueuse des chaînes macromoléculaires dans les polymères, friction aux interfaces dans les composites. Pour les mêmes raisons, si une vibration est entretenue par une source oscillante en un point d'un solide, son amplitude s'atténue également avec la distance à la source. À une distance x d'une source ponctuelle, la puissance recueillie P s'exprime par :

$$P = P_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot x) \quad (6.26)$$

où P_0 est la puissance émise par la source et α est le **coefficient d'atténuation** (en dB/m) caractéristique du milieu traversé. L'onde de vibration se propage à une vitesse de phase V qui dépend des constantes d'élasticité E , ν et G du milieu traversé et de sa masse volumique ρ :

$$V_L = \left[\frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \frac{1}{\rho} \right]^{1/2} \quad (6.27)$$

pour une onde longitudinale, dont les vibrations sont parallèles à la direction de propagation, et :

$$V_T = [G/\rho]^{1/2} \quad (6.28)$$

pour une onde transversale, dont les vibrations sont perpendiculaires à la direction de propagation.

Ces propriétés dynamiques sont explorées pour l'étude des mécanismes de déformation en fonction de la température ou de la fréquence, pour la détermination des caractéristiques élastiques ou d'isolation mécanique ou phonique d'un matériau.

6.5.2 Fatigue

Même si les contraintes appliquées sont inférieures à la limite d'élasticité, une sollicitation cyclique peut également provoquer l'apparition et la propagation de fissures de fatigue, sans déformation macroscopique visible. Dans les polycristaux métalliques, ces fissures s'amorcent à la surface des pièces grâce à l'extrusion/intrusion par glissement des plans cristallins ; la fissure se propage ensuite dans un plan perpendiculaire à la contrainte principale majeure, en avançant d'un incrément à chaque cycle, jusqu'à la rupture finale brutale (figure 6.32). Le tracé du nombre de cycles à la rupture N_R en fonction de la contrainte maximale appliquée lors de chaque cycle (courbe de Wöhler) permet de définir la limite d'endurance σ_D , niveau de contrainte en dessous duquel le matériau étudié ne s'endommage pas par fatigue. Cette limite est très sensible à la nature des cycles de sollicitation et à l'environnement, en général largement inférieure à la limite d'élasticité R_e , voire proche de 0 pour certains matériaux. Pour les niveaux de contrainte élevée et jusqu'à $N_R = 10^4$ à 10^5 cycles, dans la région de fatigue oligocyclique, chaque cycle produit une déformation plastique $\Delta \epsilon_p$ qui s'accumule selon la **loi de Manson-Coffin** :

$$\Delta \epsilon_p \cdot N_R^n = \text{Constante, avec } n \approx 0,5 \quad (6.29)$$

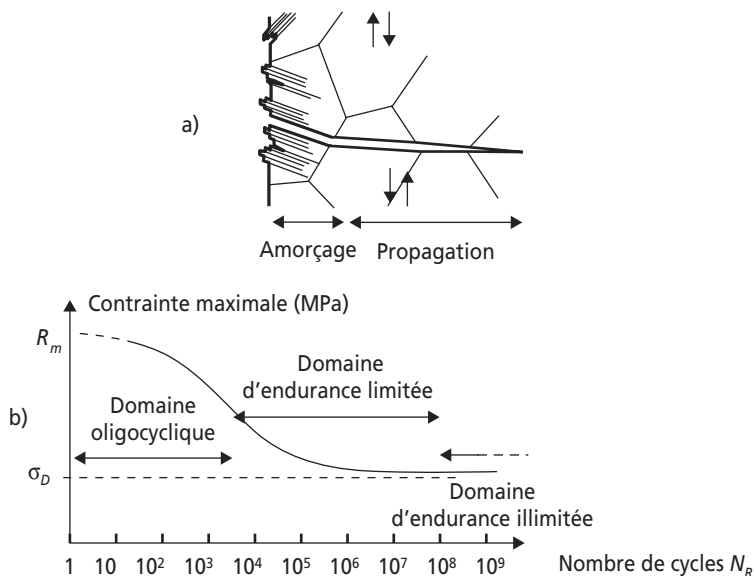


Figure 6.32

a) Amorçage et propagation des fissures de fatigue dans un polycristal métallique. b) Courbe de Wöhler.

Au-delà, N_R est plutôt donné par la **loi de Basquin** en fonction de l'amplitude de contrainte $\Delta\sigma$:

$$\Delta\sigma \cdot N_R^a = \text{Constante, avec } 0,12 \geq a \geq 0,07 \quad (6.30)$$

ou par la **relation de Weibull** :

$$N_R(\sigma - \sigma_D)^b = \text{Constante, avec } 2 \geq b \geq 1 \quad (6.31)$$

Pour une valeur non nulle σ_m de la contrainte moyenne au cours de chaque cycle, la limite d'endurance décroît de σ_D jusqu'à une valeur σ_{Dm} donnée par la **règle de Goodman** :

$$\sigma_{Dm} = \sigma_D(1 - |\sigma_m|/R_m) \quad (6.32)$$

Après le stade d'initiation, une fissure de fatigue de longueur l subit un facteur d'intensité de contrainte $K(\sigma, l)$ (cf. § 6.4.1) qui varie d'une

amplitude ΔK au cours de chaque cycle. La propagation de la fissure vérifie alors l'équation différentielle appelée **loi de Paris** :

$$dl/dN = C \cdot \Delta K(\sigma, l)^n \quad \text{avec } C \text{ et } n \text{ constantes} \quad (6.33)$$

ceci jusqu'à ce que la longueur de fissure soit suffisante pour que K atteigne la valeur K_c , provoquant la rupture immédiate. L'exposant n est de l'ordre de 4 pour les alliages légers, de 2 à 8 pour les aciers.

6.6 FRACTOGRAPHIE

Au-delà des diverses courbes et mesures que fournissent les essais mécaniques, le faciès de la surface de rupture d'un matériau traduit également son type de comportement et ses mécanismes d'endommagement (figure 6.33).

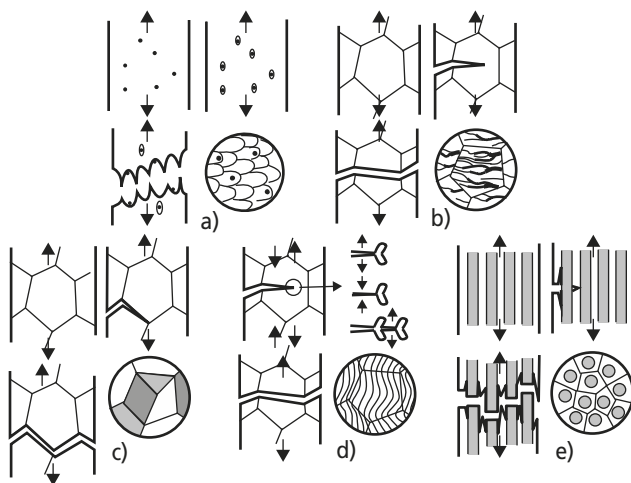


Figure 6.33

- a) Rupture ductile favorisée par des inclusions; faciès à « cupules ».
- b) Rupture fragile par clivage transgranulaire; faciès à « rivières ».
- c) Rupture fragile par clivage intergranulaire; faciès à grains.
- d) Rupture par fatigue, faciès strié.
- e) Composite : rupture des fibres et décohésion fibres/matrice; faciès en « bois cassé ».

Tableau 6.3 PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES
DE QUELQUES MATÉRIAUX À TEMPÉRATURE AMBIANTE.

Matériau	E Gpa	ν	R_e MPa	R_m MPa	A %	K_{IC} MPa · m ^{1/2}
Matériaux métalliques						
Al et alliages	70-80	0,34	40-620	200-700	5-50	25-350
Aciers au carbone (non traités)	200	0,29	220	400	15-30	150
Aciers au carbone (trempés – revenus)	200	0,29	250- 1 300	500- 1 800	20-30	50-150
Aciers alliés	195-215	0,29	500- 2 000	650- 2 400	2-30	15-150
Aciers inoxydables	190-200	0,27	170- 1 600	460- 1 700	10-50	50-170
Cu et alliages	120-150	0,34	60-900	250- 1 000	1-55	10-100
Co et alliages	200-250	0,32	180- 2 000	500- 2 500	1-60	20-50
Fontes grises	90-150	0,26	220-600	400- 1 000	0-15	5-20
Mg et alliages	40-45	0,29	80-300	125-350	6-20	12-18
Ni et alliages	130-230	0,31	200- 1 600	400- 2 000	1-60	50-250
Ti et alliages	80-130	0,36	200- 1 300	300- 1 400	6-30	50-140
Zn et alliages	105	0,25	50-450	120-350	7-40	10-130
Matériaux organiques						
Acrylonitrile butadiène styrène ABS	1,1-2,9	0,40	55	60	1,5-100	4
Cellulose	0,75-4	0,4	25-50	20-55	5-100	1-3
Élastomères	0,01-0,1	0,5	2-60	10-30	500	0,03-2
Résine Époxyde EP	3	0,40	30-100	30-120	2-10	0,5

Matériau	E Gpa	ν	R_e MPa	R_m MPa	A %	K_{IC} MPa · m ^{1/2}
Matériaux organiques						
Mousses polymères	0,001-2	0,25	0,2-10	0,2-10	10-100	0,001-2
Polyamide 6-6 PA6	2-4	0,35	50-80	60-110	15-80	0,5-3
Polycarbonate de biphénol PC	2,6	0,40	50	60	15-70	1-2,5
Polyéthylène basse densité PEBD	0,15-0,24	0,44	6-20	7-20	100-1 000	1-5
Polyéthylène haute densité PEHD	0,55-1	0,42	20-30	20-37	170-1 400	2-5
Poly-méthacrylate de méthyle PMMA	3,4	0,39	60-110	60-110	2-10	1-1,6
Polypropylène PP	0,9-1,7	0,41	20-35	35-70	60-100	3-3,5
Polystyrène PS	3-3,4	0,39	35-70	40-70	1-4	2
Polytétrafluorethylène PTFE	0,3-0,8	0,45	10-15	17-40	200-400	3
Polychlorure de vinyle PVC	2,4-3	0,39	40-50	40-60	12-80	2-8
Matériaux minéraux						
Alumine Al ₂ O ₃	390	0,2-0,3	5 000	5 000	0	3,5
Calcaire	63	0,25	30-80	30-80	0	0,9
Carbone diamant	700-1 200	0,1-0,3	5 000	5 000	0	3-4
Carbure de silicium SiC	410-450	0,16-0,24	2 000-10 000	2 000-10 000	0	3
Carbure de tungstène WC	450-650	0,21	6 000	6 000	0	2-4
Ciment	20-40	0,22	50	50	0	0,2

Matériau	E Gpa	ν	R_e MPa	R_m MPa	A %	K_{IC} MPa · m ^{1/2}
Matériaux minéraux						
Glace	9,1	0,36	6	6	0	0,12
Granit	60-80	0,25	65-150	65-150	0	0,9-2,2
Magnésie MgO	250	0,2-0,37	3 000	3 000	0	3
Nitrure de silicium Si ₃ N ₄	310-350	0,23-0,28	1 200-8 000	1 200-8 000	0	4-5
Porcelaine	70	0,18	350	350	0	1
Silice SiO ₂	72	0,17	7 200	7 200	0	1
Verre ordinaire	65-75	0,18	1 000-3 600	1 000-3 600	0	0,7-0,8
Zircone ZrO ₂	145-200	0,22-0,32	2 000-4 000	2 000-4 000	0	4-12
Matériaux composites						
Béton	30-50	0,1-0,2	20-30	50	0	0,2
Béton armé	50-80	0,1-0,2	400	410	2	10-15
Bois (// fibres)	10-15	0,35-0,4	25-80	35-55	1-5	0,5-1
Bois (⊥ fibres)	0,5-1	0,02-0,04	1-6	4-10	0,2-3	10-12
Cermets WC-Co	400-530	0,23	400-900	900	2	15
EP + f. de verre	35-48	0,05-0,4	100-1 200	100-1 200	2-3	40-60
EP + f. de carbone	70-200	0,05-0,4	650-1 000	650-1 100	1-2	30-45

Chapitre 7

Propriétés physiques

7.1 MASSES VOLUMIQUES

Tableau 7.1 MASSES VOLUMIQUES DE QUELQUES MATÉRIAUX À 20 °C.

Matériau	Masse volumique (g/cm ³)	Matériau	Masse volumique (g/cm ³)
Métaux et alliages		Éléments non-métalliques	
Acier	7,85	Arsenic	5,72
Aluminium	2,70	Carbone graphite	2,25
Aluminium – alliages	2,5 à 2,95	Carbone diamant	3,44 à 3,58
Antimoine	6,69	Iode	4,9
Argent	10,5	Phosphore	1,85
Bismuth	9,70	Silicium	2,3
Bore	2,30	Soufre	1,96
Bronzes	7,4 à 8,9	Matériaux organiques	
Cadmium	8,64	Bois	0,09 à 1,4
Chrome	6,92	Caoutchouc naturel	0,93 à 0,94
Cobalt	8,80	Époxydes	1,17 à 1,33
Cuivre	8,93	Polyéthylène	0,92 à 0,98

Matériau	Masse volumique (g/cm ³)	Matériau	Masse volumique (g/cm ³)
Métaux et alliages		Matériaux organiques	
Étain	7,29	Polychlorure de Vinyle	1,4
Fer	7,86	Polyesters	1 à 1,35
Fontes	6,9 à 8,0	Polypropylène	0,90
Laitons	8,4 à 8,7	Polystyrène	1,1
Magnésium	1,74	Polytétrafluoréthylène	2,2
Manganèse	7,21	Matériaux minéraux	
Mercure	13,59	Alumine	3,9
Molybdène	10,2	Béton	2,2 à 5
Nickel	8,9	Calcaire	2,5 à 2,7
Or	19,3	Carbure de silicium	3,2
Palladium	11,5	Ciment	2 à 2,9
Platine	21,4	Cristal (verre au plomb)	3,3 à 4,3
Plomb	11,33	Faïences et terres cuites	2,1 à 2,5
Tantale	16,6	Glace d'eau (à 0 °C)	0,92 à 0,93
Titane	4,5	Granit	2,6 à 2,7
Tungstène	19	Silice	2,2
Uranium	18,3	Verre à vitres	2,4 à 2,5
Vanadium	5,6	Zircone	5,6
Zinc	7,1	Carbure de silicium	3,2
Zirconium	6,4		

Voir également les tableaux 11.3, 11.4 et 11.5 pour les matériaux organiques, 12.1, 12.2, 12.3, 12.4 pour les matériaux minéraux, 13.4 pour les matériaux composites.

7.2 PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES

La conduction électrique d'un matériau dépend de la mobilité des électrons (ou des ions) qu'il contient dans le champ électrique extérieur imposé. Cette mobilité dépend de la structure électronique et donc de la nature des atomes constituant le matériau (cf. § 2.1). Comme seuls les électrons dont l'énergie est supérieure au niveau de Fermi peuvent participer à la conduction, celle-ci est forte pour les matériaux métalliques (conducteurs), faible ou inexistante pour les matériaux organiques et minéraux (diélectriques).

7.2.1 Résistivité électrique

La résistivité électrique ρ ($\Omega \cdot \text{m}$) d'un matériau ou son inverse la conductibilité électrique σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), traduit la mobilité des électrons de conduction créant une densité de courant J (ampères/m²) dans un champ électrique E (volt/m) :

$$E = \rho \cdot J = J/\sigma \quad (7.1)$$

Elle conditionne la résistance électrique R (Ω) d'un conducteur de longueur l et de section S :

$$R = \rho \cdot (l/S) \quad (7.2)$$

La résistivité est extrêmement sensible à la pureté et à la composition. De même, au-dessus de 0,2 fois la température de Debye (cf. § 7.5) d'un solide considéré, sa résistivité augmente linéairement avec la température en raison de l'augmentation des chocs entre les électrons, les ions et le nombre croissant d'imperfections du réseau. Lorsque la température s'abaisse, la résistivité tend vers une limite finie, sauf pour quelques matériaux qui deviennent **supraconducteurs** (supraconductivité) : au-dessous d'une température dite critique, leur résistivité s'annule en raison de mouvements coopératifs des électrons.

Les valeurs de la résistivité couvrent plusieurs ordres de grandeur, depuis $10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ pour les métaux jusqu'à $10^{17} \Omega \cdot \text{m}$ pour les polymères (tableau 7.2). La conductibilité du cuivre recuit de haute pureté ($0,580 \cdot 10^8 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) est prise par convention comme valeur de référence égale à 100 % IACS (*International Annealed Copper Standard*).

Tableau 7.2 RÉSISTIVITÉ DES MATÉRIAUX.

Matériau	Résistivité à 20 °C ($\Omega \cdot m$)
Métaux et alliages	
Acier au carbone	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Acier inoxydable	$7 \cdot 10^{-7}$
Aluminium, pureté commerciale	$2,65 \cdot 10^{-8}$
Aluminium, alliage 2024	$3,4 \cdot 10^{-8}$
Argent, pureté commerciale	$1,47 \cdot 10^{-8}$
Cuivre, pureté commerciale	$1,71 \cdot 10^{-8}$
Cuivre, alliage Cu-45 % Ni (Constantan)	$4,9 \cdot 10^{-7}$
Étain, pureté commerciale	$1,1 \cdot 10^{-7}$
Étain, alliage de brasure 60 % Sn-40 % Pb	$1,5 \cdot 10^{-7}$
Fer, pureté commerciale	$9,7 \cdot 10^{-8}$
Laiton Cu-20 % Zn	$5,4 \cdot 10^{-8}$
Nickel, pureté commerciale	$7 \cdot 10^{-8}$
Or, pureté commerciale	$2,35 \cdot 10^{-8}$
Platine, pureté commerciale	$10,6 \cdot 10^{-8}$
Titane, pureté commerciale	$5 \cdot 10^{-7}$
Tungstène, pureté commerciale	$5,65 \cdot 10^{-8}$
Zinc, pureté commerciale	$6,2 \cdot 10^{-6}$
Semi-conducteurs (résistivité intrinsèque)	
Arséniure de gallium GaAs	10^6
Germanium	10^2
Silicium	$2,5 \cdot 10^3$
Céramiques et minéraux	
Alumine Al_2O_3 (99,9 %)	$> 10^{13}$
Carbure de silicium SiC	$1 \text{ à } 10^9$
Diamant (synthétique)	$1,5 \cdot 10^{-2}$

Matériau	Résistivité à 20 °C ($\Omega \cdot m$)
Céramiques et minéraux	
Diamant (naturel)	10^{10} à 10^{11}
Graphite	10^{-5} à $2 \cdot 10^{-5}$
Fibre de carbone	10^{-5} à $2 \cdot 10^{-5}$
Fibre de verre	$4 \cdot 10^{14}$
Nitrure de silicium SiN	$> 10^{12}$
Silice SiO ₂	$> 10^{18}$
Verre sodo-calcique	10^9 à 10^{11}
Zircone yttrée (ZrO ₂ 3 % mol. Y ₂ O ₃)	10^{10}
Polymères et élastomères	
Élastomère butadiène-acrylonitrile	$3,5 \cdot 10^8$
Élastomère styrène-butadiène (SBR)	$6 \cdot 10^{11}$
Élastomère silicone	10^{13}
Époxyde	10^{10} à 10^{13}
Mélamine	10^{10}
Nylon (Polyamide 6 · 6)	10^{12} à 10^{13}
Polycarbonate (PC)	$2 \cdot 10^{14}$
Polychlorure de vinyle (PVC)	10^9 à 10^{14}
Polyéthylène (PE)	10^{14} à 10^{18}
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	$> 10^{12}$
Polypropylène (PP)	10^{13} à 10^{15}
Polystyrène (PS)	$> 10^{14}$
Polytétrafluoréthylène (PTFE)	10^{17}
Composites	
Béton (sec)	10^9
Bois (sec)	10^{14} à 10^{16}

7.2.2 Permittivité électrique

Tableau 7.3 CARACTÉRISTIQUES DE MATÉRIAUX DIÉLECTRIQUES.

Matériau	Permittivité relative ϵ_r (à 10 ⁶ Hz)	Facteur de perte	Tension de claquage (10 ⁶ V/m)
Milieux de référence			
Vide élevé	1	0	100
Air sec (p_{atm})	1	$< 10^{-5}$	2
Hexafluorure de soufre SF ₆ (p_{atm})	1,1	$< 10^{-5}$	7
Eau	80	$\approx 0,1$	
Hydrocarbures chlorés	4 à 6	$1 \text{ à } 4 \cdot 10^{-5}$	50 à 100
Céramiques et minéraux			
Alumine Al ₂ O ₃	4,5 à 9	$2 \cdot 10^{-3}$	6
Mica	7	10^{-3}	40
Porcelaine	6 à 8	$3 \cdot 10^{-3}$ à $2 \cdot 10^{-2}$	3 à 50
Titanates	15 à 12 000	$2 \cdot 10^{-3}$	2 à 12
Verre sodo-calcique	7	10^{-2}	300 à 500
Zircone ZrO ₂	7 à 10	$3 \cdot 10^{-3}$ à $2 \cdot 10^{-2}$	3 à 50
Polymères et élastomères			
Caoutchouc naturel	3 à 4	$10^{-2} \text{ à } 10^{-3}$	12 à 24
Nylon (Polyamide 6-6)	3 à 4	$10^{-2} \text{ à } 10^{-3}$	10 à 20
Polychlorure de Vinyle (PVC)	3 à 9	$10^{-1} \text{ à } 10^{-2}$	5 à 40
Polyéthylène (PE)	2,3	10^{-4}	16 à 40
Polytétrafluoréthylène (PTFE)	2 à 3	10^{-4}	16
Résine époxyde (EP)	3,6	$2 \cdot 10^{-2}$	18

Un matériau sans électrons de conduction (diélectrique, à résistivité élevée) contient néanmoins des charges électriques localisées (électrons, protons ou ions) susceptibles de se déplacer à courte distance sous l'effet d'un champ électrique extérieur E , provoquant ainsi une **polarisation** du matériau. La **permittivité électrique** ϵ (F/m) caractérise cette polarisabilité.

Un condensateur dont les deux plaques d'aire A sont séparées par une épaisseur e de vide, de permittivité de référence $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m, possède une capacité $C = \epsilon_0 \cdot A/e$. Un condensateur dont les deux plaques sont séparées par un matériau diélectrique de permittivité ϵ voit sa capacité augmentée dans le rapport $\epsilon/\epsilon_0 = \epsilon_r = (1 + \chi)$.

ϵ_r est la **permittivité relative** ou **constante diélectrique**, χ est la **susceptibilité électrique** du matériau. En cas de champ électrique alternatif, la permittivité varie avec la fréquence d'oscillation par dissipation d'énergie sous forme thermique lors du déplacement des charges à chaque cycle. Cette proportion d'énergie dissipée est caractérisée par un **facteur de perte**.

Une autre caractéristique importante dans les applications des isolants est leur **tension de claquage**. Elle représente la valeur maximale de tension, en V/m, à partir de laquelle un arc électrique peut être généré dans le matériau par une éjection en avalanche des électrons de la bande de conduction.

Toutes ces caractéristiques sont très sensibles à la pureté du matériau.

7.2.3 Ferroélectricité et piézoélectricité

Les matériaux **ferroélectriques** possèdent une polarisation électrique naturelle et permanente en raison d'une structure où les barycentres des charges négatives et positives ne coïncident pas dans la maille élémentaire (par exemple le titanate de baryum BaTiO_3). Dans les cristaux, les dipôles électriques ainsi constitués sont tous orientés dans la même direction à l'intérieur de **domaines** ferroélectriques séparés de leurs voisins par des **parois**. En l'absence de champ électrique extérieur, les directions de polarisation de ces domaines sont aléatoires et la polarisation résultante est nulle. Sous champ, les domaines dont l'orientation dipolo-

laire est proche de celle du champ imposé s'étendent aux dépens de leurs voisins par migration des parois (voir § 7.3).

Comme ils possèdent des constantes diélectriques très élevées, ces matériaux ferroélectriques sont fréquemment utilisés dans les condensateurs, en dépit de leur facteur de perte élevé dû à une importante hystérésis de polarisation.

Dans les matériaux **piézoélectriques**, comme le quartz, ce sont les déformations élastiques de la maille cristalline sous contrainte qui provoquent la polarisation électrique par décalage des barycentres des charges positives et négatives. Inversement, l'application d'un champ électrique provoque une polarisation induite qui s'accompagne d'une déformation élastique du cristal. Ces particularités permettent d'utiliser les cristaux piézoélectriques soit comme capteurs électriques de pression, soit comme actionneurs électromécaniques. On peut, en particulier, en faire des émetteurs ou des récepteurs d'ondes ultrasonores entre 0,5 MHz et 5 GHz.

7.3 PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES

Comme toute charge électrique en mouvement, les électrons en autorotation (spin) et en mouvement orbital autour des noyaux atomiques engendrent autour d'eux un champ magnétique. Inversement, l'application d'un champ magnétique extérieur H (A/m) sur un matériau interagit avec les champs magnétiques électroniques, produisant dans ce matériau une **induction magnétique** B (en teslas, $1\text{T} = 1\text{Wb/m}^2$) d'intensité proportionnelle à H : $B = \mu \cdot H$, où μ (Wb/(A · m)) est la **perméabilité magnétique** du matériau considéré.

En référence à la perméabilité magnétique du vide $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Wb/(A · m), on définit la perméabilité magnétique relative $\mu_r = \mu/\mu_0 = (1 + \chi)$, où χ est la susceptibilité magnétique :

$\mu_r \leq 1$ pour les matériaux diamagnétiques ;

$\mu_r \geq 1$ pour les matériaux paramagnétiques ;

$\mu_r \gg 1$ pour les matériaux ferromagnétiques.

Tous les matériaux sont affectés par le phénomène de **diamagnétisme**, dû aux modifications des orbitales électroniques pour s'opposer au champ magnétique extérieur auquel elles sont soumises (loi de Lenz). Cette

opposition explique que $\mu_r < 1$. Certains supraconducteurs sont même parfaitement diamagnétiques ($\mu_r = 0$) dans certaines limites de valeur du champ appliqué. Mais en général, les effets diamagnétiques sont très faibles ou masqués par les effets paramagnétiques ou ferromagnétiques.

Le **paramagnétisme** est également une propriété assez générale bien que de faible intensité, due à un alignement spontané des moments magnétiques de spin des électrons dans le sens du champ extérieur, ce qui entraîne une valeur de μ_r légèrement > 1 .

Le **ferromagnétisme** est au contraire très marqué ($\mu_r \gg 1$), mais réservé à quelques rares matériaux. Il est dû aux effets de moments magnétiques induits des électrons de sous-couches électroniques incomplètes, dans des configurations particulières pour les éléments de transition concernés (Fe, Co, Ni, Gd, Tb, Dy, Ho et Tm) ou pour des composés à structure électronique particulière. Une polarisation magnétique atomique spontanée existe dans ces matériaux et les dipôles magnétiques s'orientent de manière parallèle à l'intérieur de domaines séparés par des parois (parois de Bloch). En l'absence de champ magnétique extérieur, les orientations aléatoires de ces domaines se compensent. Sous champ magnétique (de manière analogue aux effets d'un champ électrique sur les matériaux ferroélectriques, cf. § 7.4.1), les domaines d'orientation proche du champ extérieur grandissent par migration des parois de Bloch : il en résulte une augmentation de l'induction B , jusqu'à une **induction à saturation** B_s (figure 7.1). Si le champ extérieur est annulé, une **induction rémanente** B_r subsiste. Pour la faire disparaître, un **champ coercitif** de signe opposé au précédent et d'intensité H_c doit être appliqué. Une boucle d'hystérésis plus ou moins large dans le plan « $B \times H$ » manifeste donc l'inertie de la migration des parois de Bloch (figure 7.1), freinée par les obstacles microstructuraux que constituent les joints de grains, les atomes de soluté et les précipités. L'énergie correspondant à un cycle est dissipée en chaleur dans le matériau. En raison de l'agitation thermique, les propriétés ferromagnétiques disparaissent au-dessus d'une certaine température appelée **température de Curie**.

D'autres effets mineurs comme l'**antiferromagnétisme** peuvent apparaître dans certains composés ou oxydes. D'autres oxydes, en particulier ceux à structure spinelle où la résultante des moments magnétiques des

anions et cations n'est pas nulle au repos, peuvent présenter un **ferri-magnétisme**, avec une induction magnétique spontanée et une boucle d'hystérésis semblable aux ferromagnétiques.

Tableau 7.4 CARACTÉRISTIQUES DE MATÉRIAUX MAGNÉTIQUES.

Matériau	Permitt. relative maxi. μ_r	Induct. à sat. B_s (T)	Induct. réman. B_r (T)	Champ coercit. H_c (A/m)	Temp. Curie (K)
Matériaux magnétiques doux					
Acier doux	2 000	2,1	1	150 à 3 000	1 000
Fer pur	$5 \cdot 10^3$ à $2 \cdot 10^5$	2,2	2,0	4 à 80	1 043
Fe – 3 % Si	$8 \cdot 10^3$ à $3 \cdot 10^4$	2,1	1,4	12 à 55	1 030
Ferroxcube A ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Mn} + \text{Zn}$)	$4 \cdot 10^3$	0,25	0,4	8	570
Permalloy (Ni – 22 % Fe)	10^5	1,1	0,87	0,6 à 4	800
Mumétal (Ni – 15 %Fe – 5 %Mo)	$4 \cdot 10^5$	0,8	0,3	0,4	670
Matériaux magnétiques durs					
Acier au chrome			0,95	$5,2 \cdot 10^3$	1 030
Acier au cobalt			0,7 à 0,95	$10 \cdot 10^3$ à $14 \cdot 10^3$	1 100
Acier au tungstène			1,05	$5,5 \cdot 10^3$	1 030
AlNi (Fe-24Ni- 13Al-3,5Cu)			0,6	$45 \cdot 10^3$	1 030
Alnico (Fe-24Co-14Ni- 8Al-Cu)			0,6 à 1,25	$35 \cdot 10^3$ à $65 \cdot 10^3$	1 070
Ferrites ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)			0,2 à 0,4	$120 \cdot 10^3$ à $240 \cdot 10^3$	720
SmCo_5			0,9	$440 \cdot 10^3$	990

Les **matériaux magnétiques doux** doivent canaliser efficacement des champs magnétiques variables, comme dans les circuits magnétiques de transformateurs ou de moteurs électriques; ils doivent donc présenter peu d'hystérésis, des champs coercitifs faibles, mais des inductions à saturation et des perméabilités élevées. Les **matériaux magnétiques durs**, destinés aux aimants permanents, doivent présenter des champs coercitifs et des inductions rémanentes élevées; leur induction B peut augmenter sans limite de saturation avec H et leur perméabilité apparente est égale à celle du vide.

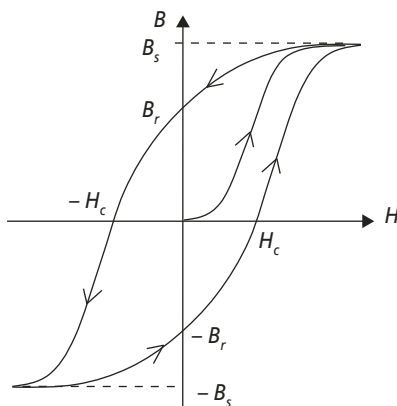


Figure 7.1 Courbe de première magnétisation et boucle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.

7.4 PROPRIÉTÉS OPTIQUES

L'interaction entre un matériau et un rayonnement électromagnétique tel que celui de la lumière visible (longueurs d'onde entre 0,38 et 0,78 μm) dépend essentiellement de la structure électronique des atomes concernés. Les électrons des **éléments métalliques** absorbent tous les rayonnements électromagnétiques incidents (depuis les ondes radio jusqu'au proche ultra-violet) pour se déplacer dans un état excité de la

bande de conduction (d'énergie plus élevée) comportant des états disponibles (cf. § 2.1). Ils reviennent pour la plupart dans leur état initial en réémettant un rayonnement identique au rayonnement incident (lumière diffusée et réfléchi). Cette interaction s'effectue complètement sur une profondeur de pénétration qui n'excède pas $0,1\ \mu\text{m}$; seuls les films métalliques d'épaisseur inférieure sont donc susceptibles d'être traversés par les photons les plus énergétiques, c'est-à-dire partiellement transparents. En revanche, les métaux s'avèrent plus transparents aux rayonnements de longueurs d'onde plus faibles (rayons X, rayons γ ...). Les **éléments non-métalliques** peuvent quant à eux être transparents aux longueurs d'onde dont l'énergie n'est pas suffisante pour faire franchir la bande interdite aux électrons de leurs atomes. Les rayonnements incidents peuvent

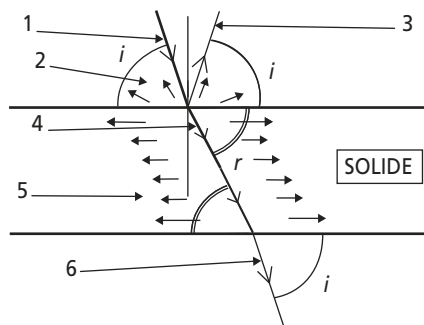


Figure 7.2. Principaux types d'interactions entre un rayonnement lumineux monochromatique et une lame de matière solide :

1 : rayonnement incident; 2 : rayonnement diffusé; 3 : rayonnement réfléchi. 4 : rayonnement réfracté; 5 : rayonnement absorbé; 6 : rayonnement transmis. i : angle d'incidence; r : angle de réfraction.

alors être en partie **diffusés** et/ou en partie **réfléchis** à la surface, en partie **absorbés** (et dissipés dans le matériau sous forme thermique), en partie **diffractions** (si le matériau est cristallin, cf. § 3.6.2) et en partie **réfractés** et éventuellement transmis (figure 7.2).

Plutôt définie pour les matériaux opaques, l'**absorptivité** A d'une surface est le rapport entre l'énergie qui pénètre dans le matériau et l'énergie incidente (la différence étant diffusée ou réfléchi). Elle dépend du maté-

riau et de son état de surface. $A = 1$ pour un **corps noir** idéal ; d'autres matériaux possèdent des absorptivités proches de l'unité (corps « gris »). Reliée à l'absorptivité, l'**émissivité** ε ($\text{J} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) de la surface d'un corps noir ou « gris » varie avec sa température absolue T et est définie par la relation :

$$\varepsilon = C_r \cdot T^4 = A \cdot C_0 \cdot T^4 \quad (7.3)$$

où C_r ($\text{J} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$) est le **coefficient de rayonnement** du corps considéré et C_0 celui d'un corps noir ; l'absorptivité $A = C_r/C_0$ s'en déduit (tableau 7.5).

Tableau 7.5 COEFFICIENTS DE RAYONNEMENT DE QUELQUES MATÉRIAUX.

Matériau	Coefficient de rayonnement ($\text{J} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)	Absorptivité
Corps noir idéal	$21 \cdot 10^{-5}$	1
Fonte moulée	$19,2 \cdot 10^{-5}$	0,91
Verre	$18,4 \cdot 10^{-5}$	0,87
Papier	$16,3 \cdot 10^{-5}$	0,78
Bois	$15,9 \cdot 10^{-5}$	0,76
Eau	$13,4 \cdot 10^{-5}$	0,64
Glace	$12,9 \cdot 10^{-5}$	0,61
Laiton	$4,2 \cdot 10^{-5}$	0,20
Étain	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,12
Argent	$0,6 \cdot 10^{-5}$	0,03

L'**indice de réfraction** n d'un matériau transparent est défini par le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide C à la vitesse de la lumière dans le matériau V :

$$n = C/V = \sin(i)/\sin(r) \quad (7.4)$$

Tableau 7.6 CARACTÉRISTIQUES OPTIQUES DES MATÉRIAUX.

Matériau	Indice de réfraction	Facteur de transmission (%/mm)
Milieux de référence		
Vide élevé	1	100
Air sec (p_{atm})	1	≈ 100
Céramiques et minéraux		
Carbone diamant	2,40 à 2,46	> 99
Alumine monocristalline	1,76 à 1,77	> 99
Silice vitreuse	1,45	> 99
Verre au plomb (« cristal »)	1,97	> 99
Verre boro-silicate (pyrex)	1,47	> 99
Verre sodo-calcique	1,51	> 99
Polymères et élastomères		
Polycarbonate (PC)	1,59	88
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	1,49 à 1,56	92
Polysulfone (PPSU)	1,65	75
Polytétrafluoréthylène (PTFE)	1,32	0
Résine acrylique	1,49	> 99
Styrène-butadiène (SB)	1,57	90

La **réflectivité** ρ de la surface entre deux milieux d'indices différents est définie par le rapport de l'intensité réfléchie sur l'intensité incidente en incidence normale. Elle est donnée par :

$$\rho = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (7.5)$$

où n_1 est l'indice du milieu d'où provient la lumière. Le **coefficient d'absorption** β d'un matériau caractérise l'absorption progressive à la profondeur x de l'intensité lumineuse I_p qui pénètre la surface, selon la loi :

$$I(x) = I_p \cdot e^{-\beta x} \quad (7.6)$$

L'intensité I_T transmise par une lame d'épaisseur h qui reçoit une intensité incidente I_0 est donc donnée par :

$$I_T = I_0(1 - \rho)^2 \cdot e^{-\beta h} \quad (7.7)$$

La transmission T (%) par unité d'épaisseur est le pourcentage d'intensité lumineuse incidente qui traverse une épaisseur de matériau donné. Le **facteur de transmission** est par convention la valeur de ce pourcentage pour une épaisseur de 1 mm. L'**atténuation** A (dB) par unité d'épaisseur est définie par $A = -10 \log_{10}(T/100)$; de l'ordre de $5 \cdot 10^3$ dB/km pour du verre ordinaire, elle peut être abaissée jusqu'à 0,35 dB/km pour le verre spécial des fibres optiques.

Toutes ces caractéristiques sont fonctions non seulement du matériau considéré, mais aussi de la longueur d'onde incidente; le tableau 7.6 en donne des valeurs moyennes pour les longueurs d'onde visibles.

7.5 PROPRIÉTÉS THERMIQUES

Lorsque la température s'élève au-dessus du zéro absolu, tous les atomes d'un solide entrent progressivement en vibration avec une amplitude et une fréquence croissante jusqu'à une température-seuil appelée **température de Debye** (tableau 7.7). Au-dessus de cette température, tous les modes de vibration des atomes étant excités, le nombre de phonons de chaque fréquence croît linéairement avec la température ainsi que l'énergie interne du matériau. La dérivée de cette énergie interne par rapport à la température T , ou **capacité thermique molaire** (J/mol · K),

devient alors une constante égale à $3R$, où R est la constante molaire des gaz parfaits (cf. tableau en annexe). La **capacité thermique massique** c ($\text{J/kg} \cdot \text{K}$) représente l'énergie nécessaire pour élever de 1 K la température de 1 kg d'un matériau donné.

Tableau 7.7 CARACTÉRISTIQUES THERMIQUES DE QUELQUES ÉLÉMENTS PURS.

Élément	Température de Debye (K)	Capacité thermique massique ($\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$)
Li	400	2,98
Be	1 000	2,42
C diamant	1 860	1,11
Al	394	0,90
Si	625	0,88
Cr	460	0,45
Fe	420	0,39
Mo	380	0,25
Ag	215	0,22
W	310	0,13
Au	170	0,13
Pb	88	0,12
Bi	120	0,12
Th	100	0,11

En dehors de ses effets indirects sur les propriétés mécaniques ou sur d'autres propriétés physiques, l'effet le plus direct de l'agitation thermique sur un matériau réside dans la **dilatation thermique**. Elle est due à l'augmentation du volume occupé par les atomes ou les molécules lorsque l'amplitude de leurs vibrations aléatoires augmente avec la température. Pour la plupart des matériaux, elle s'avère proportionnelle à la variation de température.

Le **coefficient de dilatation thermique linéaire** α (K^{-1}) représente la variation relative de longueur $(L - L_0)/L_0$ produite par une variation de température de 1 K, telle que :

$$(L - L_0)/L_0 = \alpha \cdot \Delta T \quad \text{ou bien} \quad L = L_0 (1 + \alpha \cdot \Delta T) \quad (7.8)$$

La **conductibilité thermique** k ($\text{W/m} \cdot \text{K}$) caractérise le transfert de chaleur à travers un matériau, d'une région chaude vers une région froide. Elle est définie par :

$$J = -k \cdot dT/dx \quad (7.9)$$

où J (W/m^2) est le flux thermique et dT/dx (K/m) le gradient de température. Comme cette conductibilité est essentiellement due à l'agitation électronique, elle varie comme le libre parcours moyen des électrons et est beaucoup plus élevée pour les métaux que pour les autres matériaux. Elle est également très sensible à la température.

Tableau 7.8 CARACTÉRISTIQUES THERMIQUES DES MATÉRIAUX À 20 °C.

Matériau	Température de fusion (°C)	Coefficient de dilatation linéaire ($10^{-6}/\text{K}$)	Capacité thermique massique ($\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$)	Conductibilité thermique ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)
Métaux				
Acier au carbone	1 400 – 1 540	10 à 15	0,48	47
Acier allié	1 400 – 1 540	12	0,51	13 à 48
Acier inoxydable	1 370 – 1 530	11 à 16	0,51	16 à 26
Aluminium	658	24	0,90	220 à 230
Aluminium, alliages	450 – 770	20 à 24	0,84	120 à 200
Cuivre	1 083	17	0,39	370
Cuivre, alliages	860 – 1 240	16 à 20	0,39	30 à 160
Étain	232	23	0,23	67
Fer	1 538	12	0,44	81
Fonte	1 130 – 1 460	10 à 11	0,27 à 0,46	44 à 53
Magnésium et alliages	420 – 650	25 à 27	1,02	80 à 156
Nickel	1 440	13	0,44	92

Matériau	Température de fusion (°C)	Coefficient de dilatation linéaire ($10^{-6}/K$)	Capacité thermique massique (kJ/kg · K)	Conductivité thermique (W/m · K)
Métaux				
Nickel, alliages	1 150 – 1 470	10 à 19	0,48 à 0,50	11 à 30
Titane	1 670	8	0,52	22
Zinc	418	40	0,39	116
Céramiques et minéraux				
Alumine Al_2O_3	2 050 – 2 060	8 à 9	0,7	20 à 40
Carbone diamant	3 720 – 3 910	0,8 à 1,2	0,5	200 à 400
Carbone graphite	3 660 – 3 830	0,5 à 6,5	0,7 à 1,1	5 à 250
Carbures	2 150 – 3 880	4 à 6	0,2 à 1	40 à 120
Glace H_2O (à 0 °C)	0	50 à 60	2,1	2,1
Verres	580 – 1 600	3 à 9	0,5 à 0,7	0,5 à 2
Zircone ZrO_2	2 680 – 2 710	2,3 à 12,2	0,42 à 0,54	1,7 à 2,7
Polymères et élastomères				
Caoutchouc naturel	–	22	1,9	0,18
Nylon (Polyamide 6-6)	250	80 à 150	1,6	0,17 à 0,25
Polychlorure de Vinyle (PVC)	160	50 à 250	0,8 à 1,7	0,12 à 0,30
Polyéthylène (PE)	115 – 130	110 à 200	1,9 à 2,3	0,25 à 0,35
Polymétacrylate de méthyle (PMMA)	225	50 à 90	1,46	0,17 à 0,25

Matériau	Température de fusion (°C)	Coefficient de dilatation linéaire ($10^{-6}/K$)	Capacité thermique massique (kJ/kg · K)	Conductibilité thermique (W/m · K)
Polymères et élastomères				
Polytétrafluoréthylène (PTFE)	330	100	1,05	0,25
Résine époxyde (EP)	–	60	1,1	0,17
Composites				
Béton	940 – 2 500	7 à 14	3,3	0,1 à 2
Bois (perpendiculaire au fil)	–	14 à 21	1,6 à 1,7	0,04 à 0,06
Bois (parallèle au fil)	–	2 à 11	1,6 à 1,7	0,2 à 0,4
Époxyde – Fibre de carbone	–	5 à 20	1,2 à 1,5	0,4 à 1,2
Polyester – Fibre de verre	–	12 à 25	1 à 1,4	0,4 à 1,2

Chapitre 8

Dégradation : vieillessement, corrosion, usure

Le terme de **vieillessement** désigne l'évolution (généralement défavorable) des propriétés d'un matériau au cours du temps par interaction **en volume** avec un **facteur physique** environnant. Bien que la distinction soit parfois difficile, le terme de **corrosion** désigne plus spécifiquement une dégradation et/ou une perte de matière par **réaction chimique** du matériau avec son environnement, réaction qui se produit **en surface** de la pièce considérée. L'**usure** est une perte de matière d'origine mécanique, consécutive au mouvement relatif de deux surfaces solides en contact.

8.1 VIEILLESSEMENT

8.1.1 Vieillessement des métaux et alliages

a) *Vieillessement thermique*

L'évolution des propriétés mécaniques d'un métal écroui soumis à une température supérieure ou égale à environ $0,5 T_{fusion}$ par restauration ou recristallisation constitue un exemple typique de vieillissement thermique (voir § 6.3.4 pour le détail des mécanismes et des conséquences de ce vieillissement).

b) Fragilisation par l'hydrogène

L'hydrogène, atome de taille très petite, se dispose facilement en position interstitielle et diffuse très rapidement jusqu'au cœur de la plupart des matériaux. Son effet sur les métaux et alliages se traduit le plus souvent par une diminution notable de la ductilité et de l'énergie de propagation de fissure, attribuée à un « mouillage » des pointes de fissures par l'hydrogène atomique (H, l'hydrogène peut aussi exister sous forme moléculaire diatomique H_2), ainsi qu'à une forte interaction entre l'hydrogène atomique et les dislocations (cf. § 6.2.1.b). L'apparition de cette fragilisation concerne tout particulièrement les aciers à haute limite d'élasticité et/ou à l'état martensitique, soumis à une source d'hydrogène atomique : potentiel cathodique, présence d'acide sulfurique, de vapeur d'eau à température élevée... Un état intrinsèquement ductile (état recuit, structure cfc...) réduit la susceptibilité à la fragilisation par l'hydrogène.

c) Vieillesse sous irradiation

En ambiance radioactive, les matériaux sont soumis à des flux de diverses particules (protons, neutrons, électrons...) et de divers rayonnements :

α (2 protons + 2 neutrons);

β (protons + électrons, ou neutrons + positrons);

γ (analogues à des rayons X de très courte longueur d'onde).

L'énergie de ces particules ou rayonnements est parfois suffisante pour provoquer des **dommages d'irradiation**, essentiellement par éjection d'atomes hors de leur site du réseau et envoi en position interstitielle; l'atome éjecté peut lui-même au passage provoquer d'autres chocs similaires.

Une particule incidente fortement énergétique peut créer un grand nombre de **paires de Frenkel** (une lacune + un interstitiel associé) par une cascade foisonnante de chocs successifs jusqu'à épuisement de l'énergie cinétique incidente.

La concentration en défauts ponctuels dans le cristal se trouve ainsi très fortement augmentée par rapport à sa valeur d'équilibre (cf. § 3.4.1), avec pour conséquence une accélération de la montée des dislocations et un durcissement par interaction dislocations/défauts ponctuels. Les

défauts ponctuels en forte concentration hors d'équilibre se regroupent parfois pour former des boucles de dislocations, qui contribuent à un effet durcissant supplémentaire. L'accumulation des lacunes sous forme de cavités se traduit par un important gonflement du cristal irradié, qui peut atteindre plusieurs %, avec un maximum lorsque la température d'irradiation se situe vers $0,4T_F$ (cas des combustibles et matériaux de réacteurs nucléaires).

8.1.2 Vieillessement des matériaux organiques

a) Degradeation physique

L'agitation thermique est à l'origine de ruptures de chaînes macromoléculaires, statistiquement d'autant plus fréquentes que la température est élevée. Il en résulte une diminution du degré de polymérisation qui a tendance à rendre le polymère plus fragile et à abaisser sa température de transition vitreuse (cf. § 11.1.2.c).

Les agents plastifiants sont couramment utilisés comme additifs pour abaisser la température de ramollissement des matières plastiques facilitant ainsi leur injection ou les assouplissant (films et revêtements de tissus). Au cours du temps, ces plastifiants peuvent diffuser vers la surface de la pièce où ils sont éliminés, soit par évaporation, soit par l'action d'un solvant (l'eau par exemple). Il en résulte une fragilisation du matériau.

Les molécules des solvants, de petite taille, peuvent diffuser assez facilement dans les polymères amorphes. De ce fait, le gonflement des régions superficielles de la pièce provoque des contraintes, d'où des craquelures ou des fissures. Celles-ci sont aggravées si le milieu extérieur a un effet tensioactif réduisant l'énergie de surface et facilitant leur propagation. De nombreuses matières plastiques absorbent ainsi peu à peu l'eau d'un milieu ambiant humide. Les polymères partiellement cristallisés, plus denses, sont moins sensibles à cet effet.

b) Vieillessement sous irradiation

Certains rayonnements, comme les photons ultra-violets (longueurs d'onde comprises entre 0,2 et 0,4 μm) possèdent une énergie bien adaptée pour exciter les vibrations de certains groupes chimiques et provoquer la

rupture des chaînes, fragilisant ainsi le matériau. C'est une des raisons qui justifie que la plupart des pièces en polymères ou élastomères utilisées en extérieur soient rendues opaques par adjonction de charges ou de colorants. Inversement, l'irradiation par des particules de haute énergie (neutrons, rayons γ) peut provoquer la réticulation de polymères thermodurcissables ; ce procédé est utilisé pour la conservation, après imprégnation de résine liquide, de pièces archéologiques poreuses et ne supportant pas l'étuvage (bois, biomatériaux).

La conjonction de tous les effets évoqués dans les paragraphes précédents (auxquels s'ajoute l'effet chimique de l'oxygène) s'observe sous forme de **vieillissement climatique** lors de l'exposition des polymères à une ambiance extérieure non protégée.

8.1.3 Vieillissement des matériaux minéraux

Les minéraux, durs, réfractaires et très stables, résistent en général bien à de nombreuses agressions physiques, sauf celles mettant en jeu leur fragilité intrinsèque. Ainsi, ceux qui sont poreux (mortiers et bétons, roches...) peuvent s'imprégner d'eau et se fissurer en raison des variations de volume de cette eau lors des cycles de gel-dégel. Pour des raisons analogues, le béton armé se fissure sous l'effet du gonflement des tiges d'armatures en acier si celles-ci se corrodent.

Signalons également le phénomène de **fatigue statique** des verres minéraux, dû à l'adsorption d'eau aux extrémités des microfissures superficielles : la diminution d'énergie superficielle de la silice ainsi produite rend ces fissures capables de se propager lentement au fil du temps en condition de chargement sous-critique (cf. § 6.4.1).

Comme dans les cristaux métalliques, l'irradiation par des particules ou des rayonnements est susceptible de provoquer des défauts de structure dans les minéraux. Ainsi, les défauts d'irradiation produits par les photons sont responsables du processus photographique dans les cristaux transparents d'halogénures d'argent. De même, les rayonnements incidents sur un cristal semi-conducteur peuvent avoir une énergie suffisante pour provoquer la transition d'électrons des atomes-cibles vers la bande de conduction et produire ainsi une cascade électronique, donc un courant mesurable (cellules photo-électriques, photo-détecteurs CCD...).

8.2 CORROSION

8.2.1 Corrosion des métaux et alliages

a) Corrosion sèche

Il s'agit d'une **réaction chimique d'oxydo-réduction** entre le métal et un agent corrosif non métallique (O, Cl, F, SO₂, CO, CO₂, H₂O...), avec formation d'un composé (oxyde, chlorure, sulfure, fluorure...), en milieu gazeux. La vitesse de réaction (donc la consommation du métal) dépend :

- de la température : la vitesse s'accroît à haute température ;
- de l'enthalpie de réaction, qui doit nécessairement être négative pour que la réaction se produise spontanément : plus elle est forte en valeur absolue, plus la réaction est rapide (cf. tableau 8.1) ;
- de la concentration du milieu en agent corrosif ;
- du temps, compte tenu de la nature plus ou moins isolante électriquement, étanche et protectrice de la couche de composé formée (figure 8.1) : les ions (métal et/ou oxydant) et électrons doivent en effet diffuser à travers cette couche pour assurer la poursuite de la réaction.

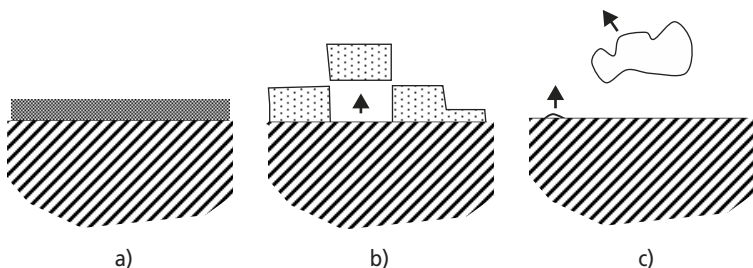


Figure 8.1 Différents types de couches de corrosion.

a) Couche passive (oxyde d'aluminium ou de chrome, nitrure de fer) : vitesse de croissance nulle après une phase de croissance rapide. b) Couche poreuse et/ou faiblement adhérente (oxyde de fer) : croissance parabolique ou linéaire en fonction du temps. c) Composé volatil (oxyde de tungstène) : consommation permanente du métal, à vitesse constante.

Tableau 8.1 ENTHALPIES LIBRES STANDARD DE FORMATION
DE QUELQUES OXYDES ET SULFURES à 20  C.

Métal	Oxyde	ΔH (kJ/mol O ₂)	Métal	Sulfure	ΔH (kJ/mol S ₂)
Au	Au ₂ O ₃	– 2,5	Ag	Ag ₂ S	– 185
Ag	Ag ₂ O	– 60	Cr	CrS	– 200
Cu	Cu ₂ O	– 335	Cu	Cu ₂ S	– 270
Ni	NiO	– 490	Fe	FeS	– 310
Fe	FeO	– 520	Ni	Ni ₃ S ₂	– 330
Mo	MoO ₂	– 550	Zn	ZnS	– 505
Zn	ZnO	– 700	Mn	MnS	– 535
Cr	Cr ₂ O ₃	– 750	Mg	MgS	– 835
Si	SiO ₂	– 875			
Ti	TiO ₂	– 1 040			
Al	Al ₂ O ₃	– 1 080			
Mg	MgO	– 1 210			

b) Corrosion humide

Il s'agit là encore d'une réaction d'oxydoréduction, mais avec des échanges d'électrons (   travers le métal) et d'ions (   travers un liquide polaire, généralement une solution aqueuse, jouant le rôle d'électrolyte) entre :

- des zones anodiques où les atomes métalliques sont ionisés positivement, libérant des électrons dans le métal; les cations créés lors de cette réaction anodique sont entraînés par diffusion dans l'électrolyte et le métal se dissout;
- des zones cathodiques où les électrons du métal sont capturés par des atomes du liquide; cette réaction cathodique donne lieu à la formation d'anions en solution dans l'électrolyte.

Pour un métal homogène, chaque élément de la surface en contact avec l'électrolyte joue simultanément le rôle de région anodique ou cathodique. Entre un métal plongé dans un électrolyte de concentration

normale (1 mol/L) et une électrode de référence à hydrogène, la réaction anodique fait apparaître un potentiel électrique E_{SH} dont la valeur dépend du métal considéré (tableau 8.2); les métaux nobles, « électropositifs », présentent un comportement plutôt cathodique et sont protégés de la corrosion; les métaux « électronégatifs » se corrodent d'autant plus que leur potentiel anodique est plus élevé en valeur absolue.

Lorsque la concentration de l'électrolyte en ions M^{n+} n'est pas égale à 1 mol/L, le potentiel E diffère de sa valeur standard E_0 selon la loi de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln[a_{M^{n+}}] \quad (8.1)$$

où R est la constante des gaz parfaits et F la constante de Faraday (cf. annexe), $T(K)$ la température absolue, n le nombre d'électrons impliqués dans la réaction et $a_{M^{n+}}$ l'activité des ions M^{n+} dans la solution, équivalente ici à leur concentration molaire dans l'électrolyte.

Pour certains métaux purs capables de former une couche passive d'hydroxyde protectrice (Al, Cr, Ti, voir § suivant) dans certaines conditions anodiques, le potentiel mesuré est modifié par la présence de cette couche. Pour des alliages métalliques, les potentiels dépendent également de la composition de l'alliage. La figure 8.2 montre à titre d'exemple l'échelle des potentiels E_{CS} que présentent quelques métaux et alliages courants plongés dans l'eau de mer (solution de chlorure de sodium NaCl entre 2 et 4 % en masse de NaCl) par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (oxyde de mercure; $E_{CS} = E_{SH} - 0,24$ V).

Lorsque deux métaux ou alliages d'électronégativités différentes sont plongés dans un même bain électrolytique, une différence de potentiel égale à la différence des valeurs algébriques de leurs potentiels respectifs apparaît entre eux (principe de la pile électrochimique). S'ils sont reliés électriquement, un courant circule; le métal le plus électropositif s'impose comme cathode, et le plus électronégatif, situé en anode, subit la réaction anodique d'ionisation et de dissolution (corrosion galvanique). La masse m d'un métal de masse atomique A dissoute dans un temps t sous l'effet d'un courant de corrosion d'intensité i est donnée par la loi de Faraday :

$$m = \frac{A \cdot i \cdot t}{n \cdot F} \quad (8.2)$$

Tableau 8.2 ÉCHELLE DES POTENTIELS STANDARD E_{SH}
D'OXYDO-RÉDUCTION DE QUELQUES MÉTAUX.

Métal	Réaction	Potentiel (V)
Au	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3e^-$	+ 1,50
Pt	$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 2e^-$	+ 1,19
Pd	$\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+} + 2e^-$	+ 0,99
Hg	$\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2e^-$	+ 0,85
Ag	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e^-$	+ 0,80
Hg	$2 \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2e^-$	+ 0,79
Cu	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + e^-$	+ 0,52
Cu	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e^-$	+ 0,34
Référence : Hydrogène	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + 2e^-$	0
Pb	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2e^-$	- 0,13
Sn	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2e^-$	- 0,14
Ni	$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2e^-$	- 0,25
Co	$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2e^-$	- 0,28
Cd	$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2e^-$	- 0,40
Fe	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	- 0,44
Cr	$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3e^-$	- 0,74
Zn	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	- 0,76
Cr	$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+} + 2e^-$	- 0,91
Mn	$\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2e^-$	- 1,18
Zr	$\text{Zr} \rightleftharpoons \text{Zr}^{4+} + 4e^-$	- 1,53
Ti	$\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+} + 2e^-$	- 1,63
Al	$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3e^-$	- 1,67
Mg	$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2e^-$	- 2,37
Na	$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + e^-$	- 2,71
Ca	$\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2e^-$	- 2,87
K	$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + e^-$	- 2,92
Li	$\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + e^-$	- 3,05

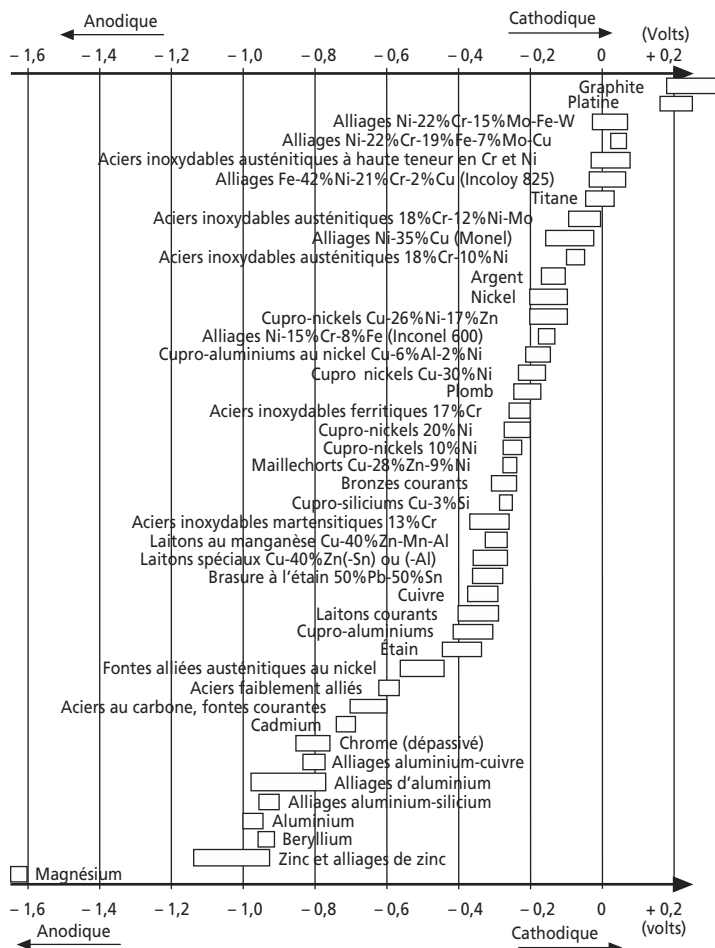


Figure 8.2 Ordres de grandeur des potentiels galvaniques E_{CS} de quelques métaux et alliages courants dans l'eau de mer, par rapport à une électrode au calomel saturé. Les effets de corrosion galvaniques peuvent être considérés comme négligeables entre deux alliages si l'écart de leurs potentiels n'excède pas 0,25 à 0,3 V.

En pratique, on peut considérer ces effets de corrosion galvanique comme négligeables si le potentiel de couple entre les deux alliages demeure inférieur à une valeur absolue de l'ordre de 0,25 à 0,30 V. Au-delà, la dissolution anodique du plus électronégatif des deux alliages peut conduire à des pertes rapides de matière. Ainsi par exemple, la figure 8.2 permet de déterminer approximativement les couples de métaux ou d'alliages à potentiels voisins, dont l'association est compatible avec une corrosion galvanique acceptable en ambiance marine, ou à l'inverse les associations à éviter.

La corrosion aqueuse peut se manifester sous diverses formes, selon l'alliage concerné et les conditions de corrosion :

- la corrosion généralisée où le métal est dissous uniformément ;
- la corrosion par piqûres ou corrosion localisée : la dissolution est localisée aux sites les plus réactifs de la surface exposée (joints de grains, précipités, points de faiblesse d'une couche passive préexistante...) ;
- la corrosion sélective portant préférentiellement sur une phase d'un alliage polyphasé par effet galvanique ou sur le constituant le plus électronégatif d'un alliage ;
- la corrosion caverneuse, qui provoque de profondes cavités localisées dans des zones où la stagnation d'un volume réduit d'électrolyte conduit à une augmentation catastrophique de sa concentration (dessous de rondelles, pièces en contact, plis, rebords et fonds de cuves...) ;
- la corrosion intergranulaire, où la dissolution pénètre préférentiellement les joints de grains ;
- la corrosion sous contrainte, dans laquelle apparaît une synergie entre la corrosion aqueuse et une contrainte appliquée, provoquant une propagation sous-critique rapide de fissures intergranulaires.

c) Méthodes de protection contre la corrosion

La protection contre la corrosion sèche est obtenue essentiellement par interposition d'une couche étanche entre le métal et le milieu extérieur : peinture, revêtement inerte (polymère, céramique)... Une couche passive protectrice peut être obtenue sur certains métaux par formation superficielle d'un composé étanche, compact, isolant électriquement (ex. : alumine Al_2O_3 sur l'aluminium, passivation nitrrique des aciers).

Les produits de la corrosion humide étant généralement facilement emportés par diffusion ou convection dans l'électrolyte, seuls quelques

métaux comme l'aluminium, le chrome, le titane et leurs alliages, sont capables de former une couche passive d'hydroxyde dans ces conditions. Ces alliages passivables sont protégés plus efficacement encore en les portant en tant qu'anodes à un potentiel positif suffisant pour forcer la croissance de la couche passive, soit en préparation avant utilisation (« anodisation » des alliages d'aluminium), soit en service (protection anodique par potentiel imposé).

Les métaux et alliages non passivables peuvent naturellement être protégés de la corrosion par des revêtements étanches (peintures, phosphatation, chromatisation, etc.). On peut aussi les mettre en situation de cathode grâce une connexion électrique avec un métal plus électronégatif (Zn, Mg pour les aciers), qui s'impose comme anode et se dissout peu à peu (protection cathodique par anode sacrificielle, comme dans les aciers galvanisés revêtus de zinc). Ce même résultat est obtenu en imposant à la pièce à protéger un potentiel négatif suffisant par rapport à une anode inerte ou consommable (protection cathodique par courant imposé).

8.2.2 Dégradation chimique des matériaux organiques

Les polymères sont particulièrement sensibles à la présence d'oxygène (voire d'ozone O_3 dans les applications électriques) qui induit la rupture de liaisons des chaînes, la formation de radicaux libres, puis d'oxydes, de peroxydes et d'hydroperoxydes. Il en résulte une dégradation importante des propriétés mécaniques et diélectriques du polymère. Les polymères les plus sensibles à l'oxydation sont le polypropylène, le polybutadiène, le polystyrène et les polyamides. Les polymères fluorés (PTFE) y sont très peu sensibles. Des adjuvants anti-oxydants sont parfois additionnés au polymère, comme le noir de carbone, des amines ou des phénols.

À haute température, cette oxydation s'accélère considérablement et peut conduire à la combustion du polymère si la concentration en oxygène est suffisante. L'Indice d'Oxygène Limite (IOL) indique la proportion minimale d'oxygène nécessaire pour provoquer la combustion dans une atmosphère d'azote et d'oxygène (tableau 8.3). Tous les polymères dont l'IOL est supérieur à 21 % peuvent être considérés comme incombustibles à l'air et sont utilisables dans des applications où la tenue au feu est exigée (cf. § 9.2.1).

Tableau 8.3 INDICES D'OXYGÈNE LIMITE (IOL) DE QUELQUES POLYMÈRES.

Polymère	IOL (%)
Polyacétal (POM)	15
Polyéthylène (PE)	17
Polypropylène (PP)	17
Polymétacrylate de méthyle (PMMA)	17
Polystyrène (PS)	18
Polycarbonate de bisphénol-A (PC)	27
Polychlorure de vinyle (PVC)	49
PVC chloré	80
Polytétrafluoréthylène (PTFE)	95

8.2.3 Dégradation chimique des matériaux minéraux

La plupart des minéraux sont des composés très stables en raison de la présence de liaisons fortes, ioniques ou covalentes. Quelques interactions chimiques existent malgré tout. Ainsi, les ions métalliques alcalins (Na^+ , Ca^{2+} ...) des verres minéraux sont l'objet d'une légère dissolution par l'eau. Inversement, les ions OH^- d'une solution très fortement basique en contact avec un verre minéral hydrolysent en surface le réseau de la silice, provoquant un ternissement du verre.

Les eaux qui contiennent des sulfates attaquent les ciments et bétons en réagissant avec l'aluminat tricalcique qu'ils contiennent pour former un sulfo-aluminat de calcium, voire du gypse. La forte augmentation de volume qui accompagne cette réaction entraîne un écaillage du béton.

Le carbonate de calcium contenu dans certaines roches calcaires se dissout progressivement sous l'effet des ions HCO_3^{--} , SO_3^{--} ou SO_4^{--} contenus dans certaines eaux de pluie. Du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ peut également se former. Il en résulte une perte de cohésion et un écaillage superficiel de la pierre.

Le tableau 8.4 récapitule la tenue de quelques matériaux dans des environnements agressifs typiques.

Tableau 8.4 TENUE INDICATIVE
DE QUELQUES MATÉRIAUX EN ENVIRONNEMENT AGRESSIF.

Environnement	Bonne résistance	Résistance moyenne	Mauvaise résistance
Eau aérée	Céramiques Verres minéraux Alliages de Pb Aciers alliés Alliages de Ti Alliages de Ni Alliages de Cu PTFE	Alliages d'Al Polyéthylène Polyesters	Aciers au carbone
Eau aérée	PP PA 6-6 PS PVC Époxydes		
Eau de mer	Céramiques Verres minéraux Alliages de Pb Aciers inoxydables Métaux précieux Alliages de Ti Alliages de Ni Alliages de Cu PTFE PP PA 6-6 PS PVC Polyéthylène Époxydes	Alliages d'Al Polyesters	Aciers faiblement alliés Aciers au carbone Alliages de Zn Alliages de Mg
Rayonnement UV	Céramiques Verres minéraux Alliages métalliques	Polymères avec inhibiteur UV PP PS PEHD Époxydes Polyesters	PA 6-6 PVC Élastomères

Environnement	Bonne résistance	Résistance moyenne	Mauvaise résistance
Acides forts	Alumine Carbure de silicium Silice	Magnésie Alliages d'Al	Aciers au carbone PE PP
Acides forts	Verres minéraux Alliages de Pb Aciers inoxydables Alliages de Ti Alliages de Ni PTFE PVC Polyéthylène Époxydes Polyimides Élastomères		PS ABS PMMA Polyuréthane PA 6-6 CA PC POM Polyesters Phénoplastes Silicones
Bases fortes	Alumine Aciers Alliages de Ti Alliages de Ni PA 6-6 Polyéthylène PS PTFE PVC PP Époxydes Polyimides	Carbure de silicium Alliages de Cu Alliages de Zn Polyesters Élastomères	Verres minéraux Alliages d'Al PMMA CA PC POM Phénoplastes Silicones
Solvants organiques	Céramiques Verres minéraux Alliages métalliques POM PTFE PP Polyimides	Polyéthylène PA 6-6 Époxydes	PS PVC ABS PMMA PC Polyesters Phénoplastes Silicones Élastomères

8.3 FROTTEMENT ET USURE

L'usure peut être produite par un contact de glissement (frottement) ou de roulement entre les surfaces de deux solides, ou bien par l'écoulement sur une surface d'un fluide chargé de particules solides (érosion). Comme il s'agit d'un processus superficiel, les traitements de surface et revêtements y jouent un rôle essentiel. La lubrification permet d'éviter le contact direct entre deux surfaces et donc de réduire l'usure.

8.3.1 Frottement solide

Deux solides en contact le long d'une surface d'aire S ne peuvent glisser l'un sur l'autre que si on leur applique une force F_s tangentielle à la surface, suffisante pour vaincre le frottement. Cette force croît proportionnellement à la force normale P qui s'exerce perpendiculairement à la surface S :

$$F_s = \mu_s \cdot P \quad (8.3)$$

où μ_s est le **coefficient de frottement statique** des deux matériaux (cf. tableau 8.5). Après la mise en mouvement relatif des deux solides, la loi de Coulomb (8.3) du frottement solide s'applique toujours mais avec un **coefficient de frottement dynamique** $\mu_d < \mu_s$, et donc une force de frottement dynamique $F_d < F_s$.

L'origine physique du phénomène de frottement réside dans la création de microsoudures par contact à l'échelle atomique entre les aspérités des surfaces des deux solides en l'absence de lubrification. Par fluage de ces aspérités, la surface de contact s'accroît avec la force normale (d'où la loi de Coulomb 8.3) et avec le temps (d'où le fait que le frottement statique soit plus important que le frottement dynamique).

8.3.2 Usure

Dès l'instant où les microsoudures entre aspérités se constituent, tout mouvement relatif des deux surfaces solides se traduit par une perte de matière par arrachement de particules aux aspérités lors du déplacement imposé. Si les deux solides sont de duretés comparables et adhèrent facilement, l'usure est dite **adhésive**, et se répartit également sur

Tableau 8.5 ORDRES DE GRANDEUR DES COEFFICIENTS
DE FROTTEMENT STATIQUE DE QUELQUES COUPLES DE MATÉRIAUX.

Couple de Matériaux	Coefficient de frottement statique μ_s
Métal/métal, surfaces propres dans le vide	> 5
Métal/métal, surfaces propres dans l'air sec	0,8 à 2
Métal/métal, surfaces propres dans l'air humide	0,5 à 1,5
Fonte grise/garniture de freins	0,25 à 0,50
Acier/alliage pour coussinets de palier	0,1 à 0,5
Acier/céramique	0,05 à 1
Céramique/céramique	0,05 à 0,5
Polymère/polymère	0,05 à 1
Métal/polymère	0,05 à 0,5
Céramique/polymère	0,05 à 0,5
Métal/métal avec lubrification	0,05 à 0,2
Lubrification hydrodynamique	0,001 à 0,005

les deux matériaux. Si l'un des deux matériaux est beaucoup plus dur que l'autre, ses aspérités arrachent des microcopeaux à l'autre, et l'usure dite **abrasive** porte essentiellement sur le matériau le moins dur. Dans les deux cas, après une période de **rodage** à frottement important, les débris d'usure forment une couche d'un **tiers-corps** qui s'interpose entre les deux surfaces et contribue ainsi à diminuer le frottement et à limiter l'usure ultérieure.

Pour un couple donné, la vitesse d'usure U (m^2), exprimée en volume de matière perdue V par unité de distance d de déplacement relatif des deux surfaces d'aire de contact A , est donnée approximativement, pour les faibles pressions de contact P , par la **loi d'Archard** :

$$U = V/d = K_A \cdot A \cdot P = (k/H) \cdot A \cdot P \quad (8.4)$$

si les deux matériaux du couple possèdent une dureté H similaire ; dans cette relation, K_A (MPa^{-1}) ou k (sans dim.) sont des constantes caractéristiques du couple de matériaux considéré. Cette loi cesse d'être applicable lorsque la pression s'élève au-delà d'une valeur limite pour laquelle la vitesse d'usure s'accroît fortement.

Chapitre 9

Impact environnemental, impact sanitaire, recyclabilité

Pour satisfaire à diverses dispositions réglementaires, tout projet industriel doit désormais faire l'objet avant son lancement d'une **évaluation d'impact environnemental**. Elle vise à dresser un bilan aussi complet que possible de toutes les conséquences du projet à chacun de ses stades (étude, développement, industrialisation, production, retrait ou démantèlement), en fonctionnement normal ou accidentel, sur tous les éléments de son environnement humain, industriel, socio-économique et naturel : personnel, population, air, eau, sols, faune, flore, installations, déchets, consommation énergétique, image de marque... La série des normes ISO 14000 donne aux entreprises un cadre pour contrôler la qualité environnementale de leurs activités. La nature des matériaux concernés et les procédés de mise en œuvre constituent une contribution importante à ces bilans.

9.1 COÛT EN ÉNERGIE

Le coût énergétique d'un produit fini inclut évidemment celui de son matériau brut d'élaboration (tableau 9.1) mais également le coût énergétique de sa mise en forme par transformation secondaire en demi-

produit et celui de sa mise en œuvre finale (cf. chapitre 14). Ces coûts énergétiques de transformation, intimement liés aux procédés utilisés, sont par nature variables avec le lieu et le temps, selon le contexte technico-économique d'élaboration et d'utilisation du matériau. Ils peuvent être largement supérieurs au coût énergétique du matériau brut.

Tableau 9.1 COÛT EN ÉNERGIE DE QUELQUES MATÉRIAUX
AU STADE BRUT D'ÉLABORATION.

Matériau	Coût en énergie (MJ/kg)	Matériau	Coût en énergie (MJ/kg)
Métaux et alliages		Polymères et élastomères	
Aciers au carbone	50 à 60	Élastomères de synthèse	120 à 140
Aciers inoxydables	100 à 120	Nylon (PA 6-6)	170 à 180
Al et alliages	230 à 300	Polyéthylène (PE)	80 à 120
Cu et alliages	50 à 150	Polypropylène (PP)	110 à 115
Fontes	50 à 250	Polystyrène (PS)	100 à 140
Mg et alliages	360 à 420	Polychlorure de Vinyle (PVC)	70 à 90
Ti et alliages	500 à 550	Composites	
Zn et alliages	70 à 100	Béton armé	8 à 20
Céramiques et minéraux		Bois	2 à 4
Béton	3 à 6	Résine + fibre de verre	90 à 120
Brique	3 à 6		
Ciment	4 à 8		
Gravier	0,1		
Verres minéraux	10 à 25		

9.2 RISQUES SANITAIRES, TOXICITÉ

9.2.1 Toxicité, réactivité

La toxicité, la réactivité et les dangers d'explosion ou de feu d'un matériau sont répertoriés et indiqués suivant une convention internationale par un **indice HR** (*Hazard Rating*) variant de 1 à 3 :

- 1 = faible
- 2 = moyen
- 3 = important

La lettre D (*Doubt*) indique éventuellement que l'indice HR attribué est provisoire en l'absence de renseignements suffisants.

D'une manière générale, c'est à l'état **pulvérulent** (résidus d'abrasion, matières premières en poudre, etc.) ou **fibreux** que les matériaux présentent le maximum de risques. En effet, leur grande surface spécifique augmente leur réactivité et augmente les risques d'intrusion dans l'organisme par voie digestive, respiratoire, voire même cutanée.

Pratiquement tous les métaux en poudres peuvent s'enflammer au contact d'une flamme, d'une étincelle ou par réaction avec un oxydant. Certains s'enflamment spontanément à l'air (pyrophoricité), et leurs feux ne doivent pas être combattus par l'eau mais par des poudres inertes (graphite, dolomite, chlorure de sodium...). Le **transport** des matériaux à risque sous forme de poudre fait donc l'objet de réglementations spécifiques indiquées par des **codes DOT** (*Department of Transportation* des États-Unis) reconnus au niveau international par les Nations Unies (UN).

Le tableau 9.2 présente une liste indicative **non exhaustive** de tels matériaux. **En cas de doute, il est impératif de se reporter à des documents spécialisés** (voir bibliographie en fin d'ouvrage).

Des problèmes de sécurité sont également posés par l'utilisation de nombreux matériaux organiques (ou composites à matrice organique) du fait de leur inflammabilité à l'air, et éventuellement du dégagement de vapeurs toxiques lors de cette combustion. Ces matériaux sont classés en :

- M0 = incombustible;
- M1 = non inflammable;
- M2 = difficilement inflammable;

Tableau 9.2 RISQUES PRÉSENTÉS PAR QUELQUES ÉLÉMENTS CHIMIQUES ET COMPOSÉS.

Matériau	HR	DOT / UN	Risques de toxicité	Risques de réactivité
Al Aluminium	3	1 309, 1 383, 1 396	– fibrose pulmonaire par inhalation de poudre fine	– poudre inflammable en mélange avec des chlorures – inflammation brutale, voire explosion, pour la poudre en mélange avec des oxydes, sulfures ou halocarbones
Al ₂ O ₃ Alumine	2	(sans risque avéré)	– lésions pulmonaires par inhalation de poudre fine – peut être carcinogène par implantation sous-cutanée	– réaction exothermique avec des vapeurs d'halocarbones au-dessus de 200 °C, avec dégagement de HCl et de phosgène
Amiante chrysotile, amosite, crocidolite		2 212, 2 590	– peut être carcinogène – toxique par inhalation (asbestose)	– l'amiante est incombustible
Ag Argent	2	3 089	– lésions pulmonaires par inhalation de poudre fine (argyrose) – peut être carcinogène	– inflammable en poudre fine – réactions avec certains acides ou oxydants – incompatible avec l'acétylène, Cu + éthylène glycol, HNO ₃
As Arsenic	3	1 558	– carcinogène et tératogène – toxique par voies sous-cutanée et intra-musculaire	– inflammable en poudre fine – réactions avec certains acides ou oxydants – émet des vapeurs très toxiques au chauffage
Au Or	1	(sans risque avéré)	– poison par voie intraveineuse – carcinogène par implantation musculaire	– peut former des composés explosifs avec certains oxydants, halogénures et cyanures
Be Béryllium	3	1 567	– lésions pulmonaires par inhalation de poudre fine – carcinogène et mutagène – poison mortel par voie intraveineuse	– émet des vapeurs très toxiques de BeO par chauffage à l'air – réagit avec Li et P

Matériau	HR	DOT / UN	Risques de toxicité	Risques de réactivité
Bi Bismuth	3	(sans risque avéré)	– toxique	– inflammable – peut réagir avec les acides ou oxydants en émettant des vapeurs toxiques
Cd Cadmium	3	1 325	– toxique par ingestion	– inflammable ou explosif en poudre fine – inflammable ou explosif en contact avec Cl ou F – réactions avec certains acides ou oxydants
C Carbone	1	(sans risque avéré)	– légèrement toxique par ingestion – toxique par voie sous-cutanée, intraveineuse et intrapéritonéale	– émet des vapeurs toxiques de CO _x par chauffage à l'air
Cr Chrome	3	3 089	– carcinogène – toxique par ingestion	– explosif en poudre fine à l'air – inflammable en poudre fine en atmosphère de CO ₂ – réaction avec certains sels ou oxydes
Ciments (chaux + alumine + silice)		(sans risque avéré – transport en emballage étanche)	– irritant pour les yeux et la peau – eczéma de contact dû au chrome hexavalent et au cobalt dans les ciments – rhinites provoquées par l'inhalation de poudre de ciment sec	– sans risque avéré
Co Cobalt	3	3 089	– carcinogène – toxique par voie intraveineuse et intrapéritonéale et par inhalation; modérément toxique par ingestion – dermites par contact cutané	– inflammable en poudre fine – réaction explosive avec le nitrate d'ammonium – réaction avec l'acétylène
Cu Cuivre	3	3 089	– peut être carcinogène et tératogène – modérément toxique par ingestion	– réactions avec Cl, F, certains acides ou oxydants
Fe Fer	3	3 089	– peut être carcinogène – potentiellement toxique par toutes voies d'assimilation	– très réactif sous forme de poudre – réactions avec Cl, F, certains acides ou oxydants

Matériau	HR	DOT / UN	Risques de toxicité	Risques de réactivité
Ga Gallium	3	2 803	– toxique par voie sous-cutanée et intraveineuse – irritant pour la peau, les yeux et les muqueuses	– réaction explosive avec les halogènes et les oxydants – amalgame exothermique avec les alliages d'aluminium
Ge Germanium	2	(sans risque avéré)	– légèrement toxique par voie sous-cutanée	– inflammation ou réaction explosive avec les halogènes et les oxydants – incompatible avec l'eau régale, HNO_3, H_2SO_4
Li Lithium	3	1 415	– réagit de façon exothermique avec les tissus humains; brûlures thermiques et chimiques	– inflammable spontanément en poudre fine à l'air; inflammable à l'état massif au-dessus de 180 °C – brûle dans l'air, l'azote et le CO_2; continue à brûler dans le sable. Extincteurs classiques inopérants, voire dangereux
Li Lithium (suite)				– à l'état fondu, très réactif avec les céramiques – réactions explosives avec de très nombreux produits chimiques
Mg Magnésium	3	1 418	– inflammations et brûlures cutanées – toxique par ingestion	– très inflammable en poudre fine à l'air – explosif avec les halocarbones et le méthanol – réactions violentes ou explosives avec de très nombreux produits chimiques
MgO Magnésie	2	(sans risque avéré)	– peut être carcinogène – toxique par inhalation des vapeurs	– réaction brutale au contact des fluorures de brome, de chlore et de phosphore
Ni Nickel	3	3 089	– carcinogène et tératogène – poison par ingestion, voies intraveineuse et sous-cutanée – dermites allergiques, asthme, conjonctivites	– inflammable en poudre fine – catalyseur; réaction brutale avec H_2, F_2, P, Se, S, certains sels et acides oxydants

Matériau	HR	DOT / UN	Risques de toxicité	Risques de réactivité
Pt Platine	3	(sans risque avéré)	– peut être carcinogène par implantation	– catalyseur puissant en poudre fine – réactions dangereuses au contact avec Al, As, Li, Se, Te, acétone, C + méthanol, éthanol, H ₂ + air, H ₂ O ₂ , etc.
Pb Plomb	3	3 077	– probablement carcinogène et tératogène; – poison mortel par ingestion.	– peut exploser spontanément pendant la cristallisation ou après contact prolongé avec Cu, Zn et leurs alliages; – vapeurs toxiques à chaud; – incompatible avec CS ₂
Polytétrafluoroéthylène PTFE		(sans risque avéré)	– toxique par inhalation – irritant pour les yeux et la peau	– émet des vapeurs toxiques de fluor par chauffage à l'air
Sb Antimoine	3	2 871	– carcinogène	– peut être explosif si exposé à une flamme – vapeurs toxiques de SbH ₃ si chauffé avec un acide – réaction brutale avec certains sels et acides oxydants
Si Silicium	3	1 346	– fraction respirable limitée à 5 mg/m ³	– réactions violentes avec les oxydants, les carbonates alcalins, certains sels et halogénures
SiO ₂ Silice		(sans risque avéré)	– irritant pour les yeux et les voies respiratoires – lésions pulmonaires par inhalation de poudre fine (silicose) – peut être carcinogène	– sans risque avéré

Matériau	HR	DOT / UN	Risques de toxicité	Risques de réactivité
Sn Étain	3	3 089	– peut être carcinogène par implantation	– inflammable en poudre fine – réaction avec certains sels et acides oxydants
Ti Titane	3	2 878	– peut être carcinogène	– inflammable spontanément en poudre fine à l'air; peut brûler à l'air, en azote ou CO ₂ – réactions violentes avec les oxydants, les halocarbones, le trichloréthylène, certains sels et halogénures
W Tungstène	3	3 089	– légèrement toxique – peut être tératogène – irritant pour les yeux et la peau	– inflammable en poudre fine au contact de l'air ou de divers halogénures ou oxydants
Zn Zinc	3	1 383, 1 436	– irritant pour la peau; – l'ingestion provoque des toux et des transpirations – impuretés dangereuses (Cd, Sb, As, Pb)	– inflammable spontanément en poudre fine à l'air – réactions violentes avec les oxydants, les halocarbones, les chlorates, les métaux catalytiques – vapeurs toxiques de ZnO au chauffage

- M3 = moyennement inflammable ;
- M4 = facilement inflammable ;
- M5 = très facilement inflammable.

Par ailleurs, même à la température ambiante, certains polymères de synthèse dégagent des composés volatils toxiques en se dégradant progressivement.

9.2.2 Radioactivité

Les noyaux atomiques des éléments radioactifs ne sont pas stables ; ils tendent à revenir vers un état stable en se décomposant avec émission d'énergie sous forme de particules ou de rayonnements. Les principaux modes de décomposition radioactive sont les suivants.

Désintégration α . Elle concerne des noyaux très lourds dont l'énergie de liaison interne est faible. Ils perdent de la masse en émettant des particules correspondant à des noyaux d'hélium, comportant deux protons et deux neutrons.

Désintégration β^- . Elle concerne des noyaux qui ont un excès de neutrons, dont l'un se transforme spontanément en proton en émettant un électron e^- , appelé ici particule β^- .

Désintégration β^+ . Elle concerne des noyaux qui ont un excès de protons. L'un se transforme spontanément en neutron en émettant un positron (ou « électron positif » e^+) appelé particule β^+ .

Décroissance γ . Le noyau atomique se restructure avec émission de photons d'un rayonnement électromagnétique (rayonnement γ) dont l'énergie peut varier de quelques dizaines de keV à quelques MeV. Cette émission peut apparaître seule ou bien conjointement à une désintégration α ou β .

L'**activité** A d'une source radioactive, mesurée en becquerels, est le nombre de désintégrations par secondes qu'elle présente (1 Bq = 1 dés./s). Elle est proportionnelle au nombre d'atomes de la source et décroît au fil du temps t selon une loi exponentielle :

$$A = A_0 \cdot \exp(-\lambda t) = A_0 \cdot \exp(-\ln 2 \cdot t/T) \quad (9.1)$$

où λ (s^{-1}) et T (s) = $\ln 2 / \lambda$ sont appelées respectivement **constante radioactive** et **période radioactive** de l'élément considéré.

À l'issue de ces décompositions, l'élément de départ se trouve généralement transmuté en un isotope plus léger ou même en un autre élément chimique, stable ou lui-même radioactif, donnant ainsi lieu à une cascade de transmutations. De très nombreux éléments chimiques possèdent des isotopes radioactifs (tableau 9.3).

Tableau 9.3 PÉRIODE RADIOACTIVE DE QUELQUES ÉLÉMENTS.

Élément	Période	Élément	Période
Uranium 238	$4,5 \cdot 10^9$ ans	Thulium 170	127 jours
Uranium 235	$7,1 \cdot 10^8$ ans	Iridium 192	74 jours
Plutonium 239	$2,4 \cdot 10^4$ ans	Ytterbium 169	32 jours
Carbone 14	5 700 ans	Iode 131	8,02 jours
Cobalt 60	5,3 ans		

L'impact radiologique des rayonnements sur un organisme vivant dépend de l'activité de la source, mais aussi du mode d'exposition (externe ou **irradiation**, interne ou **contamination**), du type de rayonnement et de son énergie.

- De masse élevée, les rayonnements α sont très peu pénétrants. Ils parcourent quelques centimètres dans l'air, quelques dizaines de microns dans les tissus organiques et une feuille de papier suffit à les arrêter. Ils sont donc peu irradiants, mais néanmoins très radiotoxiques en cas de contamination car très énergétiques : malgré leur faible parcours, la dose absorbée sera importante.
- Les rayonnements β sont plus pénétrants et ont un parcours de quelques mètres dans l'air, quelques millimètres dans les tissus organiques. Ils sont facilement arrêtés par des matériaux à faible numéro atomique (quelques mm d'aluminium ou de PMMA).

- Les rayonnements γ sont très pénétrants et traversent facilement tout l'organisme. Seule une forte épaisseur de béton ou de plomb les arrête (d'où leur utilisation pour le contrôle des défauts dans les pièces métalliques par *gammaographie* en transmission).

L'impact radiologique des rayonnements est évalué en **dose équivalente** H , mesurée en sieverts (Sv) (ou anciennement en rem ; 1 Sv = 100 rem) :

$$H = W \cdot D \quad (9.2)$$

où W est un facteur de pondération radiologique fonction du rayonnement et de la sensibilité de l'organisme touché, et D est la dose absorbée par unité de masse, mesurée en gray (Gy) (ou anciennement en rad ; 1 Gy = 100 rad).

Les doses limites annuelles réglementaires en France sont actuellement de 50 mSv/an pour les travailleurs de l'industrie nucléaire et de 5 mSv/an pour la population générale.

9.3 RECYCLAGE

Le **recyclage** comprend la récupération, le tri et la valorisation des déchets constitués par les produits en fin de vie. On s'efforcera si possible de réutiliser le matériau qui les constitue chaque fois que son recyclage ne s'accompagnera pas d'une trop grande dégradation des propriétés d'usage.

Indépendamment de sa facilité technologique, le recyclage est évidemment d'autant plus rentable que le matériau concerné a un coût énergétique d'élaboration élevé (cf. tableau 9.1) et un prix spécifique important.

9.3.1 Récupération

La **récupération** est fréquente, voire spontanée lorsqu'elle est facile et qu'elle présente un intérêt économique : les déchets de la mise en œuvre primaire ou secondaire (cf. chapitre 14 ; chutes, copeaux...), dont la composition est la plupart du temps clairement connue, sont faciles à récupérer sur leur lieu de production et rachetés à des prix intéressants par les récupérateurs professionnels. En dehors de ce type de cas favo-

nable, seule l'incitation civique, voire l'obligation légale, peuvent amener à la récupération systématique. En vertu de la loi du 13 juillet 1992, depuis le 13 juillet 2002, seuls peuvent être mis en décharge (contrôlée) les **déchets ultimes**, c'est-à-dire ceux dont tout retraitement, tout recyclage, toute valorisation sont impossibles en l'état actuel des techniques. La récupération organisée des déchets domestiques et industriels amorce également leur tri (collecte sélective), seconde étape dans le processus de recyclage.

9.3.2 Tri

On trouvera en 10.10 et 11.6 des techniques simples permettant une identification sommaire des alliages métalliques et des matières plastiques.

Les techniques industrielles de tri des matériaux en fin de vie reposent sur des méthodes :

- physiques (tri magnétique, tri par gravité, séparation par fusion ou par mise en solution),
- de biodégradation (séparation des déchets organiques et inorganiques par compostage puis criblage),
- chimiques ou électrochimiques (récupération des métaux lourds dans les piles usagées).

En cas de déchets très variés, ce tri nécessite des étapes nombreuses et judicieusement séquencées, augmentant le coût du recyclage.

Un tri manuel visuel est parfois nécessaire (par exemple pour le *désassemblage* des véhicules automobiles). Ce tri sélectif est alors facilité et rendu plus précis par une **identification** claire des matériaux à l'aide de codes-barres, logos ou lettres, imprimés ou incrustés dans leur masse (cette identification est désormais courante pour les matières plastiques).

9.3.3 Valorisation

Rares sont les matériaux qui ne se dégradent pas (corrosion, contamination ou mélange chimique, vieillissement) lors de leur cycle de vie et de recyclage. La plupart ne peuvent donc que rarement être directement réutilisés dans leur application première, sauf au prix d'une étape de raffinage ou de régénération supplémentaire – quand elle est technique-

ment possible. Le suivi des déchets étant désormais de la responsabilité des producteurs et leur mise en décharge interdite s'ils sont recyclables, la plupart des élaborateurs de matériaux ont mis au point des techniques qui permettent d'y réincorporer une proportion aussi forte que possible de matériau recyclé. Ceci conduit parfois à réserver les matériaux de première élaboration pour des applications de pointe où de hautes propriétés sont indispensables, et à utiliser les matériaux recyclés pour des produits moins exigeants.

Certains matériaux inertes ne peuvent être valorisés que sous forme de charges dans des matières plastiques, voire de remblais en génie civil. Les matériaux combustibles peuvent être utilisés pour la production d'énergie (*valorisation énergétique*).

9.3.4 Recyclabilité

La fraction recyclée des différents types de matériaux dépend de l'état des techniques et des connaissances scientifiques du moment, de l'adaptation des circuits économiques et industriels, mais tend globalement à augmenter grâce à la prise de conscience écologique qui pèse sur les textes réglementaires.

a) Recyclabilité des matériaux métalliques

Malgré les pertes dues aux phénomènes de corrosion, les métaux et alliages sont globalement fortement recyclés (de l'ordre de 80 % en moyenne), car assez faciles à identifier au moins grossièrement et insérés dans des circuits économiques bien structurés. Le tri magnétique permet de séparer les métaux ferreux ; l'aspect et le poids permettent de trier les alliages légers, les alliages cuivreux et les métaux lourds. Des spectromètres à étincelage portatifs permettent même à l'heure actuelle des tris plus précis sur site.

Dans la plupart des cas, les déchets métalliques peuvent être refondus et affinés par les techniques métallurgiques classiques. De plus les alliages d'usage courant tolèrent une certaine contamination en impuretés.

Si les métaux précieux sont presque totalement recyclés (95 à 98 %) pour des raisons économiques évidentes, certains métaux réfractaires ou difficiles à séparer le sont beaucoup moins (30 % pour le tungstène W).

b) Recyclabilité des matériaux minéraux

Compte tenu de leur stabilité physique et chimique après élaboration, les céramiques, bétons et ciments sont très peu recyclables et leurs déchets valorisables presque uniquement comme remblais.

En revanche, malgré leur faible coût spécifique, les verres minéraux sont recyclés à 70 à 80 %, sous forme de **calcin** (verre concassé) réintroduit dans les fours de verrerie pour les verres sodocalciques de qualité courante, pour un gain en temps de cycle d'élaboration et une diminution des émissions polluantes.

c) Recyclabilité des matériaux organiques

Les **polymères thermoplastiques** peuvent être rebroyés, refondus et remis en forme par injection (fraction recyclée ≈ 50 %). Ce recyclage entraîne une baisse de leur degré de polymérisation (cf. § 11.1.2.c) et un mélange mal contrôlé des charges, colorants et additifs, ce qui les fait réserver à des applications courantes.

À l'inverse, les **polymères thermodurcissables** et les **élastomères**, inaptes à repasser à l'état fluide, ne peuvent pas être remis en forme (fraction recyclée ≈ 5 %). La principale valorisation possible de leurs déchets est la combustion, sous réserve du contrôle des émissions polluantes. Ainsi, les pneus usagés sont utilisés comme combustibles dans les cimenteries.

d) Recyclabilité des composites et pièces multimatériaux

Le principal obstacle au recyclage tient dans ce cas à la difficulté de séparer les différents matériaux constituants, dont les techniques de valorisation sont nécessairement différentes. Les composites ou les pièces multimatériaux requièrent un broyage fin pour être triés efficacement (cas des composants électroniques). Les composites à matrice polymère peuvent être incorporés comme charges après broyage dans des composites de moindre valeur, ou bien utilisés comme combustibles (fraction recyclée ≈ 2 %). Le bois, matériau composite naturel, fait exception car ses déchets de production peuvent être valorisés pour fabriquer de nombreux sous-produits et sont à tous les stades très efficacement réutilisables comme combustible.

PARTIE 3

PRINCIPAUX MATÉRIAUX USUELS

Chapitre 10

Métaux et alliages

10.1 DÉSIGNATION NORMALISÉE DES MÉTAUX ET ALLIAGES

Outre les désignations commerciales propres aux producteurs, la désignation des alliages métalliques fait l'objet de normes européennes, qui se sont substituées aux anciennes normes nationales, AFNOR pour la France (parfois encore utilisées à tort). Des exemples de correspondances avec des normes internationales sont donnés aussi souvent que possible dans ce chapitre.

Les teneurs utilisées pour exprimer les compositions sont toujours les pourcentages **massiques** des différents constituants.

10.1.1 Désignation normalisée des aciers

a) *Désignation symbolique par emploi*

Elle commence toujours par une **lettre majuscule**. Les aciers désignés par leur emploi ne présentent généralement pas de garantie d'aptitude aux traitements thermiques.

La lettre est suivie par des indications chiffrées relatives à des caractéristiques d'usage de l'acier, notamment ses caractéristiques mécaniques : limite d'élasticité R_e , résistance à la traction R_m ou dureté (cf. § 6.3).

Tableau 10.1 DÉSIGNATION SYMBOLIQUE
PAR EMPLOI DES ACIERS (NF EN 10027).

Lettre	Signification	Exemple
B	Acier pour béton; lettre suivie d'un nombre à 3 chiffres indiquant la valeur minimale de R_e en Mpa.	B500
C	<i>Acier non allié apte au traitement thermique (voir désignation par composition chimique).</i>	
D	Produit plat pour formage à froid; lettre suivie de : C : produit laminé à froid; D : produit laminé à chaud; X : conditions de laminage non spécifiées; suivie d'un nombre-repère à 2 chiffres (voir la norme); suivi éventuellement de symboles additionnels (voir la norme).	DC04
E	Acier pour construction mécanique; lettre suivie d'un nombre à 3 chiffres indiquant la valeur minimale de R_e en MPa.	E360
G	<i>Acier moulé; lettre-préfixe, suivie d'une désignation symbolique complète normale.</i>	G15CrMoV6
H	Acier à haute résistance, produit plat pour formage à froid; lettre suivie d'un nombre à 3 chiffres indiquant la valeur minimale de R_e en MPa, ou bien suivie de la lettre T, suivie d'un nombre à 3 chiffres indiquant la valeur minimale de R_m en MPa.	H420
HS	<i>Acier à outils (acier « rapide »; voir désignation par composition chimique).</i>	
L	Acier pour tube de conduite; lettre suivie d'un nombre à 3 chiffres indiquant la valeur minimale de R_e en MPa.	L415

Lettre	Signification	Exemple
M	Acier pour application magnétique; lettre suivie d'un nombre à 4 chiffres indiquant la valeur maximale des pertes magnétiques en W/kg; suivi d'un tiret et d'un nombre à 2 chiffres indiquant l'épaisseur du produit en centièmes de mm; suivi d'une lettre caractérisant la microstructure : A = grains non orientés; D = non allié semi-fini; E = allié semi-fini; N = grains orientés normaux; P = grains orientés à haute perméabilité; S = grains orientés à pertes réduites.	M1050-50D
P	Acier pour appareils à pression; lettre suivie d'un nombre à 3 chiffres indiquant la valeur minimale de R_e en MPa.	P235
R	Acier pour rails; lettre suivie d'un nombre à 4 chiffres indiquant la valeur minimale de R_m en MPa.	
S	Acier de construction d'usage général; lettre suivie d'un nombre à 3 chiffres indiquant la valeur minimale de R_e en MPa; suivi éventuellement de symboles additionnels (voir la norme).	S185
T	Fer noir, fer blanc ou fer chromé; lettre suivie d'un nombre à 3 chiffres indiquant la valeur nominale de R_e en MPa, ou bien suivie de la lettre H, suivie d'un nombre à 2 chiffres indiquant la valeur de la dureté Rockwell C.	
X	Acier fortement allié (voir désignation par composition chimique).	
Y	Acier pour béton précontraint; lettre suivie d'un nombre à 4 chiffres indiquant la valeur minimale de R_m en MPa.	

b) Désignation symbolique par composition chimique

Aciers non alliés. Ils ont une teneur en manganèse inférieure à 1 %, à l'exclusion des aciers de décolletage.

Lettre C; suivie d'un nombre égal à 100 fois le pourcentage de teneur en carbone.	C60
---	------------

Les teneurs de ces aciers en divers éléments considérés comme des impuretés, ne doivent pas dépasser des limites définies par la norme NF EN 10020.

Aciers faiblement alliés. La teneur de chaque élément d'alliage est inférieure à 5 %; aciers non alliés de teneur en manganèse supérieure à 1 %; aciers de décolletage, à l'exclusion des aciers rapides.

Nombre égal à 100 fois le pourcentage de teneur en carbone; suivi des symboles chimiques des éléments d'alliage dans l'ordre des teneurs décroissantes; suivis de nombres séparés par un trait d'union, égaux aux pourcentages de teneur des principaux éléments d'alliage dans l'ordre décroissant, multipliés par un facteur spécifique (tableau 10.2) et arrondis à l'unité la plus proche.	42CrMo4
---	----------------

Les pourcentages des éléments d'alliage minoritaires ne figurent pas forcément dans la désignation mais sont néanmoins précisés dans la norme de définition de la nuance concernée.

Tableau 10.2 FACTEURS MULTIPLICATIFS DES POURCENTAGES DE DIFFÉRENTS ÉLÉMENTS D'ALLIAGE DANS LES ACIERS FAIBLEMENT ALLIÉS.

Éléments	Facteur multiplicatif
Cr, Co, Mn, Ni, Si, W	4
Al, Be, Cu, Mo, Nb, Pb, Ta, Ti, V, Zr	10
N, P, S	100
B	1 000

Aciers fortement alliés. La teneur d'au moins un des éléments d'alliage est supérieure ou égale à 5 %, à l'exclusion des aciers rapides.

Lettre X; suivie d'un nombre égal à 100 fois le pourcentage de teneur en carbone; suivi des symboles chimiques des éléments d'alliage dans l'ordre des teneurs décroissantes; suivis de nombres séparés par un tiret, égaux aux pourcentages de teneur des principaux éléments d'alliage dans l'ordre décroissant (sans facteur multiplicatif).	X6CrMo17-1
---	-------------------

Aciers à outils (aciers « rapides »). La dénomination « acier rapide » est une abréviation de l'expression « acier pour outil d'usinage à vitesse rapide ».

Lettres HS (<i>High Speed</i>); suivies de 4 nombres séparés par un trait d'union, égaux aux pourcentages de teneur des éléments (dans l'ordre) tungstène W, molybdène Mo, vanadium V, cobalt Co.	HS7-4-2-5
---	------------------

c) Symboles additionnels (FD A 02-005-3)

Destinés à compléter et préciser les symboles principaux, ils les suivent, précédés d'un signe « + » lorsqu'ils concernent le produit en acier et non le matériau lui-même. Ils portent essentiellement sur la nature des revêtements, les états de surface, les conditions de traitement ou les exigences spéciales. Leur signification dépend du groupe d'aciers considéré.

d) Désignation numérique (NF EN 10027-2)

Elle est constituée d'un nombre qui comporte 5 à 7 chiffres.

1. désigne un acier; suivi d'un nombre à 2 chiffres qui désigne le groupe d'aciers (le premier chiffre de ce numéro de groupe permet d'identifier la grande catégorie à laquelle appartient l'acier concerné : 0X = acier de base ou acier de qualité; 1X = acier spécial non allié; 2X = acier allié spécial à outils; 3X = acier allié spécial divers; 4X = acier allié spécial inoxydable ou réfractaire; 5X, 6X, 7X ou 8X = acier allié spécial de construction; 9X = acier de base ou acier de qualité); suivi d'un nombre à 2 ou 4 chiffres, qui est un numéro d'ordre arbitraire attribué à chaque nuance par la norme.	1.4510
---	---------------

Tableau 10.3 EXEMPLES DE DÉSIGNATIONS SYMBOLIQUES
ET NUMÉRIQUES DES ACIERS. CORRESPONDANCE APPROXIMATIVE
AVEC LES ANCIENNES NORMES NF ET AVEC LES NUANCES ÉTRANGÈRES (FD A 35-610).

Désignation symbolique	Désignation numérique	Ancienne norme NF	Nuance USA approchante
Désignation par emploi			
B500A	1.0438	FeE500-2	—
DC04	1.0338	E5	—
E295	1.0050	A50	—
E335	1.0060	A60	—
E360	1.0070	A70	—
H240LA	1.0480	E240C	—
L415MB	1.8973	TS et TUE415	—
M1050-50D	1.0363	FeV1050-50HD	1050-50-D5
P235S	1.0112	A37AP	—
S185	1.0035	A33	—
S235JO	1.0114	E24-3	A284grD, A573gr8
S275	1.0044	E28	A570gr40
S355	1.0553	E36	A709gr50
Aciers non alliés			
C10E	1.1121	XC 10	1010
C22E	1.1151	XC 18	1017
C25E	1.1158	XC 25	1025
C35E	1.1181	XC 38 H1	1035
C40E	1.1186	XC 42 H1	1040
C45E	1.1191	XC 48 H1	1045
C55E	1.1203	XC 55 H1	1055
C60	1.0601	AF 70 C55	1060
C85	1.0616	XC 80	1085

Désignation symbolique	Désignation numérique	Ancienne norme NF	Nuance USA approchante
Aciers faiblement alliés			
16 Mn Cr 5	1.7131	16 MC 5	–
34 Cr 4	1.7033	34 C 4	5132
34 Cr Mo 4	1.7220	34 CD 4	4135
42 Cr Mo 4	1.0083-1	42 CD 4	4142
51 Cr V 4	1.8159	50 CV 4	6150
100 Cr 6	1.3505	100 C 6	6440, E52100
Aciers fortement alliés			
X2NiCoMo18-9-5	1.6358	Z2NKD 18-9-5	Acier Maraging
X7Ni9	1.5663	Z8N 09	–
X10CrAlSi7	1.4713	Z8CA7	–
X30WCrV9-3	1.2581	Z30WCV 09	H21
X120Mn12	1.3401	Z120M12	Acier Hadfield
Aciers inoxydables ferritiques			
X2CrMoTi 29-4	1.4592	Z2CDT29-04	S44735
X3CrTi17	1.4510	Z4CT17	430 Ti
X6Cr13	1.4000	Z6C13	403
X6Cr17	1.4016	Z8C17	430
X6CrMo17-1	1.4113	Z8CD17-1	430F
Aciers inoxydables martensitiques			
X12Cr13	1.4006	Z12C13	410
X17CrNi16-2	1.4057	Z15CND16-2	431
X105CrMo17	1.4125	Z100CD17	440C

Désignation symbolique	Désignation numérique	Ancienne norme NF	Nuance USA approchant
Aciers inoxydables austénitiques			
X2CrNi18-09	1.4307	Z2CN18-10	304L
X5CrNi18-10	1.4301	Z6CN18-09	304
X2CrNiMo17-12-2	1.4404	Z2CND17-12	316L
X5CrNiMo17-12-2	1.4401	Z6CND17-11	316
X6CrNiTi18-10	1.4541	Z6CNT18-10	321
X6CrNiNb18-10	1.4550	Z6CNNb18-10	347
Aciers inoxydables à durcissement par précipitation			
X7CrNiAl17-7	1.4568	Z8CNA17-7	631 (17-7PH)
X8CrNiMoAl15-7-2	1.4532	Z8CNDA15-7	632 (15-7PH)
X5CrNiCuNb16-4	1.4542	Z6CNU17-4	630 (17-4PH)
Aciers inoxydables austéno-ferritiques			
X2CrNiN23-4	1.4362	Z2CN23-4	–
X3CrNiMoN22-5-3	1.4462	Z3CND27-5-3	S 31803
X2CrNiMoCuN25-6-3	1.4507	Z2CNDUW25-7-4	–
X3CrNiMoN27-5-2	1.4460	Z5CND 27-05	–
Aciers à outils			
HS 7-4-2-5	–	Z110WKCDV 07-05-04-02	M41
HS 7-6-3-12	–	Z 130 KWDCV 12-07-06-04-03	M44
HS 2-9-1-8	1.3247	Z110DKCWV 09-08-04-02-01	T15

10.1.2 Désignation normalisée des fontes (NF EN 1560)

a) Désignation symbolique

Deux groupes de lettres majuscules EN-GJ suivis éventuellement (si une spécification est nécessaire) de 2 autres lettres majuscules facultatives, suivies d'un tiret	EN-GJMB-...
--	--------------------

La première lettre désigne la structure du graphite (L = lamellaire, S = sphéroïdal, M = graphite de recuit (fonte malléable), V = vermiculaire, Y = structure spéciale, N = absence de graphite). La deuxième désigne si nécessaire la constitution métallographique de la fonte (A = austénitique, F = ferritique, P = perlitique, L = lédéburitique, Q = état trempé, T = état trempé et revenu, B = malléable à cœur noir, W = malléable à cœur blanc).

Suivies d'un groupe de chiffres et de lettres , avec 3 variantes possibles.	EN-GJS-500-7-U
--	-----------------------

- 1) Si ce groupe commence par un **nombre**, celui-ci indique la valeur minimale de R_m :
 - s'il est suivi par une **lettre**, celle-ci indique le mode de production des échantillons d'essai (S = coulé séparément, U = attenant, C = prélevé sur une pièce);
 - s'il est suivi d'un **tiret et d'un autre nombre**, celui-ci indique la valeur minimale de l'allongement à rupture A %; il est alors suivi d'une **lettre** indiquant le mode de production des échantillons d'essai. Un nouveau **tiret** suivi de **2 lettres** indique éventuellement le domaine de température où doit être déterminée la résistance à la flexion par choc (RT = température ambiante, LT = basse température);
- 2) Si ce groupe commence par la **lettre H**, la fonte est classée par sa dureté; la **lettre** qui suit précise le type d'essai de dureté (B = Brinell, V = Vickers, R = Rockwell), et le **nombre** qui suit indique la gamme de dureté.

- 3) Si ce groupe commence par la **lettre X**, la fonte est classée par sa composition. Le **nombre** qui suit est égal à 100 fois le pourcentage de teneur en carbone; il est suivi des **symboles chimiques** des éléments d'alliage dans l'ordre des teneurs décroissantes, puis par des **nombre**s séparés par des tirets, égaux aux pourcentages de teneur des principaux éléments d'alliage dans l'ordre décroissant (sans facteur multiplicatif).

La désignation peut s'achever par un **tiret suivi d'une lettre** indiquant que la fonte doit satisfaire à des exigences complémentaires (D = pièce brute de fonderie, H = pièce ayant subi un traitement thermique, W = pièce soudable, Z = autre exigence spécifiée dans la commande).

EN-GJMW-360-75-W

b) Désignation alphanumérique

Lettres majuscules **EN-J**;
suivies d'une **lettre** précisant la structure du graphite :
(L = lamellaire,
S = sphéroïdal,
M = graphite de recuit,
V = vermiculaire,
Y = structure spéciale,
N = absence de graphite);
suivie d'un **chiffre** indiquant la caractéristique qui sert à définir la fonte :
(1 = résistance à la traction,
2 = dureté,
3 = composition chimique);
suivi d'un **nombre à 2 chiffres** qui est un numéro d'ordre arbitraire attribué à chaque nuance par la norme;
suivi d'un dernier **chiffre** qui précise les exigences spécifiques éventuelles :
(0 = pas d'exigence spécifique,
1 = échantillon d'essai coulé séparément,
2 = échantillon d'essai attenant,
3 = échantillon d'essai prélevé sur la pièce,
4 = résistance à la flexion par choc à température ambiante,
5 = résistance à la flexion par choc à basse température,
6 = soudabilité,
7 = pièce brute de fonderie,
8 = pièce traitée thermiquement,
9 = autre exigence spécifiée dans la commande).

EN-JL1060

Tableau 10.4 EXEMPLES DE DÉSIGNATIONS SYMBOLIQUES ET ALPHANUMÉRIQUES DES FONTES. CORRESPONDANCE AVEC LES ANCIENNES NORMES NF.

Désignation symbolique	Désignation alphanumérique	Ancienne norme NF A 02-001
Fontes grises ordinaires à graphite lamellaire (non alliées)		
EN-GJL 100	EN-JL 1010	–
EN-GJL 250	EN-JL 1040	FGL 250
EN-GJL 350	EN-JL 1060	FGL 350
Fontes grises à graphite sphéroïdal (non alliées)		
EN-GJS 350-22-RT	EN-JS 1014	FGS 350-22
EN-GJS-400-18-U-LT	EN-JS 1025	FGS 400-18 L 60
EN-GJS 500-7-S	EN-JS 1051	FGS 500-7
EN-GJS 900-2	EN-JS 1090	FGS 900-2
EN-GJS 1400-1	EN-JS 1130	–
EN-GJS-HB 185	EN-JS 2040	FGS HB 185
Fontes malléables à cœur noir		
EN-GJMB 300-6	EN-JM 1110	MN 300-6
EN-GJMB 800-1	EN-JM 1200	MN 800-1
Fontes malléables à cœur blanc		
EN-GJMW 350-4	EN-JM 1010	MB 350-4
Fontes blanches		
EN GJN X Ni-Cr-4-2	–	FBC Ni4Cr2 HC

10.1.3 Désignation normalisée des métaux et alliages non ferreux

a) Désignation normalisée des alliages d'aluminium

► Alliages d'aluminium – produits moulés

Désignation numérique

Préfixe EN suivi d'un espace; suivi de la lettre A (qui représente l'aluminium); suivie de la lettre C - (cast = moulé) suivie d'un tiret; suivi d'un nombre à 2 chiffres qui représente le groupe et sous-groupe d'alliages (le premier de ces deux chiffres a sa signification indiquée dans le tableau 10.5); suivi d'un nombre à 3 chiffres qui est un numéro d'ordre arbitraire attribué à chaque nuance par la norme.	ENAC-42200
--	-------------------

Tableau 10.5 GROUPES D'ALLIAGES D'ALUMINIUM.

Groupe	Aluminium ou alliage d'aluminium
1	Aluminium non allié (teneur $\geq 99,00$ %)
2	Aluminium – cuivre
3	Aluminium – manganèse
4	Aluminium – silicium
5	Aluminium – magnésium
6	Aluminium – magnésium – silicium
7	Aluminium – zinc
8	Autres alliages d'aluminium

Désignation symbolique

Préfixe EN suivi d'un espace; suivi de la lettre A (qui représente l'aluminium); suivie de la lettre C - (cast) suivie d'un tiret; suivi du symbole chimique de l'élément de base Al ; suivi des symboles chimiques des éléments d'addition suivis chacun de leur teneur en pourcentage massique, dans l'ordre décroissant.	ENAC-ALSi7Mg0,6
---	------------------------

Les pourcentages des éléments minoritaires ne figurent pas forcément dans la désignation, mais sont néanmoins précisés dans la norme de définition de la nuance concernée.

Norme AFNOR

La norme NF A 02-004 (cf. § 10.1.3. d), valable pour tous les alliages à l'exception du cuivre et du nickel, est également encore utilisée pour les alliages d'aluminium de fonderie.

Tableau 10.6 EXEMPLES DE DÉSIGNATIONS SYMBOLIQUES
ET NUMÉRIQUES DES ALLIAGES D'ALUMINIUM DE FONDERIE.
CORRESPONDANCE AVEC LA NORME NF A 02-004.

Désignation numérique	Désignation symbolique	Selon NF A 02-004
EN AC-21000	EN AC-AlCu4MgTi	A-U4GT
EN AC-41000	EN AC-AlSi2MgTi	A-S2GT
EN AC-42000	EN AC-AlSi7Mg	A-S7G
EN AC-42100	EN AC-AlSi7Mg0,3	A-S7G0,3
EN AC-42200	EN AC-AlSi7Mg0,6	A-S7G0,6
EN AC-44000	EN AC-AlSi11	A-S11
EN AC-45200	EN AC-AlSi5Cu3Mn	A-S5U3M
EN AC-51000	EN AC-AlMg3(b)	A-G3
EN AC-71000	EN AC-AlZn5Mg	A-Z5G

► Alliages d'aluminium – produits corroyés

Désignation numérique (NF EN573-1)

Préfixe **EN** suivi d'un espace
suivi de la lettre **A** (qui représente l'aluminium)
suivie de la lettre **W-** (*wrought* = corrigé) suivie d'un tiret
suivi d'un **nombre à 4 chiffres**

ENAW-1070

Le premier chiffre représente le groupe d'alliages, selon le tableau 10.5.

Pour le **groupe 1** :

- le second indique des limites de teneur en certaines impuretés selon une codification de 1 à 9 spécifiée par la norme (0 = pas de contrôle particulier des impuretés);
- les deux derniers indiquent les deux décimales du pourcentage d'aluminium au-delà de 99,00 %.

Pour les **autres groupes** :

- le second indique les variantes successives de l'alliage de 0 à 9 (0 = alliage originel, 1 = première variante, etc.);
- les deux derniers sont un numéro d'ordre arbitraire attribué à chaque nuance par la norme.

Suivi éventuellement d'une lettre majuscule identifiant une variante nationale de la nuance (A = variante française).	ENAW-2017A
--	-------------------

Désignation symbolique (NF EN573-2)

Elle est destinée à compléter et expliciter la désignation numérique, placée entre crochets à la suite de celle-ci.

Symbole chimique de l'élément de base Al ; pour le groupe 1 , suivi du pourcentage de pureté exprimé avec une ou deux décimales, et éventuellement du symbole chimique de l'impureté principale;	Al99,0Cu
pour les autres groupes , suivi des symboles chimiques des éléments d'addition suivis chacun de leur teneur en pourcentage massique, dans l'ordre décroissant.	AlSi2Mn

Tableau 10.7 EXEMPLES DE DÉSIGNATIONS SYMBOLIQUES ET NUMÉRIQUES D'ALLIAGES D'ALUMINIUM DE CORROYAGE. CORRESPONDANCE AVEC L'ANCIENNE NORME NF A 02-004.

Désignation numérique [symbolique]	Ancienne norme NF A 02-004	Désignation numérique [symbolique]	Ancienne norme NF A 02-004
EN AW-1100 [Al 99,0Cu]	A0	EN AW-5005 [AlMg0,6]	A-G0,6
EN AW-1050A [Al 99,5]	A5	EN AW-5050 [AlMg1,5]	A-G1,5

Désignation numérique [symbolique]	Ancienne norme NF A 02-004	Désignation numérique [symbolique]	Ancienne norme NF A 02-004
EN AW-1070 [Al 99,7]	A7	EN AW-5052 [AlMg2,5]	A-G2,5C
EN AW-1098 [Al 99,98]	A98	EN AW-5086 [AlMg4]	A-G4MC
EN AW-1199 [Al 99,99]	A99	EN AW-5251 [AlMg2]	A-G2M
EN AW-2001 [AlCu6MnMgTi]	A-U6MGT	EN AW-5454 [AlMg3Mn]	A-G2,7M0,7
EN AW-2011 [AlCu6BiPb]	A-U5PbBi	EN AW-5754 [AlMg3]	A-G3M
EN AW-2014 [AlCu4SiMg]	A-U4SG	EN AW-6005 A [AlMgSi(A)]	A-SG0,5MC
EN AW-2017 A [AlCu4MgSi(A)]	A-U4G	EN AW-6060 [AlMgSi]	A-G5
EN AW-2024 [AlCu4Mg1]	A-U4G2	EN AW-6061 [AlMg1SiCu]	A-GSUC
EN AW-2030 [AlCu4PbMg]	A-U4Pb	EN AW-6081 [AlSiMgMn0,3]	A-SGM0,3
EN AW-3003 [AlMn1Cu]	A-M1	EN AW-6082 [AlSi1MgMn]	A-SGM0,7
EN AW-3004 [AlMnMg]	A-M1G	EN AW-7020 [AlZn4,5Mg1]	A-Z5G
EN AW-3005 [AlMn1Mg0,5]	A-M1G0,5	EN AW-7049 A [AlZn]	A-Z8GU
EN AW-3105 [AlMn0,5Mg0,5]	A-M0,5G0,5	EN AW-7051 [AlZn3Mg2]	A-Z3G2
EN AW-4015 [AlSi2Mn]	A-S2M	EN AW-7075 [AlZn5,5MgCu]	A-Z5GU
EN AW-4045 [AlSi10]	A-S10	EN AW-7075 P1 [AlZn5MgCu]	A-Z5GUP1AZ2
EN AW-4343 [AlSi7,5]	A-S7,5	EN AW-8011 A [AlFeSi]	A-FeS

b) Désignation normalisée du cuivre et des alliages de cuivre (NF A 02-009)

Elle commence toujours par le <i>symbole chimique du cuivre Cu</i>. S'il est suivi d'un tiret suivi lui-même de lettres, il s'agit de cuivre affiné : - Cu-ETP, Cu-FRHC, Cu-FRTP : cuivres contenant de l'oxygène résiduel; - Cu-DHP, Cu-DLP : cuivres sans oxygène, mais avec du phosphore résiduel; - Cu-OF, Cu-OFE : cuivres sans oxygène.	
S'il s'agit de cuivre allié, il est suivi des symboles chimiques des éléments d'alliage suivis chacun de leur teneur en pourcentage massique, dans l'ordre décroissant.	CuZn26Pb3

Les pourcentages des éléments d'alliage minoritaires ne figurent pas forcément dans la désignation, mais sont néanmoins précisés dans la norme de définition de la nuance concernée.

c) Désignation normalisée des alliages de nickel

Comme dans le cas précédent, la désignation commence par le symbole chimique du nickel, suivi d'un tiret : Ni-; suivi des symboles chimiques des éléments d'alliage suivis chacun de leur teneur en pourcentage massique, dans l'ordre décroissant.	Ni-Mo16Cr15
--	--------------------

d) Désignation normalisée des autres alliages métalliques (NF A 02-004)

Elle s'applique aux métaux et alliages autres que ceux mentionnés dans les paragraphes précédents.

Lettre majuscule symbole AFNOR de l'élément de base (tableau 10.8); suivie d'un tiret; suivi des symboles AFNOR des éléments d'addition suivis chacun de leur teneur en pourcentage massique, dans l'ordre décroissant.	G-A3Z1
--	---------------

Tableau 10.8 SYMBOLES AFNOR DES ÉLÉMENTS D'ALLIAGE.

Élément	Symbole AFNOR	Élément	Symbole AFNOR	Élément	Symbole AFNOR
Aluminium (Al)	A	Cuivre (Cu)	U	Plomb (Pb)	Pb
Antimoine (Sb)	R	Étain (Sn)	E	Silicium (Si)	S
Azote (N)	Az	Fer (Fe)	Fe	Soufre (S)	F
Béryllium (Be)	Be	Magnésium (Mg)	G	Tantale (Ta)	Ta
Bismuth (Bi)	Bi	Manganèse (Mn)	M	Titane (Ti)	T
Bore (B)	B	Molybdène (Mo)	D	Tungstène (W)	W
Cadmium (Cd)	Cd	Nickel (Ni)	N	Vanadium (V)	V
Chrome (Cr)	C	Niobium (Nb)	Nb	Zinc (Zn)	Z
Cobalt (Co)	K	Phosphore (P)	P	Zirconium (Zr)	Zr

10.1.4 Désignation normalisée des états métallurgiques de livraison des métaux et alliages

Cette désignation concerne essentiellement les métaux et alliages non ferreux. Elle comporte des lettres majuscules et/ou des chiffres, précédés d'un tiret et ajoutés en **suffixe** après la désignation normalisée de l'alliage afin de préciser son mode d'obtention et son état métallurgique.

a) *Traitements thermiques et mécaniques des métaux et alliages*

Écrouissage. Déformation plastique d'un alliage métallique, qui s'accompagne d'un durcissement dû à l'augmentation de la densité de dislocations (cf. § 6.2.1.b). Son intensité peut être caractérisée, selon le type de déformation imposée, par la valeur de l'allongement relatif $\Delta L/L_0$ (étriage), ou bien par la valeur de la réduction relative de section $(S - s)/s$ ou d'épaisseur $(E - e)/e$ (peut excéder 100 % dans des opérations de tréfilage, laminage).

Restauration. Diminution de la dureté d'un alliage écroui, par réarrangement des dislocations (cf. § 6.3.4.a).

Recristallisation. Forte diminution de la dureté d'un alliage écroui, par germination et croissance de nouveaux grains à faible densité de dislocations (cf. § 6.3.4.a).

Corroyage. Terme général désignant tout procédé de mise en forme de demi-produit métallique par déformation plastique à froid ou à chaud : forgeage, tréfilage, filage, laminage, etc.

Voir aussi **recuit, trempe, revenu, et paramètres des traitements thermiques** au paragraphe 5.4.

b) Désignation des états des métaux et alliages moulés

Tableau 10.9 DÉSIGNATION DES PRODUITS MOULÉS
SELON LA NORME NF EN 1706 (ALUMINIUM ET ALLIAGES).

1 ^{re} lettre : procédé de moulage		2 ^e lettre (et chiffre) : type de traitement	
S	Moulage en sable	F	Brut de fonderie
K	Moulage en coquille	O	Recuit
D	Moulage sous pression	T1	Refroidissement contrôlé après solidification et vieillissement naturel
L	Moulage de précision	T4	Mise en solution et vieillissement naturel (maturation)
		T5	Refroidissement contrôlé après solidification et vieillissement artificiel ou sur-revenu (stabilisation)
		T6	Mise en solution et vieillissement artificiel (revenu) maximal
		T64	Mise en solution et sous-vieillissement artificiel (sous-revenu)
		T7	Mise en solution et sur-vieillissement artificiel (sur-revenu, stabilisation)

Tableau 10.10 DÉSIGNATION DES PRODUITS MOULÉS
SELON LA NORME NF A 02-002 (MÉTAUX ET ALLIAGES
NON FERREUX AUTRES QUE L'ALUMINIUM).

Lettre Y et 1 ^{er} chiffre : mode d'obtention		2 ^e chiffre : traitement thermique	
Y0	Non défini	0	Aucun traitement, ou traitement non spécifié.
Y1	Lingot	1	Recuit
Y2	Moulage en sable	2	Trempé
Y3	Moulage en coquille	3	Trempé et revenu
Y4	Moulage sous pression	4	Trempé et mûri
Y5	Frittage (concrétisation)	5	Stabilisé
Y7	Coulée continue	6	Trempé et stabilisé
Y8	Centrifugation	9	Suivant prescriptions
Y9	Suivant prescriptions		

c) Désignation des états des métaux et alliages corroyés

Tableau 10.11 DÉSIGNATION DES ÉTATS DE BASE ET SUBDIVISIONS DES PRODUITS CORROYÉS (À L'EXCEPTION DES ALLIAGES CUIVREUX).

1 ^{re} lettre : État de base		2 ^e lettre ou chiffre : subdivision			Définition	
		Aluminium	Magnésium	Nickel	Aluminium et magnésium	Nickel
F	Brut	–	–	–	État brut de fabrication	
O	Recuit	(sans)	(sans)	(sans)	Recuit non spécifié	
		1	–	S	Recuit à haute température et refroidi lentement	Recuit spécial (suivi d'un nombre indiquant la grosseur des grains)
		2	–	–	Soumis à un traitement thermomécanique	
		3	–	–	Homogénéisé	
H	Écroui	1	1	1	Écrouissage seul	
		2	2	2	Écrouissage suivi d'un traitement thermique de recuit partiel (restauration)	
		3	3	3	Écrouissage suivi d'un traitement thermique de stabilisation	
		4	–	–	Écrouissage suivi d'un vernissage ou d'un laquage	
		suivi d'un 2 ^e chiffre correspondant à la dureté (0 = faible dureté, 2 = ¼ dur, 4 = ½ dur, 6 = ¾ dur, 8 = dur, 9 = extra-dur); suivi éventuellement d'un 3 ^e chiffre indiquant des variantes.				
T	Traité	1	–	A	Refroidi après transformation à chaud et mûri	Refroidissement contrôlé après fabrication
		2	–	–	Refroidi après transformation à chaud, écroui et mûri	
		3	3	B	Mis en solution, trempé écroui et mûri	Mis en solution, trempé

1 ^{re} lettre : État de base		2 ^e lettre ou chiffre : subdivision			Définition	
		Aluminium	Magnésium	Nickel	Aluminium et magnésium	Nickel
		4	4	C	Mis en solution, trempé et mûri	TA + écrouissage
		5	5	D	Refroidi après transfor- mation à chaud et revenu	TB + écrouissage
		6	6	E	Mis en solution, trempé et revenu	TA + revenu
		7	–	F	Mis en solution, trempé et sur-revenu	TB + revenu
		8	8	G	Mis en solution, trempé, écroui et revenu	TC + revenu
		9	–	H	Mis en solution, trempé, revenu et écroui	TD + revenu
		10		K	T5 + écrouissage	TE + écrouissage
		11	–	L	Refroidi après transfor- mation à chaud, écroui et mûri	TF + écrouissage
		12		–	Refroidi après transfor- mation à chaud, écroui et revenu	
		suivi éventuellement de 1 ou 2 chiffres pour indiquer une variante ou un complément de traitement				
W	Trempé non stabilisé	(sans)	–	–	Vieillessement spontané à l'ambiante; suivi de la durée de maturation.	
suivi éventuellement des deux chiffres 51, 52 ou 54 pour indiquer un détensionnement par traction, par compression, par traction-com- pression combinées.						

Tableau 10.12 DÉSIGNATION DES ÉTATS DU CUIVRE
ET DE SES ALLIAGES (NF EN 1173).

Lettre : Caractéristique à spécifier		Nombre à 3 ou 4 chiffres : Valeur de la caractéristique
A	Allongement	A (%) minimum
B	Limite de flexion élastique	R_{fe} (MPa) minimum
D	Brut d'étirage, sans spécification de caractéristiques mécaniques	—
G	Grosseur de grain	d moyen (micromètres)
H	Dureté (Brinell ou Vickers)	HB ou HV minimum
M	Brut de fabrication, sans spécification de caractéristiques mécaniques	—
R	Résistance à la traction	R_m (MPa) minimum
Y	Limite conventionnelle d'élasticité à 0,2 %	$R_{p0,2}$ (MPa) minimum

10.2 FER ET ALLIAGES FERREUX

10.2.1 Propriétés physico-chimiques du fer

Point de fusion : $\theta_f = 1\,538\text{ }^\circ\text{C}$

Structure cristalline : CC (ferrite δ) entre $\theta_f = 1\,538\text{ }^\circ\text{C}$ et $1\,394\text{ }^\circ\text{C}$
 CFC (austénite γ) entre $1\,394\text{ }^\circ\text{C}$ et $912\text{ }^\circ\text{C}$
 CC (ferrite α) entre $912\text{ }^\circ\text{C}$ et l'ambiante

Passage de l'état ferromagnétique (à basse température) à l'état paramagnétique (à haute température) à $768\text{ }^\circ\text{C}$ (point de Curie).

Masse volumique : $\rho = 7\,870\text{ kg/m}^3$

Conductivité thermique : $\lambda = 30\text{ à }75\text{ W} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$

Coefficient de dilatation linéique
 (fer α à $20\text{ }^\circ\text{C}$) : $\alpha = 12,6 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$

Résistivité électrique : $\rho = 0,104 \mu\Omega \cdot \text{m}$

Caractéristiques mécaniques à 20 °C (fer α pur) :

$R_m = 180 \text{ à } 290 \text{ MPa}$

$R_e = 100 \text{ à } 170 \text{ MPa}$

$A \% = 40 \text{ à } 50 \%$

$E = 210\,000 \text{ MPa}$

10.2.2 Alliages ferreux

a) Éléments alphagènes et gammagènes

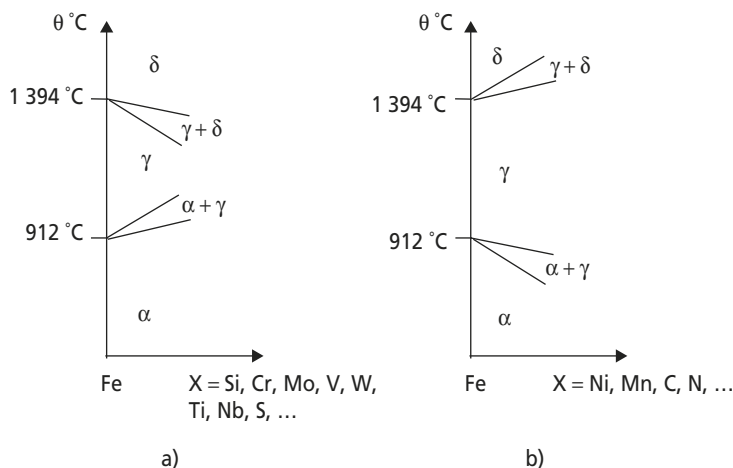


Figure 10.1 Évolution des domaines d'existence des variétés allotropiques du fer par addition :

a) d'éléments d'alliage alphagènes; b) d'éléments d'alliage gammagènes.

b) Diagrammes de phases fer – carbone

Les phases des alliages fer – carbone peuvent être décrites à l'aide de deux diagrammes (figure 10.2) :

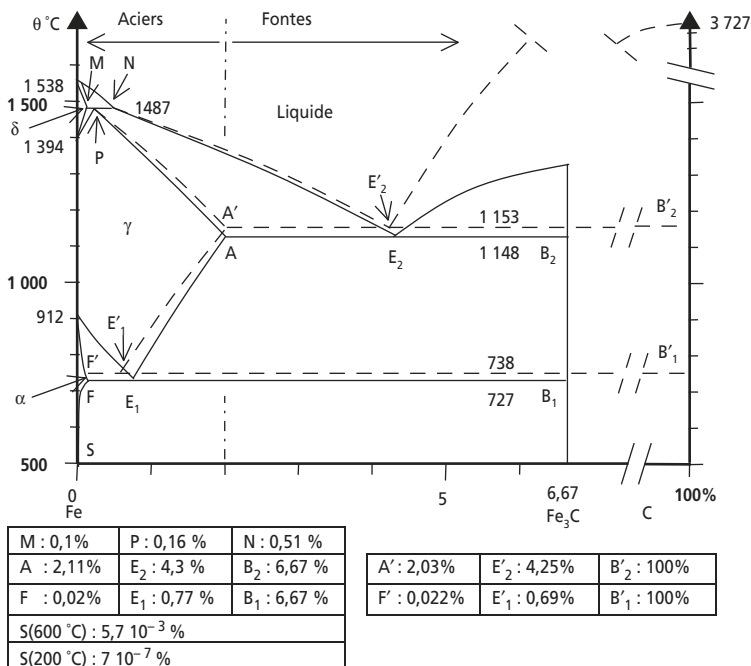


Figure 10.2 Diagrammes fer – carbone pour les aciers et les fontes.

En pointillés : diagramme stable Fe-C. En traits pleins : diagramme métastable Fe – Fe₃C.

- le diagramme **Fe – Fe₃C**, représentant des états **métastables**;
- le diagramme **Fe – C**, représentant les états **stables**.

En effet, le carbure de fer Fe₃C, appelé **cémentite**, se forme spontanément lors du refroidissement des mélanges fer – carbone dans les conditions habituelles; mais il n'est que métastable et a tendance à se décomposer en fer et graphite (Fe₃C → 3 Fe + C) avec une cinétique activée par la température. Les refroidissements très lents pourront donc être décrits par le diagramme Fe – C (au moins dans le domaine des températures supérieures à 800 °C) et les refroidissements rapides par le diagramme Fe – Fe₃C.

En outre, certains éléments d'addition **graphitisants** activent la décomposition de la cémentite (Si, P, Al, Ni, Cu, Ti, Zr...) et permettent d'imposer une évolution dans le diagramme Fe – C; d'autres, dits **antigraphitisants** ou **carburigènes**, stabilisent la cémentite ou des carbures mixtes analogues (Mn, Cr, Mo, S, V, W, B, Se, Te...) et conduisent aux phases du diagramme Fe – Fe₃C.

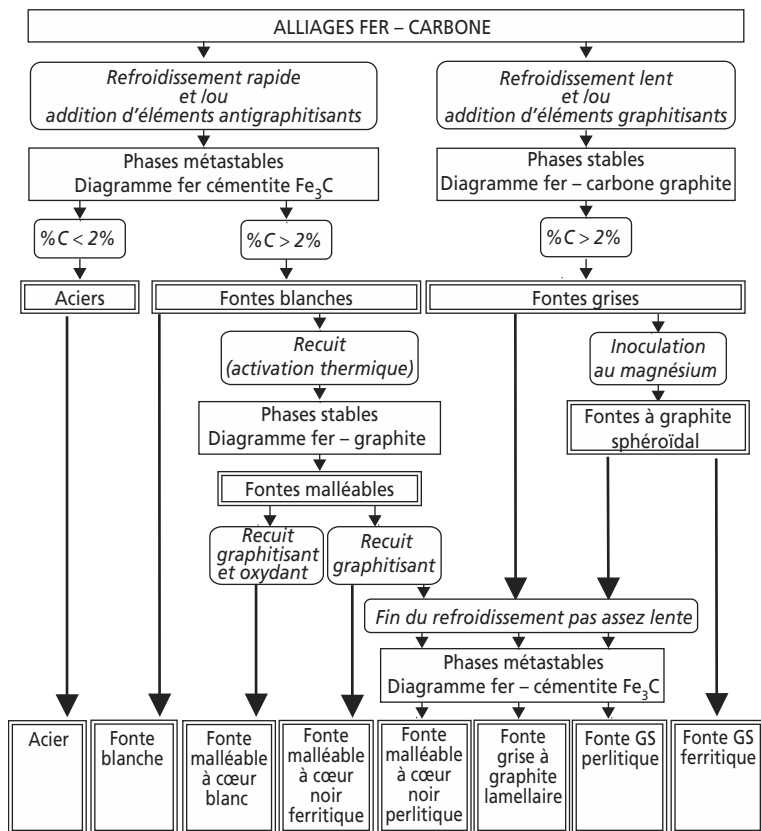


Figure 10.3 Synoptique des diverses possibilités de phases et structure des alliages fer – carbone.

10.2.3 Aciers

Les **aciers**, alliages Fe-C à teneur inférieure à 2 % C, ont des microstructures qui correspondent toujours aux équilibres du diagramme Fe-Fe₃C. Ils traversent tous le domaine monophasé γ au cours de leur refroidissement et contiennent à l'équilibre une plus ou moins grande proportion du mélange eutectoïde lamellaire (α + Fe₃C) formé en E₁, appelé **perlite**.

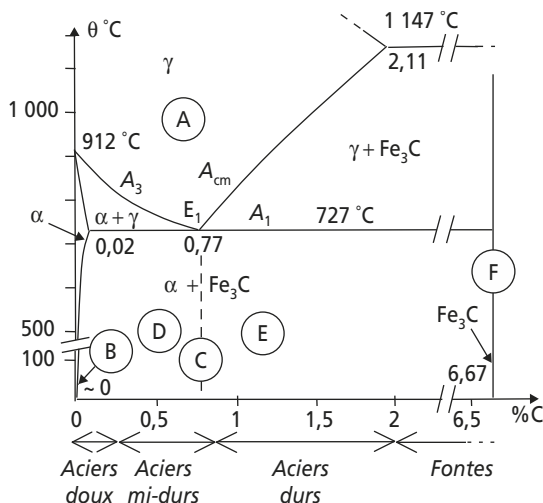


Figure 10.4 Diagramme de phases des aciers au carbone non alliés (voir tableau 10.13 pour les microstructures).

a) Traitements thermiques des aciers

Diverses phases et structures métastables apparaissent lors du refroidissement des aciers dans des conditions s'écartant de l'équilibre thermodynamique, et notamment la **martensite** comme dans le cas du fer pur (cf. § 5.3.1). Ces transformations se décrivent commodément par des diagrammes TTT et TRC (figure 10.5). Pour les aciers hypoeutectoïdes, la transformation perlitique est précédée par l'apparition de ferrite; pour les aciers hypereutectoïdes, elle est précédée par l'apparition de cémentite.

Tableau 10.13 CONSTITUANTS MÉTALLOGRAPHIQUES D'ÉQUILIBRE.

A	Austénite Solution solide cfc de carbone dans le fer γ . Ductile. Stable uniquement au-dessus de la ligne A ₁ dans les aciers non alliés.	
B	Ferrite Solution solide cc de carbone dans le fer α . Ductile et peu dure ($R_e \approx 300$ MPa, HV ≈ 80 , A ≈ 50 %).	
C	Perlite Mélange eutectoïde d'environ 88 % de ferrite et 12 % de cémentite sous forme de fines lamelles alternées ($R_e \approx 800$ MPa, HV ≈ 200 , A ≈ 10 %).	
F	Cémentite Composé défini Fe ₃ C. Carbure de fer à structure cristalline orthorhombique. Très dur et fragile (HV ≈ 700 , A ≈ 0 %).	
D	Ferrite + perlite Mélange caractéristique des aciers hypoeutectoïdes. Proportions variables selon la teneur en carbone. Les grains de ferrite germent le long des joints de grains de l'austénite au refroidissement à la traversée du domaine $\alpha + \gamma$.	
E	Perlite + cémentite Mélange caractéristique des aciers hypereutectoïdes. Proportions variables selon la teneur en carbone, mais n'excédant jamais 20 % de cémentite dans les aciers. Le réseau de cémentite se forme le long des joints de grains de l'austénite au refroidissement à la traversée du domaine $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$.	
	Perlite globulaire (coalescée) Mélange eutectoïde ayant subi, après formation à 727 °C, un <i>recuit de globularisation</i> aux environs de 700 °C : grâce à la diffusion, les lamelles de cémentite coalescent sous forme sphéroïdale sous l'effet de la tension interfaciale. Légèrement moins dure et plus ductile que la perlite lamellaire.	

Les températures M_S (*Martensite start*) et M_F (*Martensite finish*) varient avec la teneur en carbone et en éléments d'alliage.

Relation d'Andrews.

(%C < 0,6)

$$M_S(^{\circ}\text{C}) \cong 539 - 423 \% \text{C} - 30,4 \% \text{Mn} - 17,7 \% \text{Ni} - 12,1 \% \text{Cr} - 11 \% \text{Si} - 7 \% \text{Mo} \quad (10.1)$$

Relation d'Eldis.

(0,1 < %C < 0,8, %Si < 1,5, 0,35 < %Mn < 1,8, %Mo < 0,9, %Cr < 1,5, %Ni < 4,5)

$$M_S(^{\circ}\text{C}) \cong 531 - 391,2 \% \text{C} - 43,3 \% \text{Mn} - 21,8 \% \text{Ni} - 16,2 \% \text{Cr} \quad (10.2)$$

La formule de Koistinen et Marburger donne approximativement le pourcentage de martensite m % formé à une température finale de trempe θ ($^{\circ}\text{C}$) :

$$m \% \cong 100 - 100 \cdot \exp[-0,11(M_S - \theta)] \quad (10.3)$$

On admet généralement que $M_F (^{\circ}\text{C}) \cong M_S - 300$

Effet de la température d'austénitisation. Une augmentation de la température d'austénitisation produit plus rapidement une austénite homogène; ceci conduit à une augmentation des temps d'incubation, et donc à une diminution des vitesses critiques de transformation (décalage vers la droite des domaines d'apparition de la perlite et de la bainite dans les diagrammes TTT et TRC). Mais il peut aussi en résulter un grossissement du grain austénitique, donc une microstructure plus grossière après transformation, défavorable aux propriétés mécaniques.

Effet de la teneur en carbone. Il résulte de deux mécanismes antagonistes (figure 10.6).

- La martensite obtenue après trempe est d'autant plus dure qu'elle emprisonne plus de carbone en sursaturation; de plus, l'augmentation de teneur en carbone augmente légèrement les temps d'incubation, améliorant ainsi la trempabilité.

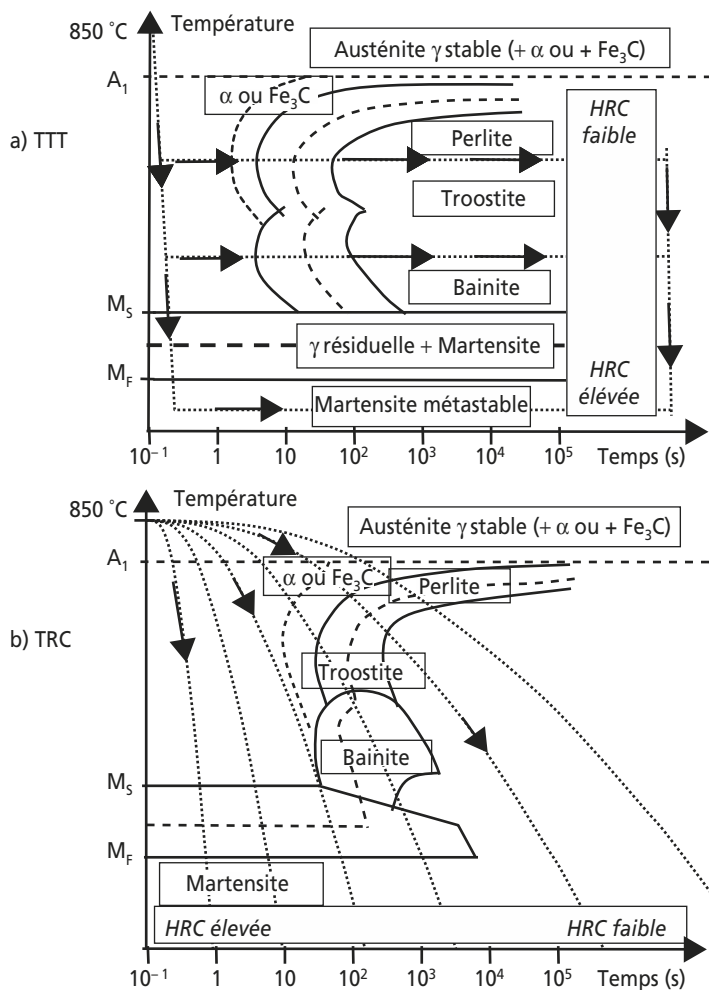
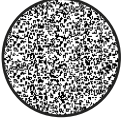


Figure 10.5 Schéma typique des diagrammes TTT et TRC d'un acier au carbone.

Tableau 10.14 CONSTITUANTS MÉTALLOGRAPHIQUES
ISSUS DE TRAITEMENTS THERMIQUES.

Martensite Solution solide de fer sursaturée en carbone, à structure quadratique. Structure en aiguilles, typique de la trempe, obtenue uniquement si la vitesse de refroidissement est supérieure à la vitesse critique de trempe martensitique. Associée à l'austénite résiduelle en proportions variables selon la température finale de la trempe. Ferromagnétique, très dure et fragile.	
Bainite Mélange de fines plaquettes de carbures Fe_3C et ϵ ($\text{Fe}_{2.4}\text{C}$) dans une matrice de ferrite. Accompagne souvent la martensite dans les aciers trempés. Moins dure, mais moins fragile que la martensite.	
Troostite Agrégat de très fines lamelles de fer α et Fe_3C, invisibles au microscope optique, analogue à une perlite très fine obtenue par refroidissement rapide. Fréquemment associée à la bainite et à la martensite dans les aciers trempés.	
Sorbite Structure typique des aciers trempés et revenus, issue de la décomposition de la martensite et de l'austénite résiduelle. Mélange de globules de cémentite dans une matrice de ferrite, d'autant plus fin que la température de revenu est basse.	

- L'augmentation de teneur en carbone abaisse les points M_S et M_F (cf. équations (10.1) ou (10.2)); M_F devient inférieure à 20°C à partir d'environ 0,7 %C. Pour une température finale de trempe de 20°C , il en résulte donc une diminution de la teneur en martensite du mélange (martensite + austénite résiduelle) d'où une diminution de dureté.

Effet des éléments d'alliage. Dans leur ensemble, comme le carbone, ils augmentent les temps d'incubation, repoussent les domaines de transformation perlitique et bainitique vers les temps longs et améliorent la trempabilité. Certains ont en outre des effets spécifiques (voir tableau 10.15).

Revenu après trempe. Le réchauffage à température modérée inférieure à A_1 (200 à 600°C) d'un acier martensitique ou bainitique provoque un retour limité et contrôlé vers les phases d'équilibre (ferrite + cémentite).

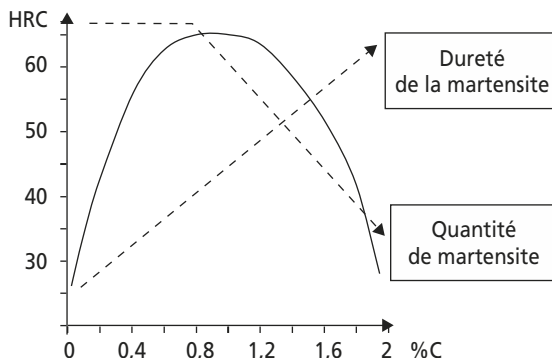


Figure 10.6 Schéma de l'évolution de la dureté après trempe martensitique d'un acier au carbone en fonction de sa composition.

tite), sous forme de sorbite (cf. tableau 10.14). La sorbite présente un compromis dureté-ténacité plus favorable à l'utilisation que la martensite ou que l'état recuit. La dureté obtenue après trempe et revenu diminue régulièrement lorsque la durée du revenu augmente (généralement de l'ordre de 1 h) et lorsque la température de revenu s'élève (sorbite plus grossière), sauf pour les aciers contenant certains éléments

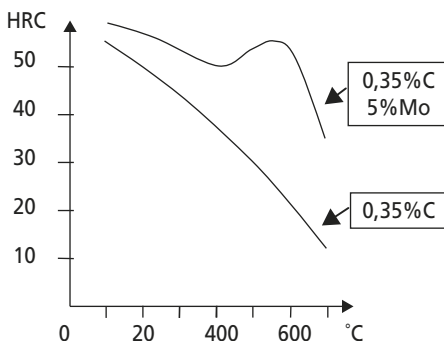


Figure 10.7 Évolution de la dureté après trempe et revenu en fonction de la température de revenu (revenus isochrones de 1 h) pour deux nuances d'acier.

d'alliage (Cr, Mo, V...), qui provoquent la précipitation de carbures durcissants (*durcissement secondaire*, figure 10.7).

En l'absence de tels éléments d'alliage, la relation de Hollomon-Jaffe fournit une équivalence temps-température empirique approximative pour le revenu :

$$T_R (\beta + \log_{10} t) = \text{constante} \quad (10.4)$$

où $T_R(K)$ est la température de revenu, $t(h)$ la durée du revenu et β une fonction de la teneur en carbone : $\beta = 21,3 - 5,8 \%C$.

Tous les aciers possèdent un module d'élasticité compris entre 195 GPa et 210 GPa. Leur limite d'élasticité, leur résistance à la traction, leur allongement à la rupture, leur ténacité et leur dureté sont extrêmement sensibles à leur composition et à leur état microstructural, et plus particulièrement à leur éventuel traitement thermique.

b) Aciers utilisés à l'état ferrito-perlitique

- peu coûteux ; teneurs en carbone et en éléments d'alliage généralement faibles ;
- contiennent des impuretés (Si, Mn, S, P) résultant de leur élaboration ;
- limite d'élasticité généralement faible ;
- généralement définis et désignés sur la base de leurs propriétés mécaniques ou de leurs emplois (cf. § 10.1.1.a).

Les aciers suivants se trouvent dans cette catégorie.

Aciers de construction métallique. R_e compris entre 235 et 460 MPa, A % > 17 % (NF EN 10025, NF EN 10113).

Aciers pour appareils à pression. Produits plats, R_e compris entre 235 et 460 MPa, A % > 17 %, bonne ténacité (NF EN 10028).

Aciers pour armature du béton. Tiges et barres, R_e compris entre 215 et 500 MPa, A % compris entre 25 et 8 % (NF A 35-015, NF A 35-016), bonne résistance à la relaxation pour les armatures de béton précontraint (NF A 35-054).

Aciers pour emboutissage et pliage à froid. Produits plats à bonne ductilité, R_e compris entre 140 et 200 MPa, A % compris entre 40 et 28 %

(NF A 36-301, NF EN 10130) ou R_e compris entre 240 et 700 MPa, A % compris entre 30 et 12 % (NF A 36-232, NF EN 10149), bonne propreté inclusionnaire (NF EN 10142, NF EN 10202, NF EN 10203).

Aciers pour tôles magnétiques. Produits plats, alliés au silicium, à l'état ferritique, à faible hystérésis magnétique (NF C 28-925, NF C 28-926), à grains non orientés (NF C 28-900) ou orientés (NF C 28-920).

Il existe des aciers d'usage général à propriétés améliorées. Par exemple :

- aciers micro-alliés ou à dispersoïdes;
- aciers « dual phase »;
- aciers à résistance améliorée à la corrosion.

c) *Aciers utilisés après traitements thermiques*

- aciers alliés ou non alliés;
- en général définis ou désignés par leur composition chimique, rigoureusement contrôlée de manière à garantir leur réponse aux traitements thermiques;
- trempabilité améliorée et ajustable avec la composition chimique;
- utilisés généralement après trempe et revenu, ce qui leur confère une meilleure combinaison résistance mécanique – ténacité;
- meilleure tenue à chaud; meilleure résistance à l'usure.

Les aciers suivants se trouvent dans cette catégorie.

Aciers de construction mécanique. Bonnes propriétés mécaniques et bonnes aptitudes à la mise en œuvre, R_e compris entre 290 et plus de 1 000 MPa, A % compris entre 22 et 9 % (NF EN 10083-1); certaines nuances sont prévues pour des usages spéciaux : boulonnerie (NF A 35-556, NF A 35-557, NF A 35-558), chaînes (NF A 35-566), ressorts (NF A 35-571), roulements (NF A 35-565)...

Aciers pour cémentation. Faible teneur en carbone ($< 0,2$ %C), permettent d'obtenir après cémentation et trempe une grande dureté superficielle et une bonne ténacité à cœur (NF A 35-551).

Aciers à outils. Forte teneur en carbone, grande dureté superficielle et bonne ténacité à cœur après trempe; aciers non alliés et alliés pour

travail à froid, aciers alliés pour travail à chaud (Cr, Mo et durcissement secondaire), aciers rapides alliés au W, Mo, V, Cr, éventuellement Co (NF A 35-590).

d) Aciers inoxydables

- aciers alliés contenant une teneur en chrome suffisante ($\%Cr > 10,5 \%$) pour passiver la surface de la pièce par formation d'une couche de Cr_2O_3 , et une faible teneur en carbone ($\%C < 1,2 \%$) pour éviter la précipitation des carbures de chrome (NF EN 10088);
- phases dépendant des pourcentages relatifs en éléments alphagènes ou gammagènes et des conditions de refroidissement (figure 10.8).

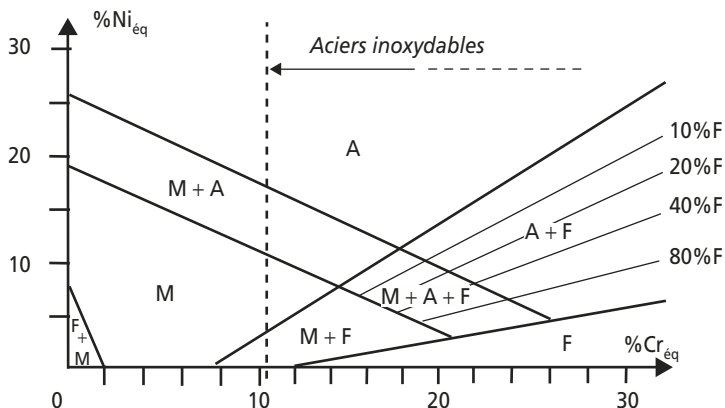


Figure 10.8 Diagramme de Schaeffler, indiquant les phases présentes dans les aciers inoxydables bruts de solidification (ou dans les cordons de soudure) en fonction des pourcentages équivalents en chrome et en nickel.

$$\%Cr_{\text{éq}} = \%Cr + \%Mo + (1,5 \times \%Si) + (0,5 \times \%Nb) + (0,5 \times \%Ta) + (2 \times \%Ti) + \%W + \%V + \%Al.$$

$$\%Ni_{\text{éq}} = \%Ni + (30 \times \%C) + (30 \times \%N) + (0,5 \times \%Mn) + (0,5 \times \%Co).$$

A = austénite; F = ferrite; M = martensite.

Aciers inoxydables ferritiques. Magnétiques; insensibles à la trempe; sensibles au grossissement du grain à chaud.

Aciers inoxydables austénitiques. Amagnétiques; sensibles à la fissuration à chaud au dessus de 1 250°C; risquent de former des carbures de chrome intergranulaires à l'état d'équilibre, qui fragilisent et appauvrissent en chrome l'austénite et rendent l'acier sensible à la corrosion intergranulaire.

Aciers inoxydables martensitiques. Magnétiques; sensibles à la trempe et au revenu comme les aciers pour traitement thermique; fragiles au-dessous de 400°C; mise en œuvre difficile.

Aciers inoxydables à durcissement par précipitation. Structure austénitique ou martensitique durcie par précipitation de carbures secondaires au revenu; hautes performances mécaniques mais traitement thermique plus délicat et évolution possible lors d'une utilisation à chaud.

Aciers inoxydables austéno-ferritiques. Utilisés à des températures n'excédant pas 300°C; au-dessus de 20 %Cr_{éq}, apparition d'une phase σ fragilisante.

Le **soudage** des aciers inoxydables doit s'effectuer à l'abri de l'oxygène, sous peine de formation d'oxyde de chrome, qui précipite dans le cordon de soudure, le fragilisant et rendant impossible la formation de la couche passive superficielle.

Tableau 10.15 RÉCAPITULATIF
DES EFFETS DES ÉLÉMENTS D'ALLIAGE SUR LES ACIERS.

Élément	Effets sur la structure et/ou les propriétés d'usage
Aluminium	Alphagène En solution solide, durcit la ferrite Contribue à réduire la taille des grains (aciers de nitruration) Augmente la résistance à l'oxydation à chaud Améliore l'aptitude à la transformation à chaud Tend à élever la température de transition fragile/ductile
Azote	Gammagène Augmente les caractéristiques mécaniques

Élément	Effets sur la structure et/ou les propriétés d'usage
Bore	Améliore efficacement la trempabilité Améliore la résistance mécanique à chaud Au-delà de 50 ppm, tend à provoquer la fissuration à chaud des soudures
Carbone	Gammagène Augmente les caractéristiques mécaniques Améliore la trempabilité Tend à diminuer la résistance à la corrosion intergranulaire
Chrome	Alphagène Augmente la résistance à la corrosion (aciers inoxydables) Augmente la résistance à l'oxydation à chaud Augmente la limite d'endurance Provoque un durcissement secondaire au revenu
Cobalt	En solution solide, durcit la ferrite Contribue à améliorer certaines caractéristiques magnétiques
Cuivre	Améliore la tenue à la corrosion atmosphérique À raison de 3 à 4 %, améliore l'usinabilité Au-delà de 3 %, diminue la ductilité à chaud
Manganèse	Gammagène Améliore efficacement la trempabilité Améliore l'aptitude à la transformation à chaud Augmente la résistance à la fissuration à chaud des soudures (neutralise le soufre) Améliore la résistance à l'usure
Molybdène	Alphagène Augmente la résistance à la corrosion par piqure et caverneuse Améliore efficacement la trempabilité Améliore l'aptitude à la transformation à chaud Augmente la résistance mécanique à haute température Provoque un durcissement secondaire au revenu Améliore la résistance à l'usure

Élément	Effets sur la structure et/ou les propriétés d'usage
Nickel	Gammagène Stabilise l'austénite à basse température et lors des déformations plastiques Augmente la résistance à la corrosion généralisée Abaisse la température de transition fragile/ductile Augmente la limite d'endurance
Niobium	Alphagène Améliore la tenue au fluage Augmente la résistance à la corrosion intergranulaire Tend à provoquer la fissuration à chaud des soudures
Phosphore	Améliore l'usinabilité Améliore les caractéristiques mécaniques Diminue la résistance à la corrosion Tend à provoquer la fissuration à chaud des soudures
Plomb	Améliore l'usinabilité
Sélénium	Améliore l'usinabilité Diminue la résistance à la corrosion
Silicium	Alphagène Augmente les caractéristiques mécaniques (aciers à ressort) Augmente la résistance à l'oxydation à chaud Améliore la trempabilité Améliore les caractéristiques magnétiques (tôles de transformateurs) Tend à provoquer la fissuration à chaud des soudures Tend à élever la température de transition fragile/ductile
Soufre	Améliore l'usinabilité Diminue la résistance à la corrosion Tend à provoquer la fissuration à chaud des soudures
Titane	Alphagène Améliore la ductilité des soudures Provoque un durcissement secondaire au vieillissement Augmente la résistance à la corrosion intergranulaire et par piqûres

Élément	Effets sur la structure et/ou les propriétés d'usage
Tungstène	Provoque un durcissement secondaire au vieillissement Améliore efficacement la trempabilité Améliore la résistance à l'usure Augmente la résistance mécanique à haute température Contribue à améliorer certaines caractéristiques magnétiques
Vanadium	Contribue à réduire la taille des grains Améliore efficacement la trempabilité Provoque un durcissement secondaire au revenu
Zirconium	Alphagène Augmente la résistance à la corrosion intergranulaire et par piqûres Augmente la résistance à l'oxydation à chaud

Remarques :

- Les effets de ces éléments ne sont pas purement additifs, mais présentent de multiples interactions synergiques, favorables ou défavorables.
- Sauf affinage particulier, à l'issue des opérations d'élaboration tous les aciers contiennent toujours Si, Mn, S et P comme impuretés résiduelles normales.

10.2.4 Fontes

Les fontes contiennent plus de 2 %C et toutes terminent leur solidification au palier eutectique à 1 148 ou 1 153°C : leur aptitude au moulage et leur nom de « fontes » proviennent de cette basse température de solidus. Ce sont des matériaux bon marché mais dans l'ensemble plus fragiles que les aciers. Comme les aciers, elles peuvent subir des traitements thermiques de trempe et revenu, et contenir des éléments d'alliages.

a) Fontes blanches (NF A 32-058, NF A 32-401)

- solidification dans le diagramme Fe-Fe₃C grâce à un refroidissement rapide ou à l'addition d'éléments carburigènes (cf. figure 10.3);
- contiennent une plus ou moins grande proportion du mélange eutectique ($\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$) formé en E₂ (fig. 10.2) appelé **lédéburite**;

- très dures et fragiles en raison de la forte fraction massique de cémentite qu'elles contiennent; très bonne résistance à l'abrasion et à l'érosion, mais très difficiles à usiner;
- utilisation restreinte à des pièces d'usure massives : boulets et blindages de broyeurs, bancs statiques...

b) Fontes grises à graphite lamellaire (NF EN 1561)

- début de solidification dans le diagramme Fe-C grâce à un refroidissement lent ou à l'addition d'éléments graphitisants (cf. figure 10.3); selon les conditions de refroidissement, pour une composition de l'austénite comprise entre 2,03 et 0,69 %C, le fort ralentissement de la cinétique de décomposition de la cémentite impose une transition vers le diagramme Fe-Fe₃C (figure 10.9); ceci conduit à la formation de phases analogues à celles d'un acier et notamment de perlite;

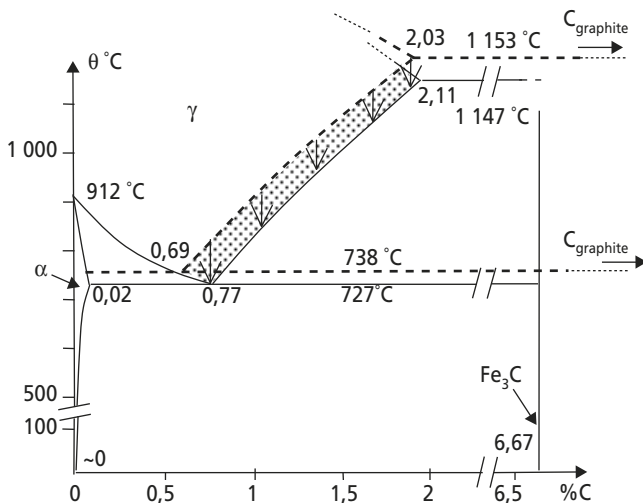


Figure 10.9 Zone de transition entre le diagramme stable et le diagramme métastable lors de la fin du refroidissement d'une fonte grise.

- le graphite y cristallise sous forme de lamelles dont la présence crée un effet d'entaille fortement fragilisant;
- peuvent être durcies par trempe et revenu;
- matériau peu dur, à très bonnes coulabilité et usinabilité; excellent coefficient de frottement; forte capacité d'absorption des vibrations;
- utilisations : pièces de forme complexe fonctionnant sans chocs, blocs moteurs, bâtis de machines...

c) *Fontes grises à graphite sphéroïdal*
(NF EN 1563, NF EN 1564)

- épuration en soufre, et inoculation au magnésium juste avant la coulée, d'où cristallisation de graphite sous forme de nodules sphériques;
- effet d'entaille beaucoup moins prononcé, donc meilleure ténacité que les fontes grises à graphite lamellaire, et relative ductilité (2 à 20 %);
- bonne coulabilité et bonne usinabilité, mais coût un peu plus élevé;
- utilisations : pièces mécaniques de forme complexe.

d) *Fontes malléables* (NF EN 1562)

À partir d'une pièce coulée en fonte blanche, un traitement thermique de maintien à haute température (900 à 1 000°C) permet d'activer la décomposition de Fe_3C : le graphite précipite à l'état solide sous forme de nodules à faible effet d'entaille; ce traitement de graphitisation produit une **fonte malléable « à cœur noir »**.

Si le recuit de graphitisation est effectué en atmosphère oxydante, il s'accompagne d'une perte de carbone à partir de la surface, sur une épaisseur qui peut atteindre plusieurs millimètres; ce traitement de graphitisation + décarburation produit une **fonte malléable « à cœur blanc »**, analogue à un acier doux.

Ces traitements thermiques sont longs, d'où un coût élevé.

Utilisations : petites pièces mécaniques (en voie d'abandon au profit des fontes à graphite sphéroïdal).

e) Fontes alliées

- le cuivre (Cu) et le nickel (Ni) améliorent la résistance mécanique et la dureté; une forte teneur en Ni, gammagène, produit des fontes austénitiques amagnétiques;
- le chrome (Cr), antigrafitisant, améliore la tenue à chaud;
- le molybdène (Mo) améliore la trempabilité et la tenue au choc thermique;
- le silicium (Si), grafitisant, améliore la réfractairité et la tenue à la corrosion;
- coût plus élevé que les fontes ordinaires;
- utilisations : pièces moulées utilisées à chaud ou en milieu agressif.

10.3 ALUMINIUM ET ALLIAGES D'ALUMINIUM

10.3.1 Propriétés physico-chimiques de l'aluminium

Point de fusion : $\theta_f = 660\text{ }^{\circ}\text{C}$

Structure cristalline : CFC

Masse volumique : $\rho = 2\,700\text{ kg/m}^3$

Conductivité thermique : $\lambda = 237\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$

Coefficient de dilatation linéique (à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) : $\alpha = 23,1 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$

Résistivité électrique : $\rho = 0,0265\text{ }\mu\Omega \cdot \text{m}$

Caractéristiques mécaniques à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Al pur) :

$R_m = 70\text{ à }80\text{ MPa}$

$R_e = 10\text{ à }20\text{ MPa}$ (très sensible à l'écrouissage)

$A\% = 50\text{ à }60\%$

$E = 70\,000\text{ MPa}$

10.3.2 Modes de traitement de l'aluminium et de ses alliages

a) Écrouissage et recristallisation

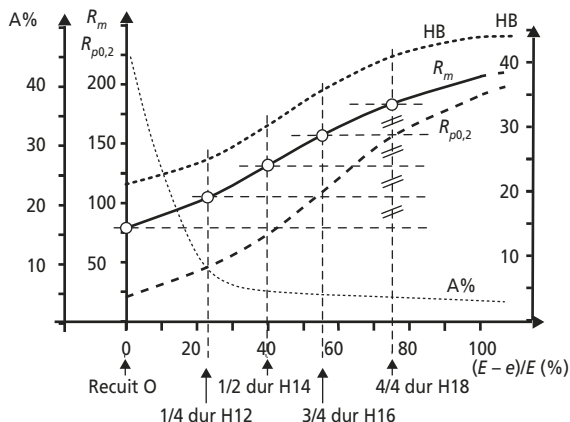


Figure 10.10 Évolution schématique des propriétés mécaniques de l'aluminium 1050 avec son taux d'écrouissage.

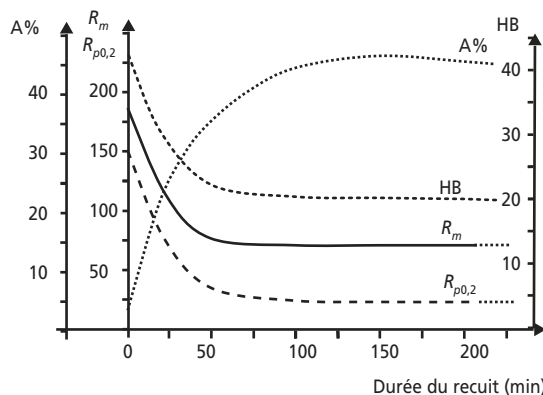


Figure 10.11 Évolution schématique des propriétés mécaniques de l'aluminium 1050 avec la durée d'un recuit de recristallisation à 310 °C.

b) Effets des éléments d'alliage

Les éléments ajoutés à l'aluminium, généralement en faible quantité, peuvent avoir pour objet d'améliorer sa coulabilité (Si, Pb, Bi...) ou son usinabilité, mais visent essentiellement à augmenter ses caractéristiques mécaniques. Ils agissent sur ce plan :

- soit directement, par effet de solution solide (cf. § 6.2.1.b);
- soit après un traitement thermique de précipitation contrôlée, dit traitement de **durcissement structural**. Ce type de traitement s'applique à des alliages présentant une variation de solubilité importante avec la température, donnant lieu à la précipitation d'une phase dure lors d'un refroidissement à l'équilibre. L'exemple typique en est l'alliage Al-4 %Cu (figure 10.12). Le principe du traitement consiste à procéder

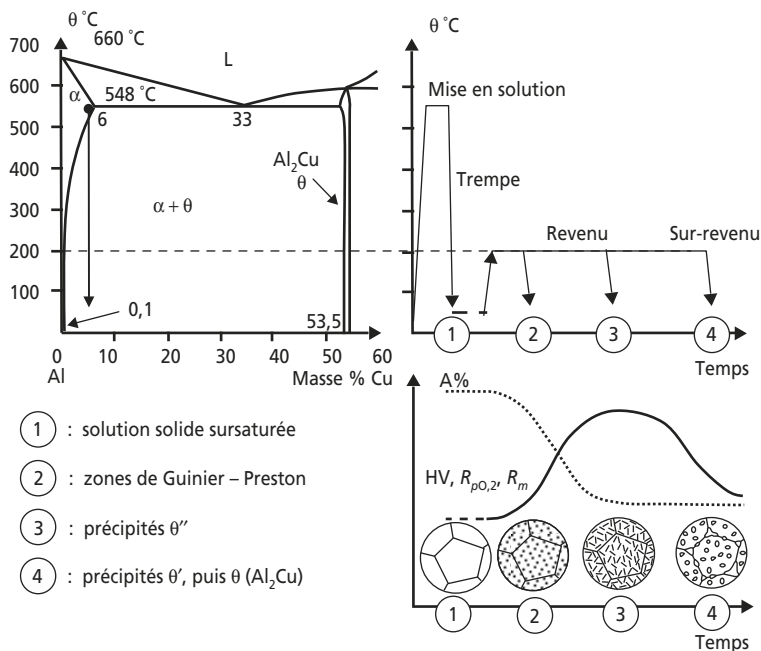


Figure 10.12 Schéma de principe du traitement de durcissement structural d'un alliage Al-4 %Cu.

à une trempe de la solution solide qui existe à température élevée; cette solution solide sursaturée hors d'équilibre présente alors une dureté relativement faible et une bonne ductilité. Après quoi, un revenu à température modérée permet de provoquer une précipitation progressive de la phase durcissante, au cours de laquelle les précipités coalescent pour devenir de plus en plus grossiers. Cette évolution permet donc de passer par un compromis optimal de taille, de morphologie et de répartition des précipités pour leur effet d'obstacle au déplacement des dislocations, stade auquel le revenu est arrêté.

Dans le cas de l'alliage Al-4 %Cu, la précipitation passe par différents stades successifs au cours du revenu (figure 10.12) :

- les zones de Guinier – Preston, simples regroupements d'atomes de cuivre dans le réseau CFC de la solution solide α ;
- la phase θ'' , en fines plaquettes cohérentes et ordonnées, qui correspond au maximum de durcissement;
- la phase θ' , quadratique, en plaquettes plus grosses, semi-cohérentes;
- la phase Al_2Cu θ , quadratique, en gros précipités non cohérents.

La durée de l'évolution, qui peut se décrire par des diagrammes TTT, dépend de la température de revenu : le maximum de dureté est atteint en 2 h à 200 °C, mais nécessite de l'ordre d'un an à 20 °C (« maturation »), où les derniers stades ne sont jamais atteints. Inversement, à température élevée, la précipitation peut débiter directement par un stade grossier ce qui conduit à un maximum moins prononcé.

Ce type de traitement où la trempe est adoucissante et le revenu durcissant, s'intègre facilement à une gamme de mise en forme par corroyage : la mise en forme est effectuée à l'état trempé, mou et ductile, et le revenu est effectué sur la pièce avant utilisation. L'inconvénient principal en est l'instabilité et la perte de caractéristiques mécaniques par sur-revenu en cas de température élevée en service.

10.3.3 Aluminium et alliages à durcissement par écrouissage et solution solide

Groupe 1 (aluminium non allié, cf. tableau 10.5). Propriétés mécaniques faibles à l'état recuit; très bonne résistance à la corrosion; très

bonne conductibilité thermique et électrique; soudables; très bonne tenue à basse température.

Groupe 3 (Al-Mn). Propriétés mécaniques améliorées grâce à des précipités de phase Al_6Mn ; bonne aptitude à la mise en forme; bonne résistance à la corrosion; soudables.

Groupe 5 (Al-Mg). Propriétés mécaniques améliorées grâce à la mise en solution solide du magnésium; bonne aptitude à la mise en forme; excellente soudabilité; bonne résistance à la corrosion et aptitude à l'anodisation.

10.3.4 Alliages d'aluminium à durcissement structural

Groupe 2 (Al-Cu). Durcissement par précipitation contrôlée de phase Al_2Cu ; bonne résistance mécanique; bonne usinabilité; résistance à la corrosion médiocre; difficilement soudables.

Groupe 6 (Al-Mg, Si). Durcissement par précipitation contrôlée de phase Mg_2Si ; bonne aptitude à la mise en forme à chaud et à froid; bonne résistance à la corrosion; soudables.

Groupe 7 (Al-Zn). Avec addition de Mg, durcissement par précipitation contrôlée de phase $MgZn_2$; très bonnes propriétés mécaniques; résistance à la corrosion et soudabilité moyennes.

10.3.5 Autres alliages d'aluminium

Groupe 4 (Al-Si). Essentiellement alliages de fonderie, voisins de la composition eutectique à 12,7 %Si, affinés par addition de sodium; propriétés mécaniques médiocres et faible ductilité, mais excellente coulabilité; bonne résistance à la corrosion.

Groupe 8. On y trouve notamment des alliages Al-Fe destinés à l'emballage ménager, des alliages Al-Sn à faible coefficient de frottement, des alliages Al-Li à masse volumique plus faible et module de Young plus élevé que les alliages classiques.

10.4 CUIVRE ET ALLIAGES CUIVREUX

10.4.1 Propriétés physico-chimiques du cuivre

Point de fusion : $\theta_f = 1\,083\text{ }^\circ\text{C}$

Structure cristalline :

CFC

Masse volumique :

$\rho = 8\,930\text{ kg/m}^3$

Conductivité thermique :

$\lambda = 385\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$

Coefficient de dilatation linéique (à $20\text{ }^\circ\text{C}$) :

$\alpha = 16,6 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$

Résistivité électrique

$\rho = 0,0171\text{ }\mu\Omega \cdot \text{m}$

(très sensible aux impuretés)

Caractéristiques mécaniques à $20\text{ }^\circ\text{C}$ (Cu pur) :

$R_m = 230\text{ à }350\text{ MPa}$

$R_e = 70\text{ à }330\text{ MPa}$ (très sensible à l'écrouissage)

$A\% = 45\text{ à }6\%$ (très sensible à l'écrouissage)

$E = 125\,000\text{ MPa}$

10.4.2 Cuivres industriels et cuivres faiblement alliés

Cuivre électrolytique (ETP, *Electrolytic Tough Pitch*). Contient de l'oxygène résiduel, haute conductivité thermique et électrique, fragile à chaud en présence d'hydrogène.

Cuivre désoxydé au phosphore. Contient des résidus de phosphore; filable, emboutissable, soudable, mais moins bonne conductivité électrique.

Cuivre exempt d'oxygène (OFHC, *Oxygen Free High Conductivity*). Désoxydé par refusion sous atmosphère réductrice, possède à la fois de bonnes propriétés mécaniques et électriques.

Cuivre à l'argent (0,08 %). Température de recristallisation plus élevée, tenue au fluage améliorée.

Cuivre au cadmium (0,7 à 1 %). Propriétés mécaniques très augmentées par rapport au Cu pur. Applications : fils et ressorts conducteurs (Exemples : « bronzes téléphoniques » pour les lignes électriques : Cu – Cd 1 Sn 0,15 ou Cu – Cd 0,9 Sn 0,4).

Cuivre au tellure (0,3 à 0,7 %). Meilleures propriétés mécaniques, et usinabilité améliorée; idem pour les **cuivres au soufre, au sélénium, au plomb**.

Cuivre au chrome (0,5 à 0,9 %). Alliage à durcissement structural, conservant ses propriétés mécaniques jusqu'à 450 °C. Applications : pièces électriques et mécaniques utilisées à chaud (électrodes de soudage, pièces de freinage, contacteurs de puissance).

Cuivre au beryllium (2 %). Alliage à durcissement structural, à propriétés mécaniques très élevées conservées jusqu'à 300 °C. Nombreuses applications en électromécanique (variante Cu – Co 2,5 Be 0,5, à résistance mécanique plus faible, mais conductivité plus élevée).

10.4.3 Laitons : alliages cuivre-zinc de 5 à 45 %Zn

- Monophasés jusqu'à environ 33 % Zn, biphasés au-delà (figure 10.13).
- Se prêtent à la mise en forme et à l'usinage de précision (avec addition de Pb).

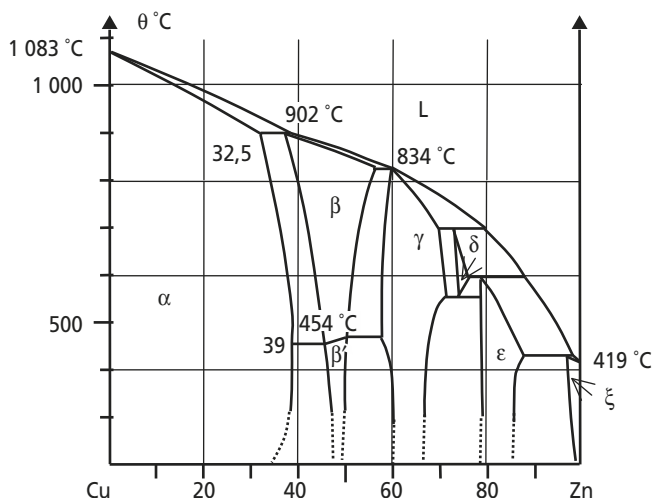


Figure 10.13 Diagramme de phases Cu-Zn.

- Couleur passant graduellement du rouge au jaune; nombreuses applications esthétiques.
- Propriétés mécaniques croissantes avec la teneur en zinc (« métal de Muntz » Cu-Zn40).
- Bonne résistance à la corrosion dans de nombreux milieux, améliorée par addition d'étain (laiton « amirauté » : Cu-Zn29Sn1) ou d'aluminium (Cu-Zn22Al2, résistant à la corrosion et à l'érosion par cavitation).

10.4.4 Bronzes : alliages cuivre-étain de 3 à 20 % Sn

La position des lignes du diagramme d'équilibre est très sensible aux conditions de refroidissement; en pratique, les bronzes sont monophasés jusqu'à environ 10 % Sn (figure 10.14). Les bronzes contiennent souvent du phosphore qui est un résidu de désoxydation.

Bronzes monophasés (1,25 à 10 % Sn). Aptes au corroyage; plus résistants que les laitons à la corrosion marine, mais plus chers. Applications : diaphragmes, contacts électriques, soufflets, ressorts...

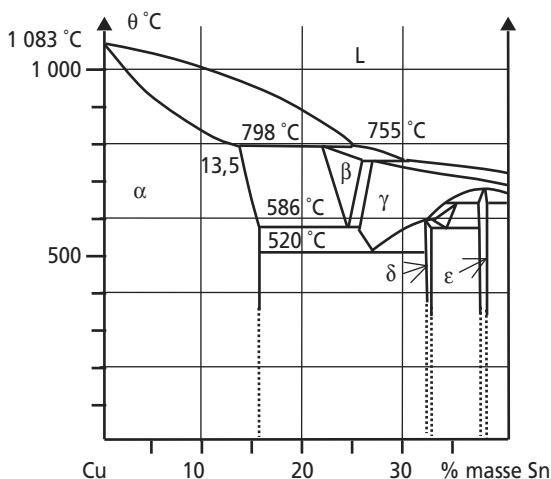


Figure 10.14 Partie riche en cuivre du diagramme de phases Cu-Sn.

Bronzes biphasés (10 à 20 % Sn). Alliages de fonderie (très bonne coulabilité); très bonne résistance à la corrosion (pompes, vannes), bonnes propriétés mécaniques et bonne résistance au frottement et à l'usure (avec éventuellement addition de zinc ou de plomb : coussinets, engrenages, pignons).

Bronze à cloches (20 à 25 % Sn). Bonne sonorité à cause de la forte proportion de phase δ dure et fragile.

Bronze à miroirs (30 à 35 % Sn).

10.4.5 Cupro-aluminiums : alliages cuivre-aluminium de 4 à 14 %Al

- Monophasés jusqu'à 8 % Al (figure 10.15), malléables à froid.
- Bonnes propriétés mécaniques, combinées à une bonne résistance à la corrosion marine, corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion (fatigue en environnement corrosif).

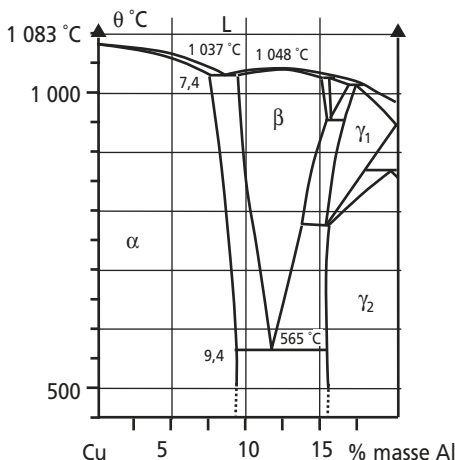


Figure 10.15 Partie riche en cuivre du diagramme de phases Cu-Al.

- Biphases $\alpha + \gamma_2$: moins ductiles, mais résistance mécanique supérieure. La transformation eutectoïde se prête à un traitement de trempe martensitique (peu durcissante) et revenu permettant d'affiner la structure.
- Applications : tubes d'échangeurs thermiques, condenseurs, organes de pompes, quincaillerie marine...
- Autres nuances : les additions de Fe et Mn améliorent la résistance mécanique; l'addition de Ni améliore encore la tenue à la corrosion (aubes de turbines hydrauliques, hélices marines). Exemples : Cu – Al 6 à 8 Fe 1,5 à 3,5, ou bien Cu – Al 6 Ni 2 (pièces de monnaie).

10.4.6 Autres alliages de cuivre

Cupro-nickels (Cu-Ni5 à 45). Solubilité du Ni et Cu quelles que soient les proportions à l'état solide. Très bonne tenue à la corrosion par l'eau de mer circulant à grande vitesse.

Applications : condenseurs de navires, moteurs marins, échangeurs thermiques marins, industrie chimique...

Maillechorts (Cu-Zn-Ni). Propriétés mécaniques moyenne mais excellente résistance à la corrosion, malléabilité et usinabilité, et qualités esthétiques (couleur jaune-blanc). Nuances principales : Cu-Zn28Ni9, Cu-Zn27Ni18, Cu-Zn45Ni9, Cu-Ni26Zn17. Applications : Pièces d'optique, bijouterie et horlogerie, pièces décoratives...

Cupro-siliciums. Cu-Si3Mn, Cu-Si2Al2,5. Bonne résistance à la corrosion associée à des qualités de frottement et de résistance mécanique.

Cupro-plombs. Cu-Pb8, Cu-Pb15, Cu-Pb20, Cu-Pb30. Bonnes propriétés frottantes, y compris à sec. Applications : coussinets de paliers.

10.5 ZINC ET ALLIAGES DE ZINC

10.5.1 Propriétés physico-chimiques du zinc

Le zinc résiste à la corrosion atmosphérique, par formation d'une couche imperméable de carbonate basique $3 \text{Zn(OH)}_2, 2 \text{ZnCO}_3$.

Point de fusion : $\theta_f = 418^\circ\text{C}$	
Structure cristalline :	HC
Masse volumique :	$\rho = 7\,100\text{ kg/m}^3$
Conductivité thermique :	$\lambda = 113\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$
Coefficient de dilatation linéique (à 20°C) :	$\alpha = 29 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$
Résistivité électrique :	$\rho = 0,0592\text{ }\mu\Omega \cdot \text{m}$
Caractéristiques mécaniques à 20°C :	
$R_m = 200 \text{ à } 300\text{ MPa}$	
$R_e = 160 \text{ à } 200\text{ MPa}$	
$A \% = 10 \text{ à } 30\%$	
$E = 93\,000\text{ MPa}$	

Il a des propriétés électrochimiques fortement anodiques, une grande électronégativité par rapport à l'acier, d'où utilisation pour la protection contre la corrosion par revêtement (galvanisation) suivant divers procédés.

Il est utilisé à l'état laminé pour la fabrication de plaques de photo-gravure et couvertures de bâtiment.

10.5.2 Principaux alliages de zinc

Ils doivent être élaborés avec du Zn très pur, car les impuretés (Pb, Cd, Sn, Fe) ont une influence désastreuse sur la ténacité et la résistance à la corrosion.

L'aluminium améliore leur coulabilité; le cuivre et le magnésium en faible teneur ont un rôle durcissant.

Ce sont souvent des alliages de fonderie à faible température de fusion et bonne coulabilité, permettant le moulage en coquilles métalliques.

Z-A4G (Zamak 3), Z-A4U1G (Zamak 5), Z-A8, Z-A27. Alliages de moulage en coquille. Applications : corps de carburateurs, petites pièces mécaniques).

Z-A4U3 (Kayem). Bonne coulabilité, dureté et résistance à l'usure plus élevée que les Zamaks. Applications : matrices, poinçons et moules de plasturgie.

Z-A12U1G (ILZRO 12). Bonne coulabilité et taille de grains insensible à la vitesse de refroidissement, donc apte au moulage en sable. Applications : pièces prototypes ou petites séries.

Zn-A35U2,5 à 5 (Alzen 305, Main Metal). Utilisés dans les pièces de frottement.

10.6 MAGNESIUM ET ALLIAGES DE MAGNÉSIUM

10.6.1 Propriétés physico-chimiques du magnésium

Point de fusion : $\theta_f = 650^\circ\text{C}$

Structure cristalline :

HC

Masse volumique :

$\rho = 1\,740\text{ kg/m}^3$

(le plus léger de tous les métaux susceptibles d'un emploi industriel)

Conductivité thermique :

$\lambda = 146\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$

Coefficient de dilatation linéique (à 20°C) :

$\alpha = 27,6 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$

Résistivité électrique :

$\rho = 0,0445\text{ }\mu\Omega \cdot \text{m}$

Caractéristiques mécaniques à 20°C

(Mg pur, très sensibles à la taille du grain) :

$R_m = 50\text{ à }200\text{ MPa}$

$R_e = 10\text{ à }200\text{ MPa}$

$A\% = 2\text{ à }12\%$

$E = 47\,000\text{ MPa}$

Le magnésium possède des propriétés électrochimiques fortement anodiques, une grande électronégativité par rapport à l'acier, d'où son utilisation comme anodes sacrificielles pour la protection contre la corrosion.

10.6.2 Principaux alliages de magnésium

- Faible masse volumique, d'où résistance spécifique (R_m / ρ) élevée.
- Bonne conductibilité thermique.
- Capacité d'amortissement élevée.
- La meilleure usinabilité de tous les matériaux métalliques.
- Grande stabilité dimensionnelle.
- Très électro-négatifs, donc utilisables pour la protection cathodique, mais plus sensibles que les alliages d'aluminium (Al) à la corrosion en atmosphère humide ou marine.
- Sensibles au feu (inflammable à haute température).
- Principales applications : industries automobiles, aéronautiques et spatiales, équipements de manutention, pièces mécaniques à mouvement rapide (textile et imprimerie).

Alliages magnésium – aluminium (G-A3Z1, G-A6Z1, G-A8Z).

L'aluminium améliore la coulabilité, le zinc la ductilité; alliages de fonderie ou corroyables à chaud.

Alliages magnésium – zirconium. Le zirconium limite la taille de grains (G-Z5Zr); d'autres éléments peuvent être ajoutés pour permettre un traitement de durcissement structural.

Alliages magnésium – manganèse (G-M2). Applications électro-chimiques, comme la protection cathodique des aciers.

10.7 TITANE ET ALLIAGES DE TITANE

10.7.1 Propriétés physico-chimiques du titane

Le titane est très électro-négatif, mais néanmoins très résistant à la corrosion atmosphérique (meilleur que les aciers inoxydables) par formation d'une couche passivante d'oxydes divers.

Il est relativement abondant dans l'écorce terrestre, mais onéreux car posant des problèmes de métallurgie extractive et d'élaboration.

Point de fusion : $\theta_f = 1\,670^\circ\text{C}$

Structure cristalline : HC jusqu'à 882°C (Ti α),
CC au-dessus (Ti β)

Masse volumique : $\rho = 4\,510\text{ kg/m}^3$

Conductivité thermique : $\lambda = 18\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$

Coefficient de dilatation linéique (à 20°C) : $\alpha = 8,5 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$

Résistivité électrique : $\rho = 0,0478\text{ }\mu\Omega \cdot \text{m}$

Propriétés mécaniques
(très sensibles à la teneur en O et Fe) :

$R_m = 350\text{ à }640\text{ MPa}$

$R_e = 260\text{ à }530\text{ MPa}$

$A\% = 40\text{ à }25\%$

$E = 110\,000\text{ MPa}$

10.7.2 Principaux alliages de titane

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

Alliages α (T-A5E, T-A6DV). Soudables, mais difficiles à déformer à froid;

Alliages $\alpha + \beta$ (T-A6V, T-A6V6E). Soudables avec précautions; déformabilité à froid moyenne; meilleures propriétés mécaniques ajustables par traitements thermiques;

Alliages β (T-V10Fe2A3). Bonne déformabilité à froid; bonne ténacité. Applications : industrie chimique (excellente tenue à la corrosion), industrie aéronautique et spatiale (bonne résistance au fluage et faible masse volumique). Des composés intermétalliques Ti-Al sont en développement pour le même type d'applications.

10.8 NICKEL ET ALLIAGES DE NICKEL

10.8.1 Propriétés physico-chimiques du nickel

Point de fusion : $\theta_f = 1\,440^\circ\text{C}$

Structure cristalline :

CFC

Masse volumique :

$\rho = 8\,890\text{ kg/m}^3$

Conductivité thermique :

$\lambda = 74\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$

Coefficient de dilatation linéique (à 20°C) :

$\alpha = 13,3 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$

Résistivité électrique :

$\rho = 0,092\text{ }\mu\Omega \cdot \text{m}$

Caractéristiques mécaniques à 20°C

(sensibles à l'écrouissage) :

$R_m = 380\text{ à }540\text{ MPa}$

$R_e = 100\text{ à }500\text{ MPa}$

$A\% = 50\text{ à }5\%$

$E = 214\,000\text{ MPa}$

Le nickel est très résistant à la corrosion dans de nombreux milieux : milieu réducteur ou modérément oxydant, milieu basique ou acide non oxydant, atmosphères oxydantes à haute température; mais il est sensible à la corrosion par l'acide nitrique ou en atmosphère soufrée à haute température.

Principales impuretés : Co, Cu, Fe et Si.

10.8.2 Principaux alliages de nickel

- Pratiquement tous monophasés CFC, donc ductiles.
- Principales applications liées à leur résistance à la corrosion et à leur bonne tenue au fluage.

Ni-Cu35 (Monel), Ni-Cu35AlTi. Tubes de vapeur, échangeurs eau douce-eau de mer.

Ni-Cr20, Ni-Fe30Cr20 (Nichrome). Bonne résistance mécanique à chaud et bonne tenue à l'oxydation, résistivité élevée (applications : résistances électriques).

Ni-Cr14Fe6 (Inconel 600), **Ni-Cr19Co10Mo10** (René 41). Alliages réfractaires ou « superalliages » ; l'addition de fer ou molybdène augmente la tenue au fluage, bonne résistance à la corrosion (applications : aubes de turbines à gaz). À rapprocher des superalliages réfractaires à base Fe : Z10NC32-21 (Incoloy 800), Z05NCD40-21-3 (Incoloy 825).

Ni-Mo28 (Hastelloy B), **Ni-Mo16Cr15** (Hastelloy C). Superaliages réfractaires à meilleure résistance à la corrosion en milieux sulfuriques ou chlorhydriques.

Alliages Fe-Ni, Fe-Ni36 (Invar). Propriétés particulières de faible dilatation thermique.

Ni-Cr14Ti6Fe4 (Nimocast +13). Alliage de moulage.

Nitinol, Ni50-Ti50. Alliages à mémoire de forme.

Mumétal Ni-Fe18Cu5Cr2. Alliage magnétique doux (cf. § 7.2) employé dans les circuits magnétiques.

10.9 MÉTHODES DE MISE EN ŒUVRE DES MÉTAUX ET ALLIAGES

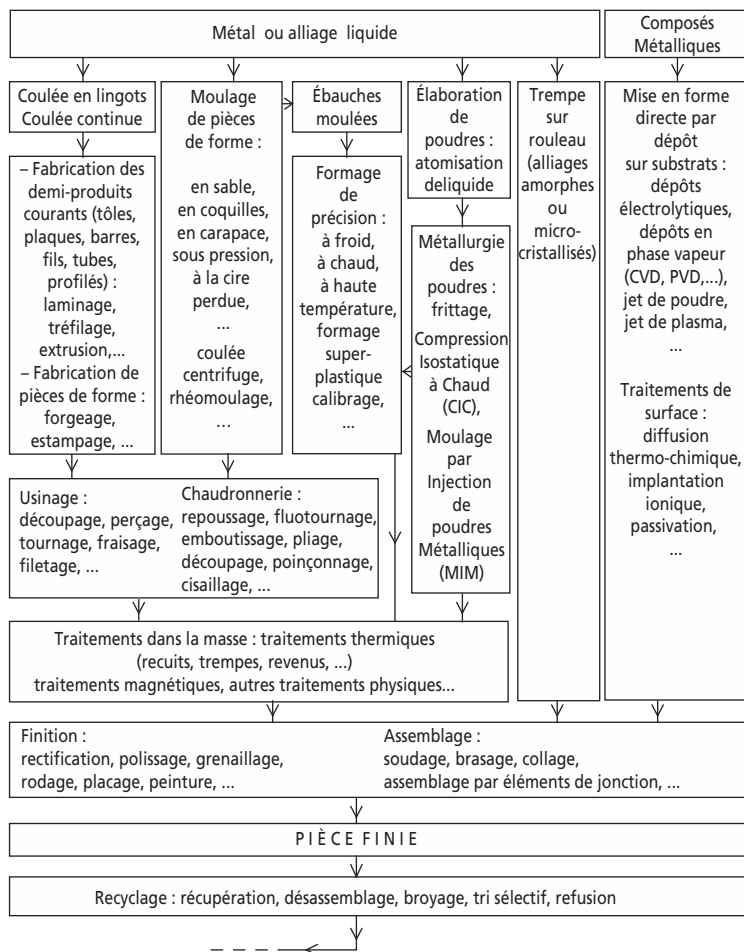


Figure 10.16 Principaux procédés de transformation des matériaux métalliques.

10.10 GUIDE D'IDENTIFICATION DES MÉTAUX ET ALLIAGES

Sans aller jusqu'à une analyse chimique, un certain nombre de tests simples permettent de déterminer approximativement la nature du métal ou de l'alliage dont est constitué une pièce.

10.10.1 Aspect

- a) en surface :
 - peinture : métal facilement oxydable, nécessite une protection (sauf en cas de but décoratif évident),
 - métal nu : métal peu oxydable ou passivable, éventuellement utilisé pour son aspect décoratif (chrome, nickel, zinc, aluminium et leurs alliages, étain, aciers inoxydables...),
 - revêtement de surface = couche uniforme mince très adhérente disparaissant à l'abrasion,
 - traces d'oxyde : rouille (fer, aciers et fontes non inoxydables), oxyde blanc (certains alliages d'aluminium ou de magnésium), oxyde vert (cuivre et alliages cuivreux, chrome et alliages de chrome portés à haute température);
- b) couleur du métal nu : rouge (cuivre, laitons et cuivre faiblement allié), jaune (laitons, bronzes, cupro-aluminiums, or et alliages d'or), bleuté (silicium, germanium), gris-bleuté (zinc), gris sombre (plomb, étain, antimoine), blanc (aluminium, argent, platine, chrome, maillechorts), blanc-jaune (nickel et cupro-nickels)...
- c) contact : sensation « grasse » au toucher (plomb, étain, alliages plomb-étain), trace noire sur un papier (argent, plomb, étain, alliages plomb-étain, alliages contenant du plomb, fontes grises);
- d) odeur : odeur particulière du zinc et des alliages de zinc.

10.10.2 Propriétés magnétiques

- a) Si l'échantillon est un **aimant permanent** (il attire spontanément un clou ou une petite pièce d'acier) : alliages fer-tungstène, alliages fer-cobalt-nickel-aluminium, ferrites (oxydes de fer + autres métaux), alliages samarium-cobalt, alliages néodyme-fer-bore.

- b) Si l'échantillon est **ferromagnétique** (attiré par un aimant) à la température ambiante : fer, aciers et fontes (y compris inoxydables ferritiques et martensitiques), cobalt et alliages, nickel et alliages, ferrites (oxydes de fer + oxydes d'autres métaux).

10.10.3 Masse volumique

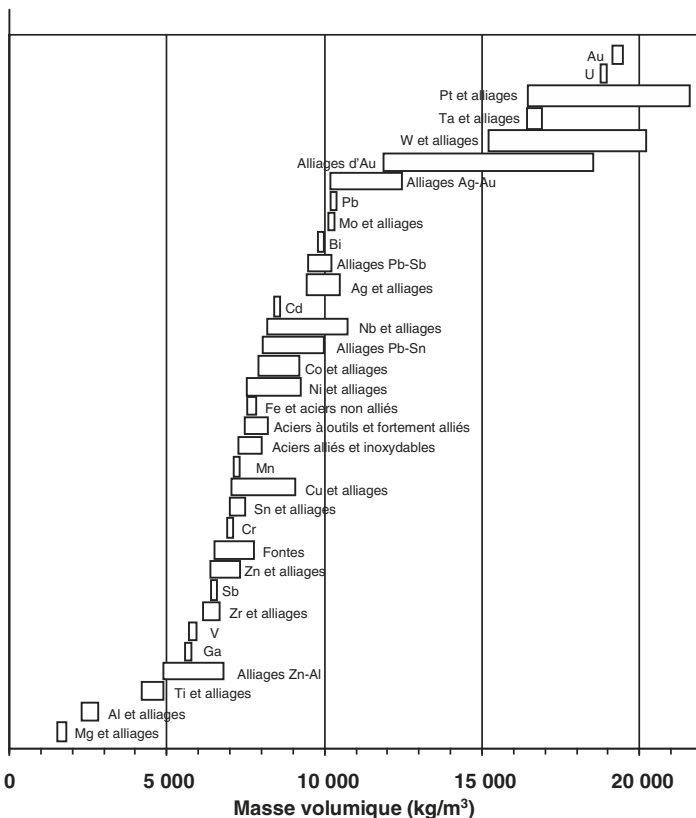


Figure 10.17 Masse volumique des principales familles d'alliages métalliques.

La masse volumique est probablement la grandeur physique simple la plus discriminante pour distinguer et identifier les alliages métalliques (voir tableau 7.1 et figure 10.17). En pratique, elle peut être facilement mesurée sur un échantillon par double pesée au pycnomètre ou en immersion (Archimède et son « Eurêka ! »).

10.10.4 Dureté

Lorsqu'on en a la possibilité, des mesures de dureté Vickers (cf. 6.3.2) peuvent utilement compléter les mesures de masse volumique pour identifier des alliages (figure 10.18). Elles permettent en outre de distinguer différents états de traitement sur un même alliage.

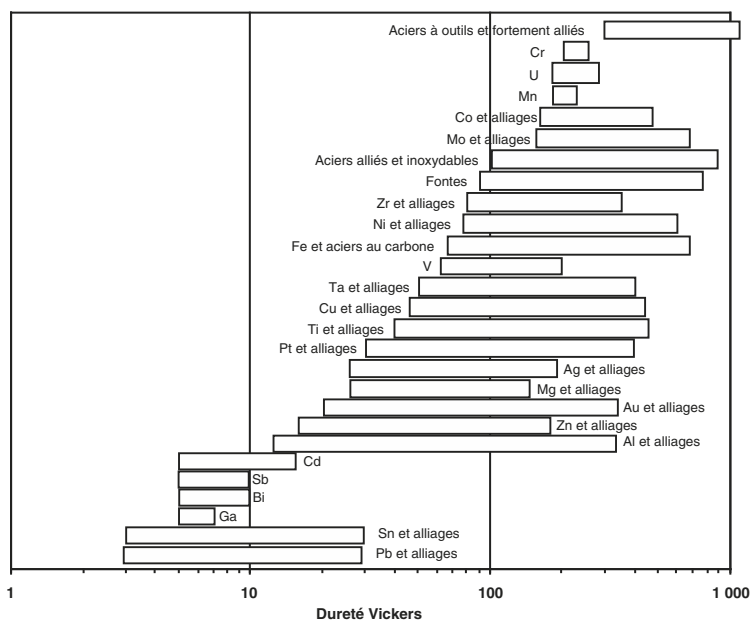


Figure 10.18 Dureté Vickers des principales familles d'alliages métalliques.

10.10.5 Indications complémentaires

- L'examen des **traces de mise en forme** sur la pièce peut permettre de distinguer entre un alliage de moulage et un alliage corroyé ou usiné.
- Une préparation métallographique permet de confirmer une classe d'alliage en vérifiant l'action, sur un échantillon poli, d'un réactif d'attaque métallographique adapté au type d'alliage présumé. L'**observation micrographique** permet en outre de préciser le caractère monphasé ou polyphasé de l'alliage.
- Dans le cas d'un **alliage d'aluminium**, on peut détecter la présence de cuivre dans l'alliage en déposant une goutte de solution de soude (eau + 15 % NaOH environ) à la surface de la pièce préalablement décapée. Après 3 à 5 minutes de réaction, éponger la goutte avec du papier-filtre sans frotter. Si une tache sombre (dépôt de cuivre pulvérulent) apparaît, l'alliage contient du cuivre. On pourra avantageusement comparer avec un témoin en aluminium pur, dont la surface conserve son aspect initial.
- Dans le cas d'un **acier**, on peut distinguer un acier ordinaire (non allié ou faiblement allié) d'un acier inoxydable (contenant au moins 10,5 % Cr) en déposant une goutte de solution de sulfate de cuivre (eau + 20 % CuSO_4 environ) à la surface de la pièce préalablement décapée. Après 1 à 2 minutes de réaction, éponger la goutte avec du papier-filtre sans frotter. Si une tache sombre (dépôt de cuivre pulvérulent) apparaît, l'acier n'est pas inoxydable. On pourra avantageusement comparer avec un témoin en acier inoxydable, dont la surface conserve son aspect initial. Ce test s'avère particulièrement utile pour distinguer les inox ferritiques ou martensitiques des aciers ordinaires, ces trois types d'aciers étant ferromagnétiques.
- Dans le cas d'un **alliage ferreux**, on pourra meuler brièvement la pièce à expertiser et observer la gerbe d'étincelles produite. Cet essai simple permet un classement approximatif rapide (tableau 10.16); il est parfois aussi utile pour vérifier l'homogénéité d'un lot.

Tableau 10.16 IDENTIFICATION SOMMAIRE DES ALLIAGES FERREUX
PAR ESSAI À LA MEULE (GERBE D'ÉTINCELLES).

Type d'alliage ferreux	Angle de la gerbe	Longueur approximative	Couleur	Étincelles
Acier doux	grand	1,6 m	jaune paille	très peu nombreuses
Acier mi-dur	grand	1,7 m	blanc	peu nombreuses
Acier dur	moyen	1,3 m	blanc	très nombreuses, en étoiles
Fonte grise	petit	0,6 m	rouge	quantité moyenne
Fonte blanche	très petit	0,5 m	rouge-jaune	peu nombreuses
Acier rapide	petit	1,4 m	rouge-jaune	peu nombreuses
Acier au manganèse	assez grand	1,2 m	blanc	très nombreuses, feu d'artifice
Acier inoxydable	moyen	1,2 m	jaune-blanc	très peu nombreuses

Chapitre 11

Matériaux organiques

11.1 GÉNÉRALITÉS

Les matériaux organiques tirent leurs propriétés de la coexistence de deux types de liaisons atomiques : les **liaisons covalentes** d'une part, fortes et rigides, qui constituent des macromolécules dont le squelette est en général une chaîne carbonée; les **liaisons faibles** (pont hydrogène, de Van der Waals...) d'autre part, à plus longue distance, flexibles et facilement rompues, qui assurent la cohésion entre chaînes macromoléculaires.

Outre les polymères et élastomères obtenus par synthèse chimique à partir des hydrocarbures ou de la biomasse, on y retrouve les protéines et les matériaux d'origine biologique (ces matériaux naturels sont en réalité pour la plupart des composites, traités au chapitre 13).

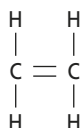
Qu'ils soient d'origine naturelle ou artificielle, tous ces matériaux sont générés par **polymérisation** (assemblage en grandes chaînes linéaires ou tridimensionnelles) de centaines ou milliers de molécules de base, les **monomères**. Ceux-ci sont des protéines biologiques dans les matériaux d'origine naturelle, ou des molécules organiques dans les polymères de synthèse.

11.1.1 Monomères

Ce sont les composés de base des polymères. Relevant de la chimie organique, ils associent par des liaisons covalentes des atomes de carbone et des

atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, plus éventuellement des atomes de chlore, de fluor, de soufre, etc. Chaque atome de carbone, tétravalent, est relié aux atomes voisins par quatre liaisons covalentes, orientés dans l'espace vers les quatre sommets d'un tétraèdre régulier (cf. figure 3.3.a).

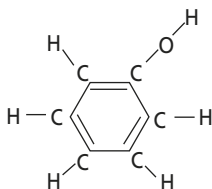
Hydrocarbures. Associations de carbone et d'hydrogène.



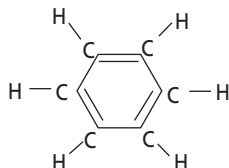
– Oléfines, hydrocarbures insaturés, à liaisons doubles, comme l'éthylène C_2H_4 :

ou hydrocarbures à liaisons triples, comme l'acétylène C_2H_2 :

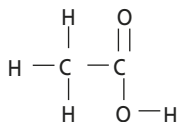
– Hydrocarbures aromatiques, à structure cyclique comme le benzène C_6H_6 :



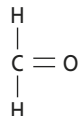
Alcools. Comportent un radical $-\text{O}-\text{H}$ lié au radical de base R, lui-même plus ou moins complexe. Par exemple, le phénol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$:



Cétones. Comportent un radical $=\text{C}=\text{O}$ lié au radical de base, comme dans le formol ou formaldéhyde CH_2O :



Acides organiques. Comportent un radical $-\text{CO}_2\text{H}$ lié au radical de base, comme dans l'acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$:



Amides et amines. Comportent des radicaux azotés.

La **fonctionnalité** d'un monomère correspond au nombre de liaisons covalentes qui peuvent se créer par rupture d'une liaison interne au monomère, pour permettre la liaison avec d'autres monomères voisins. Ainsi,

les hydrocarbures insaturés comportant une double liaison $-\text{C}=\text{C}-$ ont une fonctionnalité égale à deux, et ceux comportant une triple liaison $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ont une fonctionnalité égale à quatre (figure 11.1).

Les monomères de fonctionnalité égale à deux permettent l'obtention de chaînes linéaires; seuls les monomères de fonctionnalité supé-

rieure à deux permettent l'obtention de chaînes ramifiées ou réticulées (cf. § 3.1.4).

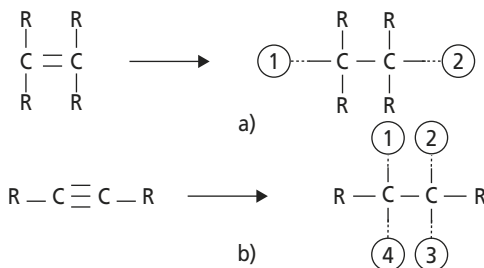


Figure 11.1

a) Ouverture d'une double liaison pour la création d'une chaîne linéaire (fonctionnalité = 2). b) Ouverture d'une triple liaison permettant la création de chaînes réticulées ou branchées (fonctionnalité égale à 4).

11.1.2 La formation des polymères

a) Polymérisation par addition ou polyaddition

La polyaddition est une polymérisation par simples liaisons successives de monomères, sans apparition de sous-produit (figure 11.2).

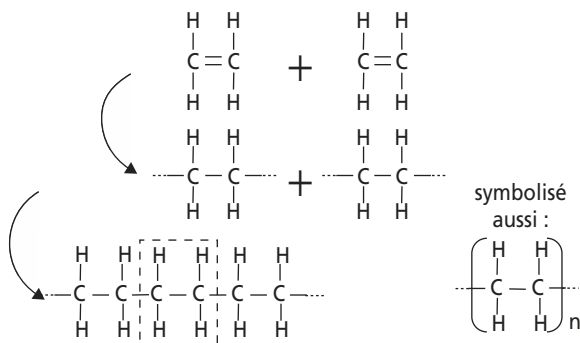


Figure 11.2 Exemple de polyaddition :

la polymérisation du polyéthylène à partir de monomères d'éthylène.

La réaction peut éventuellement s'effectuer entre des monomères de nature différente, et donner lieu à une **copolymérisation**.

b) Polymérisation par condensation ou polycondensation

La polycondensation est une réaction entre monomères qui entraîne la formation du polymère, mais également d'un sous-produit (figure 11.3).

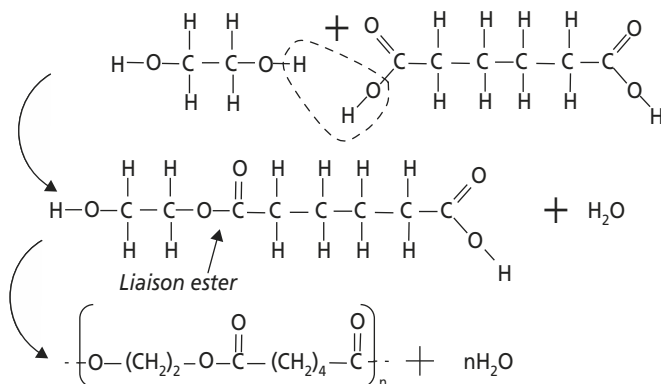


Figure 11.3 Exemple de polycondensation : la polymérisation du polyester à partir de monomères d'éthylène glycol $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ et d'acide adipique $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OOH})_2$ avec formation d'eau.

c) Degré de polymérisation

Le degré de polymérisation (DP) représente le nombre moyen de monomères dans les macromolécules d'un polymère. Il peut être calculé par le rapport de la masse moléculaire moyenne $\bar{M}$ d'une macromolécule du polymère considéré, à la masse moléculaire m du monomère correspondant :

$$DP = \bar{M}/m \quad (11.1)$$

Ce résultat ne peut être déterminé que statistiquement, car dans un polymère, il existe toute une distribution de tailles de chaînes macro-

moléculaires, fonction des conditions de polymérisation (pression, température, concentrations en monomères...). DP atteint couramment 10^2 à 10^4 . Sa valeur a une grande influence sur les propriétés du polymère considéré : un DP élevé conduit à un matériau globalement plus rigide et plus résistant mécaniquement.

11.1.3 Structure et transformations structurales des matériaux organiques

À l'état solide, la structure de la plupart des polymères est amorphe, car la grande taille, les circonvolutions et l'enchevêtrement des macromolécules rendent difficile leur diffusion et leur mise en ordre cristallin lors d'un refroidissement. Certains facteurs favorables (chaînes courtes, rectilignes, non ramifiées...) rendent cependant possible une cristallisation partielle (rarement supérieure à 80 %). Les macromolécules s'organisent en plaquettes cristallines, elles-mêmes regroupées sous forme de **sphérolites**, enrobées de la fraction amorphe du polymère ; cette structure est détectable par observation microscopique en lumière polarisée.

La cristallisation s'accompagne d'une densification sensible du matériau au passage de la température de fusion θ_f (figure 11.4). Dans le cas où le polymère demeure à l'état amorphe, le refroidissement s'accompagne d'une densification progressive assez rapide, grâce au mouvement relatif des chaînes qui facilite le raccourcissement des distances d'équilibre. Ceci est possible jusqu'à la température de transition vitreuse θ_v (parfois notée $T_g = \text{glass transition temperature}$), en dessous de laquelle les liaisons faibles sont assez intenses pour empêcher toute mobilité des chaînes : la densification se fait alors au même rythme que pour le matériau cristallin correspondant.

La figure 11.4 met en regard les conséquences très sensibles de cette évolution sur le comportement mécanique du polymère, qui passe de l'état de fluide visqueux à l'état solide, en passant éventuellement par un état pâteux dit **caoutchoutique** entre θ_f et θ_v . Comme cette transition peut se faire sur un intervalle réduit de température (de l'ordre de quelques dizaines de degrés Celsius) souvent situé au voisinage de l'ambiante, ces particularités de comportement doivent impérativement être prises en compte pour l'utilisation des polymères.

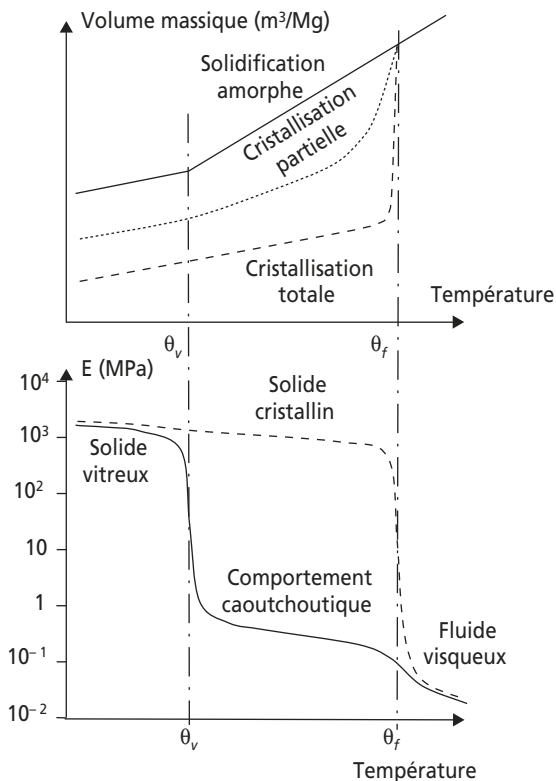


Figure 11.4 Évolutions schématisques du volume massique V_m et du module de Young E d'un polymère en fonction de la température.

L'architecture des macromolécules joue évidemment un rôle dans ces transformations : les polymères à DP élevé, à chaînes ramifiées ou à radicaux complexes à fort encombrement (comportant par exemple des cycles aromatiques) ont une température de transition vitreuse plus élevée que ceux dont les chaînes sont linéaires ou courtes. Lorsque les chaînes sont réticulées entre elles par des liaisons covalentes transversales, la densité de ces réticulations conditionne la longueur des segments

de chaînes libres de bouger : un fort taux de réticulation impose donc en permanence une structure amorphe figée, et élève donc ou fait même disparaître complètement à la fois la transition vitreuse et la fusion (figure 11.5).

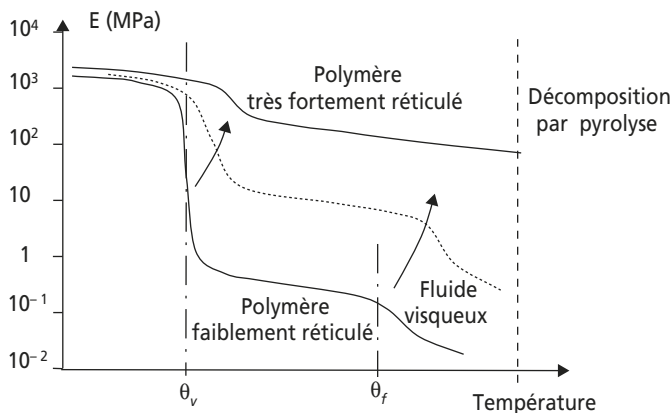


Figure 11.5 Évolution schématique du module de Young E d'un polymère en fonction de la température, pour divers taux de réticulation.

Dans la mesure où des mouvements relatifs des macromolécules sont possibles, le comportement visqueux qui en résulte a pour conséquence que des caractéristiques mécaniques comme le module de Young d'un polymère sont sensibles à la **durée** et à la **vitesse d'application de la charge** : une durée d'application plus longue conduit à une déformation plus grande, donc à un module plus faible (on précise couramment le temps d'application de la charge pour les modules des polymères : E_{10s} , E_{100s} , etc.), et abaisse la valeur apparente de θ_v sur un graphe comme celui de la figure 11.5. Un **fluage** visqueux, partiellement réversible (visco-élasticité) est couramment observé pour la plupart des polymères sous charge, même à la température ambiante. Le comportement en traction monotone au voisinage de θ_v dépend de la vitesse de déformation imposée (figure 11.6).

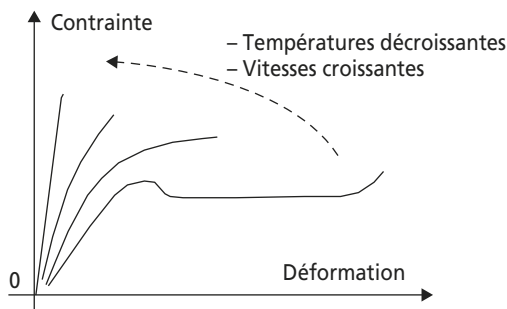


Figure 11.6 Évolution schématique du comportement en traction d'un polymère en fonction de la température ou de la vitesse de traction.

Ces différences de structure et de comportement permettent de définir trois grandes classes de matériaux organiques.

Polymères thermoplastiques. Ils sont constitués de chaînes indépendantes : la cohésion entre macromolécules est assurée uniquement par les liaisons faibles, qui se dissocient au passage de la température de transition vitreuse, permettant un mouvement relatif des chaînes et un comportement visqueux à chaud. Les thermoplastiques sont le plus souvent obtenus par polyaddition.

Polymères thermodurcissables. Leurs chaînes sont fortement réticulées par des liaisons covalentes dans les trois directions de l'espace : ces liaisons résistent à l'agitation thermique jusqu'à la température de pyrolyse ou de combustion. Ces polymères ne présentent donc ni transition vitreuse marquée, ni fusion.

Notons au passage que le qualificatif de « thermodurcissable » ne signifie pas ici que le matériau ainsi constitué durcit lorsque la température s'élève (comme tous les matériaux, son module et sa dureté diminuent légèrement); il fait plutôt référence au mode d'élaboration de ces polymères, obtenus en général par polycondensation de monomères à l'état liquide, dont la réaction de « prise » est accélérée par la température.

Élastomères. Ils sont dans une situation intermédiaire : ce sont des polymères thermodurcissables à très faible taux de réticulation. Les liaisons covalentes qui pontent les macromolécules sont peu nombreuses et très éloignées les unes des autres. Ceci laisse subsister de longues portions de chaînes libres de se déployer sous l'effet d'une contrainte appliquée, et de se replier dans leur configuration d'énergie minimale lorsque la contrainte est supprimée : c'est là l'origine du comportement « superélastique » de ces matériaux. La rigidité d'un élastomère peut donc être ajustée en jouant sur son taux de réticulation : les élastomères à faible taux de réticulation présentent une température de transition vitreuse, au-dessous de laquelle ils ont un comportement de solide vitreux relativement fragile ; les élastomères à fort taux de réticulation sont analogues à des thermodurcissables.

11.1.4 Propriétés générales des matériaux organiques

Les matériaux organiques ne comportant que des liaisons covalentes et des liaisons faibles entre atomes non-métalliques, aucun électron ne sera disponible dans la bande de conduction (cf. § 2.1), et ces matériaux sont en général intrinsèquement des **isolants électriques et thermiques**.

La cohésion entre chaînes macromoléculaires étant assurée pour l'essentiel par des **liaisons faibles**, ce sont ces dernières qui conditionnent beaucoup de propriétés des polymères : leur module d'élasticité est faible, car ces liaisons sont peu rigides ; leur température de fusion ou de décomposition thermique est basse, car ces liaisons sont peu résistantes à l'agitation thermique ; pour la même raison, leur coefficient de dilatation thermique est élevé ;

Leur structure atomique étant relativement peu compacte et leurs atomes constituants étant des éléments légers, la masse volumique des matériaux organiques est faible par rapport à celle des alliages métalliques. Mais leurs propriétés mécaniques (élasticité, plasticité, ténacité...) sont limitées, ce qui pénalise leur utilisation comme matériaux de structure.

Le tableau 11.1 donne un aperçu des températures limites d'utilisation de longue durée permettant d'éviter un fluage trop prononcé, et des températures de pyrolyse de quelques polymères. La **température de**

semi-vie est définie comme celle qui correspond à une perte de poids de 50 % au bout de 30 min. de pyrolyse.

Tableau 11.1 TEMPÉRATURES MAXIMALES D'UTILISATION, TEMPÉRATURES DE TRANSITION VITREUSES ET TEMPÉRATURES DE SEMI-VIE DE QUELQUES POLYMÈRES.

Type de polymère	PP	PE	PS	PMMA	PVC	PAN	PTFE	Poly-imides
Température maximale d'utilisation pendant 20 000 h (°C)	100	60	70	85	70	80	250	210
Température de transition vitreuse (°C)	- 30	- 100	90	120	90	100	25	200
Température de fusion (°C)	175	130	-	225	160	140	330	-
Température de ½ vie (°C)	400	470	360	330	260	390	510	> 500

Seuls les polymères amorphes sont transparents et aptes à des applications optiques (cf. § 7.3); dans les polymères partiellement cristallisés, les cristallites diffusent la lumière incidente, rendant le matériau translucide ou opaque.

Les polymères de synthèse sont la base des **matières plastiques** utilisées pour la fabrication de nombreux objets courants. Ces matières plastiques contiennent de multiples additifs susceptibles de modifier très sensiblement leurs propriétés mécaniques, optiques, thermiques ou électriques par rapport à celles du polymère de base :

- charges inertes (poudre minérale, de silice ou de talc...) destinées à diminuer le coût et augmenter la rigidité;
- plastifiants, pour diminuer la viscosité et faciliter l'injection des thermoplastiques;
- pigments;

- additifs divers : anti-UV, stabilisants thermiques, anti-oxygène, hydrofuges, ignifugeants...;
- renforts sous forme de particules, de fibres courtes ou longues, qui en font des matériaux composites (cf. § 13.2.2.a).

L'utilisation croissante des matières plastiques s'explique ainsi par leur capacité à adopter des propriétés très diverses, « sur mesure », obtenues en jouant à la fois sur leur nature, leur degré de polymérisation ou leur taux de réticulation, ainsi que sur les additifs qui y sont incorporés. De plus, leur coût relativement important justifié par leur difficulté de synthèse s'avère largement compensé par la capacité de mise en œuvre qu'elles procurent, permettant d'obtenir en une seule opération d'injection ou de moulage (cf. § 11.5) une ou plusieurs pièces de forme complexe à leur cote définitive et colorées dans la masse.

11.1.5 Désignation conventionnelle des polymères de synthèse

En dehors de leur dénomination chimique ou commerciale, les polymères et élastomères de synthèse sont désignés par les acronymes de leur nom chimique en anglais (par exemple : PVC = *Poly Vinyl Chloride*). Le tableau 11.2 donne une liste des principales de ces acronymes.

11.2 PRINCIPAUX POLYMÈRES THERMOPLASTIQUES

Les polymères thermoplastiques ont un comportement mécanique ductile ou fragile selon leurs conditions d'utilisation (figure 11.6), mais présentent l'avantage de pouvoir être mis en forme par déformation plastique ou injection au-dessus de θ_g . Ce comportement étant réversible et reproductible, ils sont réutilisables et recyclables (cf. § 9.3.4.3).

Leurs propriétés physiques sont sensibles à leur degré de polymérisation, à leur éventuel taux de cristallinité, ainsi qu'à une possible anisotropie dans l'orientation des chaînes macromoléculaires (polymères étirés ou orientés).

Tableau 11.2 ABRÉVIATIONS CONVENTIONNELLES ET EXEMPLES DE NOMS COMMERCIAUX DE QUELQUES POLYMÈRES ET ÉLASTOMÈRES COURANTS (TP = THERMOPLASTIQUES, TD = THERMODURCISSABLES, EL = ÉLASTOMÈRES).

Abréviation	Dénomination chimique (noms commerciaux™)	Type
ABS	Acrylonitrile butadiène styrène (<i>Altuchoc, Novodur, Strato...</i>)	TP
CA	Acétate de cellulose (<i>Acetophane, Cellufilm, Rhodoïd...</i>)	TP
CAB	Acétobutyrate de cellulose	TP
CR	Polychloroprène (<i>Néoprène...</i>)	
E/P	Polyéthylène/propylène	TP
EP	Époxyde (<i>Araldite, Devcon, Epikote...</i>)	TD
EPDM	Éthylène propylène terpolymère	EL
EPM	Éthylène propylène	EL
HIPS	Polystyrène choc	TP
MF	Mélatamine formaldéhyde (<i>Aminolac, Mélalit, Uralite MF...</i>)	TD
NR, IR	Caoutchouc naturel, polyisoprène (<i>Latex...</i>)	EL
PA	Polyamide (<i>Nylon, Perlon, Rilsan, Nomex...</i>)	TP
PAN	Polyacrylonitrile (<i>Courtelle, Dralon, Orlon...</i>)	TP
PB, BR	Polybutadiène	EL
PBTP	Polybutylène téréphthalate	TP
PC	Polycarbonate (<i>Makrolon, Lexan, Xantar, Durolon...</i>)	TP
PE	Polyéthylène (<i>Baylon, Natène, Polyane...</i>)	TP
PEbd	Polyéthylène basse densité	TP
PEEK	Polyéther éther cétone (<i>Victrex...</i>)	TP
PEhd	Polyéthylène haute densité	TP
PESU	Polyéther sulfone (<i>Udel, Ultrason E...</i>)	TP
PETP, PET	Polytéréphthalate d'éthylène (<i>Dacron, Lurex, Mylar, Tergal...</i>)	TP

Abréviation	Dénomination chimique (noms commerciaux™)	Type
PF	Résine formolphénolique (Bakélite, Céloron, Formica, Tufnol...)	TD
PI	Polyimide (Kapton...)	TD
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle (Altuglas, Lucite, Perspex, Plexiglas...)	TP
PMP	Polyméthyle penthène (TPX...)	TP
POM	Polyoxyméthylène, Polyacétal (Delrin, Latan, Ultraform...)	TP
PP	Polypropylène (Appryl, Hostalen, Meraklon...)	TP
PPE	Polyphénylène éther (Ashlene)	TP
PPO	Polyphénylène oxyde (Laril, Noryl...)	TP
PPSU	Polyphénylène sulfone	TP
PS	Polystyrène (Lustrex, Styron...)	TP
PSU	Polysulfone (Astrel, Udel...)	TP
PTFE	Polytétrafluoréthylène (Ertafon, Halon, Teflon...)	TP
PUR	Polyuréthane (Baydur, Lycra, Spandex...)	EL
PVC	Polychlorure de vinyle (Duraform, Lucalor, Vinidur...)	TP
PVDC	Polychlorure de vinylidène	TP
PVDF	Polyfluorure de vinylidène	TP
PVF	Polyfluorure de vinyle	TP
PVP	Polyvinylepyrrolidone	TP
SAN	Polystyrène acrylonitrile (Lustran A...)	TP
SB	Styrène butadiène	TP
SBR	Butadiène – styrène	EL
UF	Urée formaldéhyde (Aminocel, Uralite...)	TD
UP	Polyester insaturé (Cegemix, Mélamine, Vibrin...)	TD

Tableau 11.3. CARACTÉRISTIQUES

Type de polymère	Masse vol. (Mg/m ³)	Temp. de trans. vitreuse (°C)	Temp. de fusion (°C)	Condu. therm. (W/m · K)	Permit. relative
Polyoléfines					
PEbd	0,92 à 0,95	– 110 à –100	115	0,35	2,25 à 2,35
PEhd	0,95 à 0,98	– 110 à –100	130	0,52	2,3 à 2,4
PP	0,90	– 30 à –10	170	0,2	2,2 à 2,6
Polyvinyliques					
PVC	1,4	75 à 105	160	0,15	2,7 à 3,3
Polystyréniques					
PS	1,1	90	–	0,1 à 0,15	2,4 à 3,1
ABS	1,03 à 1,08	110	–	0,14 à 0,22	2,4 à 2,9
Polyacryliques					
PMMA	1,2	120	225	0,2	2,6 à 3,2
Polymères fluorés					
PTFE	2,2	125	330	0,25	2,0 à 2,1
Polyoxyméthylènes					
POM	1,41	– 50	170	0,22 à 0,35	3,6 à 4
Polyamides					
PA6-6	1,14	70	250	0,2 à 0,25	3,3 à 3,6
Polyesters saturés					
PETP	1,32 à 1,38	70	255	0,15 à 0,34	3 à 3,6
Polycarbonates					
PC	1,24	150	230	0,18 à 0,22	2,9 à 3,1
Polysulfones					
PSU	1,24	190	–	0,19 à 0,27	3,1 à 3,2
Cellulosiques					
CA	1,26	120	–	0,17 à 0,32	5 à 5,5

DE QUELQUES POLYMÈRES THERMOPLASTIQUES.

Coeff. de dilat. linéaire ($10^{-6}/K$)	Module de Young à 20 °C, 100s (GPa)	Résist. à la traction à 20 °C (MPa)	Allong. à la rupture à 20 °C (%)	Ténacité à 20 °C ($MPa \cdot m^{1/2}$)
Polyoléfines				
160 à 190	0,15 à 0,24	7 à 17	400 à 800	1 à 2
150 à 300	0,55 à 1	20 à 37	700 à 1 000	2 à 5
100 à 300	1,2 à 1,7	20 à 70	200 à 1 000	3,5
Polyvinyliques				
50 à 70	2,4 à 3	40 à 60	10 à 50	2,4
Polystyréniques				
70 à 100	3,0 à 3,3	35 à 68	4 à 5	2
70 à 95	1,8 à 2,7	30 à 60	20 à 60	3 à 4
Polyacryliques				
54 à 72	3,3	65 à 90	4 à 5	1,0 à 1,6
Polymères fluorés				
70 à 100	0,35 à 0,75	15 à 40	250 à 500	2,5 à 3
Polyoxyméthylènes				
75 à 200	3,5	70	65	2 à 4
Polyamides				
80 à 95	2 à 3,5	60 à 110	60	0,5
Polyesters saturés				
50 à 80	2,0 à 3,5	50 à 80	65 à 300	1,2 à 2
Polycarbonates				
60 à 75	2,3 à 2,8	55 à 75	90 à 130	2,6 à 3,2
Polysulfones				
56 à 58	2,4 à 2,7	65 à 100	25 à 80	1,4 à 1,9
Cellulosiques				
80 à 170	1 à 2,9	25 à 50	3 à 70	1,2 à 2

11.3 PRINCIPAUX POLYMÈRES THERMODURCISSABLES

Les polymères thermodurcissables sont constitués d'une seule macromolécule tridimensionnelle géante, réticulée dans les trois directions de l'espace à l'échelle de la pièce qu'ils forment. Ils sont le plus souvent obtenus par réaction irréversible entre deux composants liquides (« résine » et « durcisseur »), réaction accélérée par chauffage. Ils sont fréquemment utilisés comme matrice de matériaux composites renforcés par des fibres (cf. chapitre 13).

Leur comportement mécanique est peu ductile, et leur taux de réticulation conditionne leur rigidité : lorsque ce taux est faible, leur comportement devient caoutchoutique et ils s'apparentent aux élastomères.

11.4 PRINCIPAUX ÉLASTOMÈRES

Les élastomères ont des propriétés mécaniques et physiques extrêmement variables en fonction de leur taux de réticulation, c'est-à-dire de la densité de liaisons transversales qui réticulent les chaînes principales (figure 11.7).

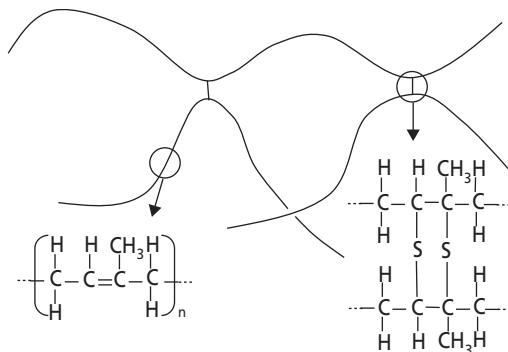


Figure 11.7 Exemple de réticulation des macromolécules d'un élastomère : vulcanisation du polyisoprène (caoutchouc naturel) par des atomes de soufre.

Leur déformation élastique de grande amplitude étant non linéaire, elle ne peut donner lieu qu'à la définition d'un module de Young tangent à l'origine. De plus, le retour élastique donne lieu à une hystérésis mécanique (dissipation d'énergie mécanique sous forme thermique) en raison de la friction des portions libres des macromolécules lors de leur mouvement relatif (figure 11.8). Ce phénomène se manifeste dans tous les polymères au-dessus de leur température de transition vitreuse, mais il est particulièrement prononcé pour les élastomères, en raison de leur forte amplitude de déformation. Cette particularité les fait utiliser pour la fabrication d'organes d'amortisseurs destinés à absorber les vibrations.

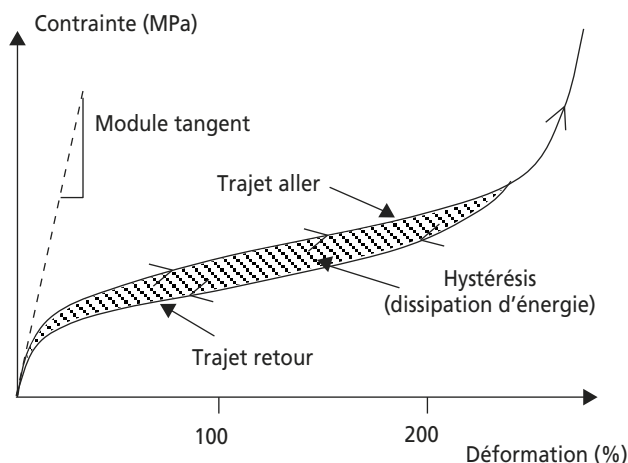


Figure 11.8 Allure schématique de la courbe de traction d'un élastomère.

Tableau 11.4 CARACTÉRISTIQUES

Type de polymère	Masse vol. (Mg/m ³)	Temp. maximale d'utilisa- tion (°C)	Condu. therm. (W/m · K)	Permit. relative
Phénoplastes				
Résine formolphénolique (PF)	1,2 à 1,3	80	0,16 à 0,36	7 à 9
Aminoplastes				
Urée formaldéhyde (UF)	1,4 à 1,5	80	0,08 à 0,4	6,7 à 6,9
Mélatamine formaldéhyde (MF)	1,5 à 2	110 à 140	0,17 à 0,55	5,2 à 7,9
Polyesters insaturés				
Polyester rigide (UP)	1,28 à 1,35	75 à 200	0,2 à 0,7	4,0 à 4,1
Polyester souple (UP)	1 à 1,2	120 à 125	0,15 à 0,2	5,5 à 5,6
Polyépoxydes				
Résine époxyde (EP)	1,17 à 1,33	125 à 170	0,18 à 0,22	3,3 à 3,6
Polyimides				
Polyimide (PI)	1,33 à 1,43	250	0,19 à 0,42	3,4 à 3,7
Silicones				
Silicone rigide (SIL)	1,4 à 1,9	240 à 270	0,15 à 0,3	2,8 à 4

Tableau 11.5 CARACTÉRISTIQUES

Type d'élastomère	Masse vol. (Mg/m ³)	Temp. de trans. vitreuse (°C)	Temp. maxi d'utilisation (°C)	Condu. therm. (W/m · K)
Acrylonitrile butadiène	0,98 à 1	- 20 à - 15	20	0,135 à 0,145
Éthylène propylène	0,86 à 0,87	- 75 à - 50	170 à 180	0,14 à 0,17
Butadiène	0,91 à 0,94	- 190 à - 60	70 à 120	0,08 à 0,1
Butadiène styrène	0,94 à 0,95	- 60 à - 55	110 à 120	0,14 à 0,15
Polyisoprène	0,93 à 0,94	- 80 à - 75	100 à 120	0,08 à 0,14
Polychloroprène, néoprène	1,23 à 1,25	- 50 à - 45	100 à 110	0,1 à 0,12
Polyuréthane	1,02 à 1,25	- 70 à - 20	70 à 90	0,28 à 0,3
Silicone souple	1,4 à 2,3	- 120 à - 70	230 à 270	0,2 à 2,5

DE QUELQUES POLYMÈRES THERMODURCISSABLES.

Coeff. de dilat. linéaire ($10^{-6}/K$)	Module de Young à 20 °C, 100s (GPa)	Résist. à la traction à 20 °C (MPa)	Allong. à la rupture à 20 °C (%)	Ténacité à 20 °C ($MPa \cdot m^{1/2}$)
Phénoplastes				
30 à 44	3 à 9	35 à 60	1,5 à 2	0,8 à 1,3
Aminoplastes				
39 à 65	7 à 10	40 à 90	0,5 à 1	1,5 à 2
40 à 60	6 à 10	40 à 60	0,6 à 1	0,3 à 0,5
Polyesters insaturés				
100 à 180	2 à 4,5	30 à 70	1 à 2	0,5 à 1
115 à 125	0,1 à 0,8	5 à 20	20 à 200	0,7 à 1,1
Polyépoxydes				
35 à 60	2,5 à 4	25 à 80	3 à 10	0,7 à 1,4
Polyimides				
32 à 65	2,5 à 4,8	70 à 100	3 à 8	1,5 à 2,5
Silicones				
55 à 70	3 à 8	25 à 45	1 à 3	0,6 à 1,3

DE QUELQUES ÉLASTOMÈRES.

Permit. relative	Coeff. de dilat. linéaire ($10^{-6}/K$)	Module de Young tangent à 20 °C, (MPa)	Résist. à la traction à 20 °C (MPa)	Allong. à la rupture à 20 °C (%)	Ténacité à 20 °C ($MPa \cdot m^{1/2}$)
12 à 14	690 à 710	3 à 4	7 à 25	400 à 600	0,1 à 0,3
2,2 à 3	550 à 590	0,7 à 21	3,4 à 24	100 à 700	0,1 à 0,3
3 à 4	130 à 150	1 à 2,2	5 à 21	500 à 550	0,07 à 0,1
2,5 à 3	660 à 675	2 à 10	12 à 21	450 à 500	0,1 à 0,3
2,5 à 3	150 à 450	1,7 à 2	23 à 24	500 à 550	0,07 à 0,1
6,7 à 8	605 à 625	0,7 à 2	3,4 à 24	100 à 800	0,1 à 0,3
3,5 à 9,5	150 à 165	2 à 30	25 à 50	380 à 700	0,2 à 0,4
2,9 à 4	250 à 300	3 à 50	5 à 20	300 à 500	0,05 à 0,5

11.5 MÉTHODES DE MISE EN ŒUVRE DES MATÉRIAUX ORGANIQUES

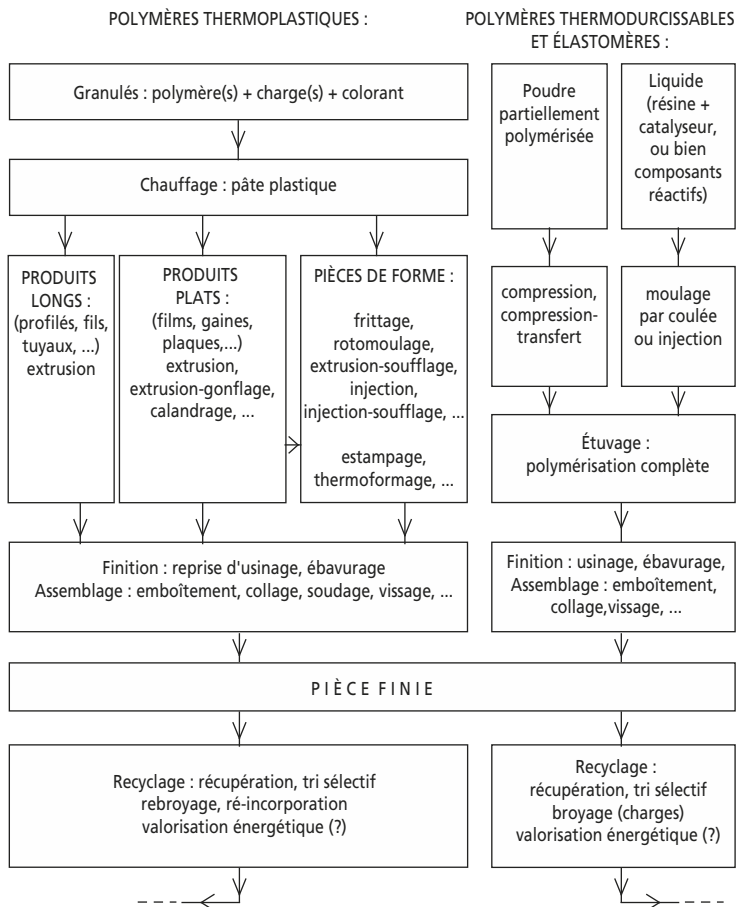


Figure 11.9 Principaux procédés de transformation des polymères thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères.

11.6 GUIDE D'IDENTIFICATION DES POLYMÈRES

À défaut de moyens d'analyse chimique, un certain nombre de tests simples permettent de déterminer approximativement la nature du polymère dont est constituée une pièce en matière plastique.

Soulignons cependant que cette détermination est rendue aléatoire par la présence des nombreux additifs incorporés aux matières plastiques pour leur mise en œuvre (cf. 11.1.4), qui peuvent fausser les résultats des tests ci-dessous.

11.6.1 Aspect

Un polymère transparent est à coup sûr amorphe, mais un polymère opaque peut être chargé ou pigmenté, donc pas forcément cristallin.

Les échantillons minces sont souvent translucides en raison uniquement de leur faible épaisseur.

11.6.2 Chauffage et pyrolyse

À la chaleur (mais à l'abri de toute flamme), les thermoplastiques se ramollissent et passent par un état plus ou moins fluide avant de se décomposer en dégageant des fumées de pyrolyse. Les thermodurcissables et les élastomères ne présentent pas cette phase de ramollissement avant pyrolyse.

Le ramollissement éventuel peut être facilement testé en chauffant progressivement un échantillon dans un tube à essai. En prolongeant le chauffage jusqu'à la pyrolyse, on pourra observer les fumées de décomposition, noter leur odeur caractéristique et estimer leur pH à l'aide d'un papier indicateur coloré.

11.6.3 Combustion

On pourra tenter d'allumer un échantillon du polymère à identifier dans la flamme d'un bec Bunsen ou d'un simple briquet. Tous les polymères

dont l'IOL est supérieur à 21 % (cf. 8.2.2) s'éteindront spontanément dès leur retrait de la flamme (polymères dits « autoextinguibles »).

La couleur de la flamme, l'odeur, la couleur et l'abondance des fumées de combustion, les gouttes ou crépitements éventuels, l'aspect de la zone brûlée sont autant d'indices exploitables pour identifier le polymère.

11.6.4 Masse volumique

Elle est fréquemment faussée par les charges contenues dans la matière plastique. On pourra cependant vérifier facilement si l'échantillon flotte ou coule dans l'eau.

11.6.5 Indications complémentaires

- a) Micro-fissuration : certains polymères – notamment les polystyrènes – blanchissent lorsqu'on les déforme plastiquement. Ce phénomène, appelé *crazing*, est dû à l'apparition de multiples micro-fissures qui diffusent la lumière incidente au sein du matériau.
- b) Essai Beilstein : il permet de déceler la présence de chlore dans le polymère. Un fil de cuivre bien décapé est porté à l'incandescence dans une flamme; on le frotte légèrement sur l'échantillon à identifier, puis on le replace dans la flamme; celle-ci prend alors une coloration verte si le polymère contient du chlore.
- c) Tenue aux solvants : bien que généralement insensibles aux acides ou aux bases, certains polymères sont solubles ou présentent un gonflement visible dans des solvants organiques spécifiques.

Le tableau 11.6 récapitule les résultats des tests ci-dessus pour quelques polymères courants sans charges ni additifs.

Tableau 11.6 RÉSULTATS DE TESTS D'IDENTIFICATION POUR QUELQUES POLYMÈRES COURANTS.**Légende :****Aspect :** Tp = transparent, TI = translucide, Op = opaque**Chauffage :** F (TP) = se ramollit et fond (Th.-plast.); D = se décompose sans se ramollir (TD = Thermo-durcissable, EL = élastomère)**pH des fumées de pyrolyse :** Ac = acide; Ba = basique; Ne = neutre**Flottabilité :** < 1 = flotte dans l'eau; > 1 = coule dans l'eau**Inflammabilité; aspect et couleur de la flamme :** J = jaune; B = bleue;  = auto-extinguible**Fumées de combustion :** B = blanche; N = noire

Aspect (à l'état pur)	Chauffage (à l'abri de la flamme)	pH des fumées de pyrolyse	Flottabilité, Masse volumique	Inflammabilité : aspect et couleur de la flamme	Fumées de combustion	Odeur de combustion ou de pyrolyse	Solubilité	Divers	Polymère probable
TI / Op	F (TP)	Ba	> 1	J	N, abondante	Gaz, fleur de souci	Acétone		ABS
Tp	F (TP)	Ac	> 1	Jaune-vert, étincelles	N	Piquante (vinaigre)			CA
Tp	F (TP)	Ac	> 1	J	N	Beurre rance	Acétone	Gouttes enflammées	CAB
Tp	F (TP)	Ne	> 1	J	N	Florale (lys)	Chlorure de méthylène	Brûlure charbonneuse boursouflée	PC
Tp	F (TP)	Ne	> 1	J	N, abondante	Florale, gaz	Acétone, Chlorure de Méthylène	Crazing	PS
Tp	F (TP)	Ba	> 1	J brillante	N, abondante	Gaz, irritante	Acétone, Chlorure de Méthylène		SAN
Op	F (TP)	Ne	> 1	J brillante	N, abondante	Paraffine + caoutchouc	Acétone, Chlorure de Méthylène	Crazing	SB

Aspect (à l'état pur)	Chauffage (à l'abri de la flamme)	pH des fumées de pyrolyse	Flottabilité, Masse volumique	Inflammabilité : aspect et couleur de la flamme	Fumées de combustion	Odeur de combustion ou de pyrolyse	Solubilité	Divers	Polymère probable
TI/Op	F (TP)	Ba	> 1	J brillante Difficile à enflammer	N	Phénol, légère	Chlorure de méthylène		PPO
TI/Op	F (TP)	Ac	> 1	J Difficile à enflammer	N, abondante	Œuf pourri	Chlorure de méthylène		PSU
Tp	F (TP)	Ne/Ac	> 1	J, brillante Combustion difficile	N	Douceâtre		Gouttes, crépitements	PETP, PET
Tp	F (TP)	Ac	> 1	J, brillante Combustion difficile	N	Douceâtre		Gouttes, crépitements	PBTP
Tp/TI	F (TP)	Ba	> 1	J, base B Combustion difficile	B, faible	Corne brûlée		Gouttes	PA
Tp	F (TP)	Ne	> 1	J, brillante, base B	Aucune	Pomme, piquante	Acétone	Gouttes, crépitements	PMMA
TI/Op	F (TP)	Ne/Ac	> 1	B presque incolore	Aucune	Formol		Brûlure transparente	POM
TI/Op	F (TP)	Ac	> 1	B, bords verts	Aucune	Piquante		Combustion dangereuse Dégagement de fluor	PTFE
Tr	F (TP)	Ac	> 1	J	N	Très piquante	Acétone	Crazing Essai Beilstein positif	PVC
TI	F (TP)	Ne	< 1	J, base B	B, faible	Bougie		Gouttes enflammées	PE bd, PE hd

Aspect (à l'état pur)	Chauffage (à l'abri de la flamme)	pH des fumées de pyrolyse	Flottabilité, Masse volumique	Inflammabilité : aspect et couleur de la flamme	Fumées de combustion	Odeur de combustion ou de pyrolyse	Solubilité	Divers	Polymère probable
TI	F (TP)	Ne	< 1	J base B	B, faible	Bougie, paraffine		Gouttes enflammées	PP
Tp	D (TD)	Ac/ Ne/Ba	> 1	J, base B Difficile à enflammer	N	Corne brûlée, phénol			EP
Op	D (TD)	Ba	> 1	J Difficile à enflammer		Urine, ammoniac, poisson pourri			MF
Op	D (TD)	Ne/Ba	> 1	J Difficile à enflammer	N, abondante	Phénol, ammoniac	Acétone		PF
Tp/TI	D (TD)	Ba	> 1			Phénol		Incandescence au chauffage	PI
Op	D (TD)	Ba	> 1	J Difficile à enflammer		Urine, ammoniac, poisson pourri		Craquements au chauffage	UF
Tp	D (TD)	Ne/Ac	> 1	J	N	Fleur de souci		Craquements au chauffage	UP
TI/Op	D (EL)	Ba	> 1	J Difficile à enflammer	N	Piquante, désagréable			PUR
TI/Op	D (EL)	Ne	> 1	J	N, abondante	Caoutchouc brûlé	Acétone, Chlorure de Méthylène		SBR
TI	D (EL)		< 1	J	N	Caoutchouc brûlé	Acétone		NR, IR

Chapitre 12

Matériaux minéraux

12.1 GÉNÉRALITÉS

La cohésion des matériaux minéraux est assurée par des liaisons fortes, ioniques ou covalentes, comportant dans certains cas un caractère métallique. La **nature des liaisons** conditionne en grande partie les propriétés de ces matériaux (cf. § 2.3.3), de même que leurs **conditions d'élaboration**.

Les différentes sous-classes des matériaux minéraux comprennent les verres minéraux, les céramiques techniques, ioniques ou covalentes, les carbones et graphites, les céramiques traditionnelles, les ciments et plâtres.

En dehors de leur dénomination chimique ou commerciale, il n'existe pas de système normalisé de désignation des matériaux minéraux.

12.1.1 Propriétés générales

Les matériaux minéraux sont constitués de composés d'éléments non métalliques avec d'autres éléments non métalliques ou métalliques : fréquemment des oxydes, mais aussi des carbures, nitrures, borures ou des composés plus complexes. Ceci explique qu'on y trouve des liaisons allant d'un caractère purement covalent (C_{diamant} , Si, Ge, GaAs...) à un caractère purement ionique (NaCl, MgO, Al_2O_3 ...), en passant par un caractère mixte (SiO_2 ...).

Bien qu'on y rencontre des matériaux supraconducteurs (cf. § 7.1.1), l'absence d'électrons libres fait de la plupart des minéraux de mauvais

conducteurs de l'électricité et de la chaleur. Ils sont fréquemment utilisés comme isolants thermiques ou électriques.

Les liaisons étant particulièrement stables et fortes, les minéraux ont souvent des températures de fusion élevées et une grande inertie chimique, d'où leurs applications dans les matériaux réfractaires. Pour les mêmes raisons, leur module de Young est en général élevé.

Le caractère localisé des liaisons rend les dislocations des cristaux minéraux très difficiles à déplacer par glissement : les minéraux ont donc un comportement dur et fragile, sans aucune capacité de déformation plastique, sauf au voisinage immédiat de leur température de fusion. On en tire parti en les utilisant comme abrasifs, comme outils de coupe ou dans des pièces devant résister à l'usure.

12.1.2 Méthodes de mise en œuvre des matériaux minéraux

À l'exception des verres qui sont élaborés et mis en forme par fusion (figure 12.1), le procédé le plus général pour l'obtention de pièces massives en céramiques est le **frittage** (utilisé également pour des poudres métalliques). Il s'agit du soudage progressif de grains de poudres sous l'effet conjoint de la pression de contact et de la température (figure 12.2) :

- Agglomérés à l'aide d'un liant (polymère visqueux), les grains de poudre sont compactés dans une pré-forme.
- Ce comprimé est porté à haute température (au moins $0,6 T_F$). Le liant est éliminé par pyrolyse et/ou évaporation. La minimisation des énergies de surface et d'interface provoque par diffusion volumique et superficielle l'apparition de « cols » entre les particules.
- La porosité est d'abord interconnectée et ouverte. Lorsque le maintien est prolongé, les cavités résiduelles s'isolent et se réduisent de plus en plus par diffusion de lacunes vers l'extérieur de la pièce, principalement le long des joints de grains et secondairement à travers la masse du solide.
- Des **porosités résiduelles** subsistent fréquemment dans les matériaux frittés. Elles sont caractérisées par leur **taille** et leur **fraction volumique**. Une porosité résiduelle ouverte permet d'obtenir des maté-

riaux poreux perméables (filtres métalliques, verres poreux...); une porosité fermée permet d'obtenir des matériaux de masse volumique apparente plus faible que le matériau massif correspondant.

- Un recuit de quelques heures permet d'obtenir une densification complète avec des poudres métalliques, au-delà de 95 % avec des poudres céramiques. Elle est d'autant plus rapide que la température est élevée.

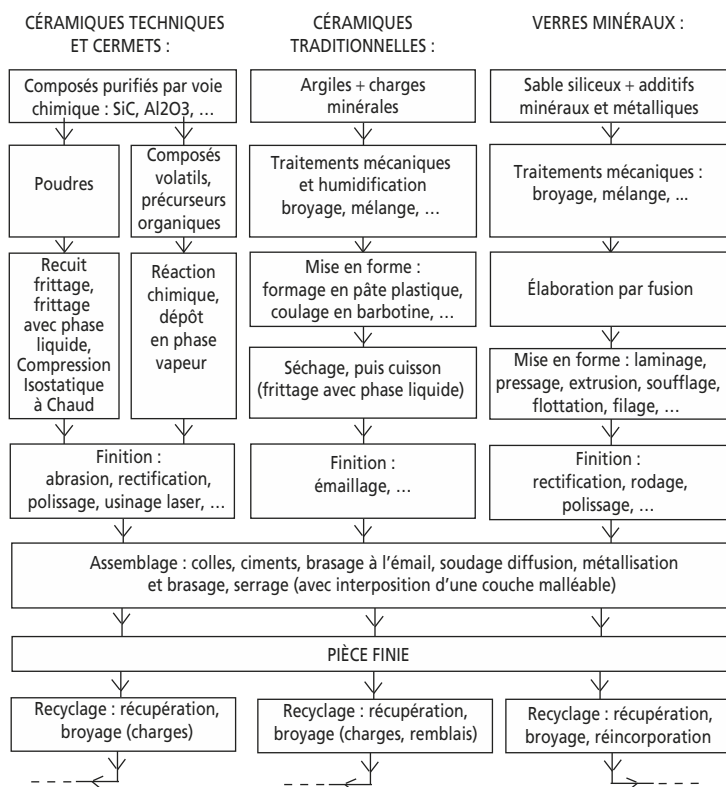


Figure 12.1 Principaux procédés de mise en œuvre des matériaux céramiques et des verres minéraux.

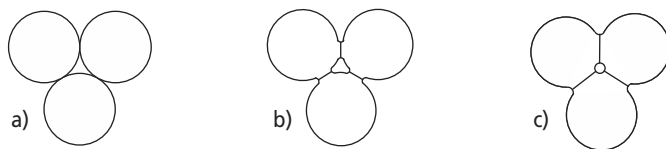


Figure 12.2 Succession schématique des différentes étapes du frittage de grains de poudre :
a) compression initiale; b) apparition de cols soudés entre grains; c) fermeture et élimination des porosités résiduelles.

- L'application d'une compression uniaxiale (frittage sous charge) ou triaxiale (*Hot Isostatic Pressing* – HIP – ou Compression Isostatique à Chaud – CIC) pendant le recuit accélère le frittage.
- L'addition de petites quantités ($< 1\%$) d'un constituant minoritaire peut faire apparaître une phase liquide aux joints de grains, qui favorise le frittage grâce à une diffusion plus rapide dans le liquide (frittage avec phase liquide). Au refroidissement, dans les poudres minérales, une phase amorphe se forme alors aux joints des grains. En pratique, la teneur en impuretés de la poudre commande l'épaisseur de cette interphase.
- On constate cependant que le frittage d'un matériau de haute pureté est fréquemment plus facile que le frittage réactionnel d'un mélange qui fait apparaître une nouvelle phase solide.
- Le processus de frittage s'accompagne d'un **taux de réduction volumique** très important (plusieurs dizaines de % par rapport au volume du comprimé initial).

12.1.3 Propriétés mécaniques des matériaux minéraux

a) Caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux minéraux

Le comportement intrinsèquement fragile des minéraux est amplifié par la présence de microfissures ou des porosités résiduelles dues à l'élaboration par frittage. Leur **ténacité** est **faible**, de l'ordre de $K_{IC(\text{minéral})} \approx K_{IC(\text{métal})} / 50$ (cf. tableau 6.3).

La taille des défauts (pores, décohésions de joints de grains...) étant très liée à la **taille des grains**, celle-ci est un paramètre fondamental de la tenue mécanique d'une céramique, avec le **taux de porosité résiduel** P .

La fragilité rend le plus souvent impossible la mesure directe des caractéristiques mécaniques en traction ($R_e \cong R_m$, $A \% \cong 0$). Les essais mécaniques le plus souvent pratiqués sont (cf. § 6.3.3) :

- l'essai de compression : la rupture provenant dans ce cas de la propagation stable de multiples fissures, la contrainte limite R_{mc} qui en découle est très supérieure à la limite de rupture en traction R_{mt} (quand celle-ci est mesurable) :

$$R_{mc} \approx 15 \cdot R_{mt} \quad (12.1)$$

- l'essai de flexion 3-points : la contrainte appliquée varie linéairement dans une section de l'échantillon depuis la compression pure jusqu'à la traction pure. La région qui subit la contrainte de traction maximale étant uniquement la zone la plus étirée, la valeur de contrainte limite qui s'en déduit, appelée **module de rupture** σ_R , est nettement supérieure à la limite de rupture en traction R_{mt} :

$$\sigma_R \approx 1,7 \cdot R_{mt} \quad (12.2)$$

L'interprétation de ces résultats, extrêmement dispersés (car conditionnés par la taille et la position du plus grand défaut présent dans le volume testé), relève de méthodes statistiques.

b) Statistique de Weibull de la rupture fragile

Probabilité de rupture $P_r(\sigma)$ et probabilité de survie $P_s(\sigma)$. Ce sont les fractions, comprises entre 0 et 1, d'un nombre total d'échantillons identiques qui respectivement se rompent ou survivent à une contrainte donnée σ . Elles sont reliées par :

$$P_r(\sigma) = 1 - P_s(\sigma) \quad (12.3)$$

Distribution de Weibull. Elle décrit la probabilité de survie $P_s(\sigma, V_0)$ de pièces de volume identique V_0 sous la forme :

$$P_s(\sigma, V_0) = \exp \{ - (\sigma/\sigma_0)^m \} \quad (12.4)$$

où σ_0 et m sont des constantes. σ_0 est la valeur de contrainte pour laquelle $P_s(\sigma, V_0) = 1/e = 0,37$. m est appelé module de Weibull ; il est d'autant

plus faible que la dispersion des valeurs de contrainte de rupture est grande : m peut être de l'ordre de 5 pour des céramiques traditionnelles, de 10 pour des céramiques techniques et des verres et de 100 pour un alliage métallique normalisé.

Influence du volume. Une pièce de volume important présente statistiquement plus de risque de contenir un défaut de grande taille. Cette influence se traduit dans la loi de Weibull sous la forme :

$$P_s(\sigma, V) = \exp \{ - (V/V_0) \cdot (\sigma/\sigma_0)^m \} \quad (12.5)$$

c) Effets de la durée de la sollicitation

Les minéraux soumis à des températures élevées par rapport à leur température absolue de fusion fluent par montée des dislocations selon des lois analogues à celles des autres matériaux (cf. § 6.3.4.b). Cependant, même à basse température, le maintien d'une charge appliquée fait chuter la résistance mécanique d'un matériau minéral, par croissance lente des fissures sous contraintes (en particulier en présence d'eau, par hydratation superficielle des fissures dans les minéraux à base d'oxydes). Ce phénomène est parfois appelé **fatigue statique**. La contrainte limite σ supportable pendant un temps t peut se déduire de la contrainte limite σ_0 mesurée pendant un essai de durée t_0 , par la relation :

$$(\sigma/\sigma_0)^n = t_0/t \quad (12.6)$$

où n est appelé exposant de sensibilité au temps. Il est de l'ordre de 10 à 20 pour la plupart des verres et des oxydes dans les conditions habituelles, et peut atteindre 100 pour les carbures ou nitrures.

d) Effets de la taille des grains

Dans une céramique frittée, la taille des plus grands défauts présents (porosités, microfissures...) est de l'ordre de grandeur de la taille des grains. Les considérations classiques de mécanique de la rupture (cf. § 6.4) justifient alors la constatation empirique que la contrainte limite $\sigma_{\max}$ acceptable par une céramique de ténacité K_{IC} est donnée approximativement par :

$$\sigma_{\max} = K_{IC} / \sqrt{d_{\max}} \quad (12.7)$$

où $d_{\max}$ est la taille des **plus gros grains** présents. Cette taille risque d'augmenter par recristallisation secondaire pour des matériaux très purs subissant des températures et des durées de maintien très élevées. Une très faible teneur en impuretés judicieusement choisies (par ex. : 700 ppm de MgO dans Al_2O_3) permet d'empêcher la migration des joints et d'éviter tout grossissement anormal.

e) Effets du taux de porosité

La fraction volumique de porosités résiduelles P d'un matériau minéral réduit naturellement sa masse volumique apparente ρ par rapport à celle ρ_0 du même matériau à l'état massif :

$$\rho = \rho_0 (1 - P) \quad (12.8)$$

Les propriétés mécaniques, très dépendantes des détails microstructuraux, évoluent de manière moins évidente avec P ; des relations empiriques permettent de décrire approximativement l'évolution du module de Young E (relation de McKenzie) :

$$E = E_0 (1 - 1,9 P + 0,9 P^2) \quad (12.9)$$

ou de la résistance à la traction :

$$R_{mt} = R_{mt0} \cdot e^{-nP} \quad (12.10)$$

avec $4 \leq n \leq 7$ pour la majorité des céramiques.

12.2 VERRES MINÉRAUX

Les **verres minéraux** sont élaborés par fusion, et ont une structure solide amorphe.

Le composé de base de la plupart des verres minéraux est la **silice** SiO_2 . L'élément structural de base de la silice est un tétraèdre formé de 4 anions O^{2-} avec un cation Si^{4+} en son centre. Dans les diverses formes de la silice cristallisée (quartz, cristobalite...), ces tétraèdres s'organisent selon divers réseaux périodiques, de manière à ce que chaque sommet soit commun à deux tétraèdres pour assurer la neutralité électrique de l'ensemble.

Dans les conditions normales de refroidissement, la silice ne cristallise pas, mais se solidifie sous forme d'un réseau amorphe d'unités structurales tétraédriques.

Outre la silice, les verres minéraux comportent des additions d'autres oxydes (B_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 , PbO , Fe_2O_3 , ...) qui permettent de modifier considérablement leurs caractéristiques, comme la température de fusion, le coefficient de dilatation thermique ou les propriétés optiques.

La solidification d'un verre s'accompagne d'une variation progressive de viscosité η (cf. § 1.2), qui permet de définir différentes températures caractéristiques de l'état du verre et de son aptitude à la mise en œuvre (figure 12.3) :

- La **température de fusion** du verre, définie pour $\eta = 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, correspond à la température au-dessus de laquelle il peut être considéré comme liquide et affiné par voie chimique (sa viscosité est alors néanmoins de 2 ordres de grandeur supérieure à celle de liquides comme l'eau ou les métaux liquides).
- À la **température de mise en forme**, pour $\eta = 10^3$ à $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, le verre peut être moulé, étiré, soufflé, etc. (cf. figure 12.1).
- La **température de ramollissement** ($\eta = 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) est la température d'affaissement du verre sous son propre poids.
- À la **température de recuit** ($\eta = 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$), les contraintes résiduelles préexistantes dans une pièce de verre sont éliminées.
- La **température de transition vitreuse** θ_v , correspond au point d'inflexion de la courbe de variation de viscosité, et marque également une rupture de pente sur la courbe de variation du volume massique avec la température (cf. § 11.1.4).
- La **température de tension** ($\eta = 10^{13} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) est la température à partir de laquelle une pièce de verre peut être refroidie rapidement sans risque que des contraintes résiduelles d'origine thermo-mécanique ne s'y développent.

Vitrocéramiques. L'introduction dans le verre de certains oxydes (TiO_2 , ZrO_2 ...) favorise l'apparition et la croissance d'une fraction de phase cristalline. Les vitrocéramiques possèdent un plus faible coefficient de dilatation thermique que les verres et une meilleure ténacité (la propagation des fissures est gênée par les îlots cristallins). Il en résulte de meilleures propriétés mécaniques et une bonne résistance aux chocs thermiques.

Tableau 12.1 CARACTÉRISTIQUES DE QUELQUES VERRES MINÉRAUX.

Type de verre	Silice pure vitreuse	Verre sodocalcique	Verre borosilicate (pyrex)	Verre au plomb (cristal)	Vitro-céramique
Masse vol. (Mg/m ³)	2,20	2,47	2,2	4,28	2,6
Coefficient de dilatation linéaire (10 ⁻⁶ /K)	0,5	8,7	3,3	9,1	5,7
Indice de réfraction	1,45	1,51	1,47	1,97	–
Température de mise en forme (°C)	> 1 600	1 070	1 245	820	> 1 250
Température de ramollissement (°C)	1 600	735	820	580	1 250
Permittivité relative	3,8	7	4,6	9,5	5,6
Facteur de perte	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Résistivité à 20 °C ($\Omega \cdot m$)	$6,3 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^8$	$6,3 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{10}$
Module de Young (GPa)	69 à 74	69 à 74	60 à 64	55 à 58	30 à 120
Résistance à la compression (MPa)	1 000 à 2 000	600 à 1 000	750 à 900	600 à 900	100 à 1 800
Module de rupture (MPa)	80 à 100	40 à 60	58 à 70	40 à 60	15 à 230
Ténacité (MPa · m ^{1/2})	0,5 à 0,8	0,6 à 0,85	0,5 à 0,9	0,4 à 1	0,8 à 1,7

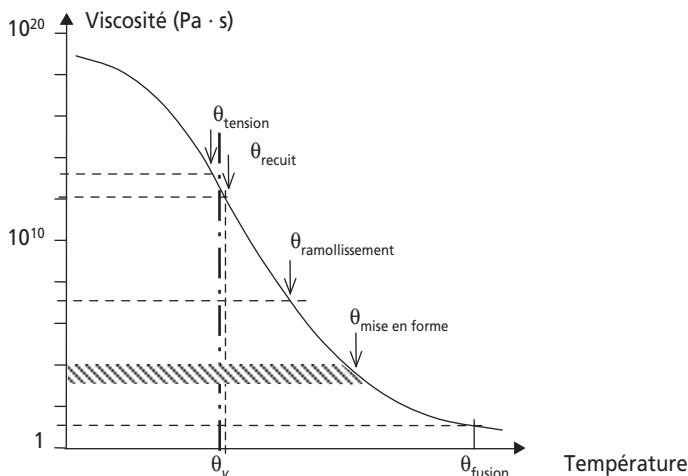


Figure 12.3 Variation de la viscosité d'un verre minéral avec la température.

12.3 CÉRAMIQUES TRADITIONNELLES

D'origine très ancienne, leurs composants sont essentiellement de multiples oxydes et hydroxydes naturels :

- L'**argile** (alumino-silicate hydraté $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) est le constituant de base sous forme de micro-cristaux en feuillets accolés par interposition de films d'eau. Elle apporte l'aptitude au formage en pâte plastique à saturation d'eau, et perd cette eau au séchage et à la cuisson.
- La **silice**, sous forme de petites particules de quartz cristallin, stables pendant la cuisson, limite le retrait de frittage.
- Les **feldspaths** ou fondants, donnent à la cuisson une phase vitreuse à bas point de fusion, qui cimente les particules de quartz et d'argile et diminue la porosité de frittage.

Leur structure est donc complexe, comprenant plusieurs phases cristallines et vitreuses en proportions variables selon la composition et la

Tableau 12.2 CARACTÉRISTIQUES DE QUELQUES CÉRAMIQUES TRADITIONNELLES.

Type de céramique	Terres cuites	Faïences	Grès	Porcelaines
Masse volumique (Mg/m ³)	2,1 à 2,4	2,1 à 2,4	2,1 à 2,5	2,3 à 2,5
Taux de porosité (%)	15 à 30	10 à 15	0,5 à 3	0 à 2
Température de cuisson (°C)	950 à 1 050	950 à 1 200	1 100 à 1 300	1 100 à 1 400
Température de fusion ou de ramollissement (°C)	950 à 1 230			1 400
Conduct. therm. (W/m · K)	0,6 à 1,4			1 à 3
Coefficient de dilatation linéaire (10 ⁻⁶ /K)	5 à 8	5,4 à 8,8	5 à 8	3 à 5
Module de Young (GPa)	50 à 80			70
Résistance à la compr. (MPa)	240 à 600			350
Module de rupture (MPa)	5 à 40	30 à 60	20 à 110	45 à 120
Ténacité (MPa · m ^{1/2})	0,4 à 1			1,0

température de cuisson. Après hydratation et formage plastique, leur mise en œuvre comporte un séchage (perte de l'eau liquide interposée entre les particules), puis une cuisson au cours de laquelle s'effectuent la **céramisation**, déshydratation irréversible (perte de l'eau de constitution chimique des alumino-silicates), puis le frittage.

12.4 CÉRAMIQUES TECHNIQUES ET CERMETS

Ce sont des composés non hydratés au cours de leur mise en œuvre, comptant essentiellement des oxydes, carbures et nitrures. Les pièces sont élaborées par frittage de poudres obtenues par voie chimique sèche ou aqueuse. L'addition d'un élément métallique en quantité suffisante permet d'obtenir des **cermets**, composés-composites où les particules minérales sont liées par une phase métallique.

Les céramiques techniques (cf. tableau 12.3) trouvent de multiples emplois dans :

- des applications réfractaires;
- des applications mécaniques;
- des applications thermo-mécaniques;
- des applications électriques et électroniques;
- des applications chimiques et biomédicales.

Comme pour tous les matériaux minéraux, leur faible ténacité est leur propriété la plus critique. Une amélioration sensible de cette ténacité peut être obtenue par différentes méthodes :

- granulométrie de poudres plus fine, voire bimodale, pour réduire la taille des porosités résiduelles et des défauts critiques;
- frittage prolongé jusqu'à un stade avancé, pour réduire le taux de porosités résiduelles;
- microstructure polyphasée favorisant la multifissuration et le branchement des fissures, qui consomme plus d'énergie de propagation qu'une fissure unique. Cette méthode trouve son aboutissement dans les composites céramique-céramique (cf. chapitre 13) ou les mousses céramiques et minérales;
- microstructure polyphasée exploitant certaines particularités de transformations de phases sous contraintes : par exemple, dans l'**alumine**

Tableau 12.3 CARACTÉRISTIQUES DE QUELQUES CÉRAMIQUES TECHNIQUES.

Type de céramique	Masse vol. (Mg/m ³)	Temp. de fusion ou de ramoll. (°C)	Conduc. therm. (W/m · K)	Coeff. de dilatation linéaire (10 ⁻⁶ /K)	Module de Young (GPa)	Résist. à la compr. (MPa)	Module de rupture (MPa)	Ténacité (MPa · m ^{1/2})
Carbone diamant	3,52	3 720 à 3 910	600 à 2 200	0,8 à 1,2	990 à 1 050	30 000 à 65 000	4 000 à 6 000	2,3 à 3,4
Alumine Al ₂ O ₃	3,9	2 050 à 2 060	24 à 35	8 à 8,9	330 à 400	1 750 à 3 000	350 à 580	3,5 à 4,5
Zircone ZrO ₂	5,6	2 680 à 2 710	2 à 12	7 à 9	180 à 240	1 650 à 3 600	140 à 270	2 à 6,9
Carbure de silicium SiC	3,2	2 700 à 2 830	90 à 200	4,3 à 4,6	390 à 440	2 000 à 3 500	450 à 600	3 à 5,1
Nitrure de silicium Si ₃ N ₄	3,2	1 890 à 1 900	15 à 43	2,6 à 3,3	280 à 310	11 000 à 15 000	480 à 960	4 à 5,4
Nitrure de bore BN	2,1	2 900 à 3 100	20 à 52	1 à 10	20 à 100	225 à 540	30 à 100	2,5 à 5
Carbure de titane TiC	4,9	3 170 à 3 250	18 à 25	6,6 à 7,4	420 à 450	3 570 à 5 850	275 à 450	2 à 3
Carbure de tungstène WC	15,6	2 820 à 2 920	28 à 88	4,5 à 7,1	600 à 670	6 600 à 10 000	510 à 820	2 à 3,8
Carbure de bore B ₄ C	2,5	2 410 à 2 450	27 à 36	3,5 à 5,6	440 à 472	1 400 à 3 400	600 à 680	3,4 à 3,9
Quartz SiO ₂	2,2	—	1,4 à 1,5	0,48 à 0,52	54	1 200	100 à 110	0,6 à 0,8
Sialons Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅	3,25	2 480 à 2 540	18 à 23	3,3 à 3,7	265 à 300	3 800 à 4 500	450 à 600	4 à 7,7

renforcée par 10 à 15 % de zircone, des particules de zircone subissent une transformation de phase (tétragonale → monoclinique) sous contrainte, avec une augmentation de volume de 5 à 9 % qui consomme de l'énergie et tend à mettre en compression les pointes de fissures, d'où une meilleure ténacité.

12.5 AUTRES MATÉRIAUX MINÉRAUX

Graphite et carbones (« céramiques noires »). Outre sa structure cubique diamant, le carbone peut aussi plus couramment cristalliser avec la structure hexagonale du graphite, aux propriétés très anisotropes. Le graphite est traditionnellement obtenu à partir de particules de coke de pétrole ou de charbon agglomérées par du brai ou du goudron. Après compactage et pyrolyse des éléments volatils vers 900 °C, un frittage entre 2 600 et 3 000 °C permet d'obtenir un graphite plus ou moins compact à grains de l'ordre du micromètre. On peut également obtenir un matériau graphitique par craquage d'hydrocarbure et dépôt en phase vapeur, ou pyrolyse d'une préforme polymère; il est alors appelé **carbone vitreux** en raison de ses multiples fautes d'empilement et de sa très faible taille de grains; il est moins sensible à l'oxydation.

Les applications du graphite sont liées à sa bonne conductivité thermique et électrique, à sa bonne tenue à haute température (en atmosphère réductrice) et à ses bonnes propriétés tribologiques

Ciments. Les ciments acquièrent leur résistance mécanique par une réaction chimique avec l'eau, dont les produits leur confèrent leur cohésion en cristallisant. Le ciment Portland est obtenu par calcination à 1 500 °C de calcaire et d'argile, qui donne des silicates et aluminosilicates de calcium oxydés. En présence d'eau, les réactions d'hydratation des constituants conduisent à la prise, puis au durcissement du ciment par formation d'un gel constitué d'aiguilles enchevêtrées de tri-hydrate de silice tricalcique.

Leurs propriétés font utiliser abondamment les ciments comme liants hydrauliques de base en génie civil, surtout actuellement sous forme de

mortier et de **béton**, matériaux composites où le ciment constitue la matrice qui enrobe des granulats rocheux de calibres divers.

Plâtre. Il est obtenu par déshydratation à chaud du gypse (CaSO_4 , H_2O). Le mélange d'eau à la poudre déshydratée provoque la réaction inverse de cristallisation de gypse, qui conduit à un produit solide.

Roches. Les roches de l'écorce terrestre, bien que d'origine naturelle, sont des matériaux minéraux à grande stabilité chimique abondamment utilisés en génie civil. Leurs constituants (argile, silice, feldspath) sont analogues à ceux des céramiques traditionnelles, en y ajoutant le carbonate de calcium (CaCO_3) des roches calcaires. L'élaboration de « roches synthétiques » est envisagée pour le stockage de longue durée des déchets nucléaires.

Outre les minéraux évoqués ci-dessus, le génie civil utilise abondamment d'autres types de matériaux, traités dans d'autres chapitres : métaux, polymères, et surtout composites comme le bois.

Glace. Forme solide de l'eau, cristallisée avec un réseau hexagonal dans lequel les molécules d'eau sont liées par des liaisons hydrogène, la glace possède les propriétés typiques d'une céramique. Dans ses conditions habituelles d'existence à la surface de la terre, la proximité de sa température de fusion lui permet de se déformer par fluage.

Tableau 12.4 CARACTÉRISTIQUES DE QUELQUES MINÉRAUX DIVERS.

Type de matériau minéral	Masse vol. (Mg/m ³)	Temp. de fusion ou de ramoll. (°C)	Conduc. therm. (W/m · K)	Coeff. de dilatation linéaire (10 ⁻⁶ /K)	Module de Young (GPa)	Résist. à la compr. (MPa)	Module de rupture (MPa)	Ténacité (MPa · m ^{1/2})
Graphite industriel	1,5 à 1,8	3 660 à 3 830	80 à 240	1 à 12	4 à 15	50 à 350	24 à 50	1 à 2
Carbone vitreux	1,4 à 2,2	3 660 à 3 830	4 à 242	0,2 à 5	4 à 30	12 à 300	3 à 100	0,4 à 2,3
Ciment Portland	1,9 à 2	930 à 1 230	0,2 à 1,1	10 à 15	14 à 28	20 à 60	2 à 5	0,2 à 2,1
Plâtre	1,2 à 1,7	—	0,4 à 0,6	8 à 10	4,5 à 8	14 à 20	3 à 8	0,01 à 0,02
Calcaire	2,5 à 2,7	1 500 à 1 600	1,2 à 2,2	4 à 24	54 à 80	700 à 2 200	25 à 85	0,6 à 1,2
Granit	2,6	1 500 à 1 900	1,7 à 4	5 à 22	51 à 72	2 000 à 3 000	20 à 60	0,9 à 2,2
Glace	0,92 à 0,93	0	2 à 3	50 à 60	9,1 à 9,2	10 à 18	6 à 7	0,014 à 0,08

Chapitre 13

Matériaux composites, multimatériaux, revêtements et traitements de surface

13.1 GÉNÉRALITÉS

Chacune des grandes classes de matériaux évoquée dans les chapitres précédents correspond à un certain profil bien typé de propriétés physiques et chimiques. En associant des matériaux appartenant à chacune de ces classes – ou même simplement des matériaux différents bien qu'appartenant à la même classe – il est possible d'obtenir une combinaison de propriétés inédite, ajustable à la demande de l'utilisateur : légèreté et ténacité, transparence et conduction électrique...

Cette association peut se présenter sous des formes diverses :

- Deux matériaux massifs simplement juxtaposés et soudés pour former une même pièce; on parle alors de pièce **bimatériau** ou de **matériau hybride**.
- Un matériau déposé à la surface d'un autre, afin de conférer à la pièce qu'ils forment des propriétés différentes en surface et dans la masse : on parle alors de **revêtement**. Un résultat analogue peut être obtenu par un **traitement de surface**, en modifiant la chimie et/ou la structure superficielles d'un matériau massif après mise en forme.

- Deux matériaux combinés à l'état dispersé, à une échelle nettement inférieure à celle de la pièce, ce qui permet – du moins pour les calculs et raisonnements à l'échelle de la pièce – de considérer l'ensemble comme un matériau homogène à propriétés nouvelles. Un tel matériau **homogénéisable** est qualifié de **matériau composite**.

Le nombre de combinaisons ainsi possibles étant pratiquement infini, il ne saurait être question de les décrire de manière exhaustive. Seuls les matériaux et traitements les plus courants seront décrits ci-dessous.

13.2 MATÉRIAUX COMPOSITES

Les matériaux composites, au sens le plus courant du terme, sont un ensemble de matériaux de synthèse conçus et mis en œuvre essentiellement pour des applications structurales, et où la fonction mécanique est donc dominante.

Ils combinent un matériau de **renfort**, dispersé sous forme de particules, fibres courtes ou fibres longues, au sein d'une **matrice** qui les enrobe. Le choix des renforts et de la matrice, de leur disposition, de leur fraction respective, permet à l'élaborateur du matériau de le concevoir pratiquement « sur mesure », optimisé pour la pièce où il sera utilisé, et même parfois optimisé localement en fonction de la distribution locale des contraintes dans la pièce.

13.2.1 Renforts

Les rôles des renforts consistent à :

- supporter les efforts appliqués ;
- conférer au composite sa rigidité élastique et sa résistance à la rupture, éventuellement à haute température.

Ils doivent également être compatibles avec la matrice du composite sur le plan chimique, c'est-à-dire assurer une adhérence interfaciale renfort-matrice suffisante et stable dans le temps.

Les principaux types de renforts se distinguent par leur géométrie (particules, billes, fibres courtes, fibres longues), par leur disposition,

notamment pour les fibres (aléatoire 3D, feutres, nappes de mat 2D, nappes unidirectionnelles, tissages 2D, tissages 3D) ou par leur nature.

a) *Fibres de verre*

Les fibres de verre de diverses qualités (tableau 13.1) sont de loin les renforts les plus courants. Leur procédé d'élaboration par filage du verre en fusion permet d'obtenir des fibres de 5 à 15 μm de diamètre. Leur résistance à la rupture en traction ou flexion est d'autant plus élevée que leur diamètre est faible. Un diamètre de quelques microns autorise un rayon de courbure de quelques dixièmes de millimètres.

Principaux avantages :

- bonne résistance thermique et électrique;
- bonne résistance aux agents chimiques et à l'humidité;
- bonne compatibilité avec les matrices organiques;
- faible coût.

Principales limitations :

- caractéristiques mécaniques moyennes, notamment la rigidité élastique;
- tenue au choc médiocre.

b) *Fibres polymères*

Malgré leur faible masse volumique, peu de polymères permettent d'obtenir des fibres de module suffisant pour présenter un intérêt comme renfort de composites. Le tableau 13.2 regroupe les principales. Les fibres aramides (Kevlar®), en particulier, présentent d'excellentes caractéristiques de rigidité et de résistance en traction, une bonne tenue à la fatigue et à l'impact, mais un comportement médiocre en compression et cisaillement (donc en flexion). Elles sont le plus souvent utilisées en association avec des fibres de verre ou de carbone.

Toutes les fibres organiques sont pénalisées par leur sensibilité à l'humidité et à la température et, paradoxalement, par une médiocre compatibilité avec les matrices organiques.

Tableau 13.1 CARACTÉRISTIQUES ET APPLICATIONS DE DIVERS TYPES DE FIBRES DE VERRE POUR MATÉRIAUX COMPOSITES.

Fibres	Verre E	Verres R et S	Verre D	Verre C
Caractéristiques principales	Qualité courante	Hautes performances mécaniques et thermiques	Rigidité diélectrique	Bonne tenue chimique
Masse volumique (Mg/m³)	2,6	2,53	2,14	2,5
Résistance à la traction R_m (MPa)	2 400	3 600	2 500	2 800
Module de Young E (GPa)	73	86	55	70
Allongement à la rupture A (%)	4,5	5,2	4,8	4
Température maximale d'utilisation (°C)	500	650	450	450
Coefficient de dilatation thermique ($10^{-6}/K$)	5	4	3,5	8,5
Applications	Composites de grande diffusion	Armement, aéronautique, spatial	Radomes, capots perméables aux ondes électromagnétiques	Réacteurs chimiques, renforcement du béton, panneaux de façades

Tableau 13.2 CARACTÉRISTIQUES ET APPLICATIONS
DE DIVERS TYPES DE FIBRES POLYMÈRES POUR MATÉRIAUX COMPOSITES.

Fibres	Polyamides aromatiques : aramides (Kevlar®)		Poly- esters saturés	Polyéthylène à haut module (PEHM)
	Kevlar 29®	Kevlar 49®		
Caractéristiques principales	Résistance en traction, au choc et à la fatigue	Résistance en traction, au choc et à la fatigue, haut module	Faible coût	Résistance en traction et au choc, rigidité
Masse volumique (Mg/m³)	1,44	1,45	1,3	0,97
Résistance à la traction R_m (MPa)	3 000	3 600	1 200	3 000
Module de Young E (GPa)	60	134	14	100
Allongement à la rupture A (%)	7	3,5	12	5
Température maximale d'utilisation (°C)	200	200	100	100
Applications	Câbles, pneumatiques	Composites à hautes performances, voiles.		Blindages, casques coques de bateaux

c) *Fibres de carbone*

Elles sont élaborées par pyrolyse en atmosphère contrôlée de fibres de polymère précurseur, ce qui permet d'obtenir sous diverses variantes un squelette d'atomes de carbone à structure graphitique à haut module et haute résistance malgré de nombreuses imperfections (tableau 13.3).

Principaux avantages :

- grande résistance à la traction et grande rigidité longitudinale;
- très bonne tenue en température sans chute de propriétés (jusqu'à 1 500 °C en atmosphère non oxydante);
- inertie à la corrosion et aux agents chimiques;
- coefficient de dilatation longitudinal très faible, voire nul.

Principales limitations :

- fragilité au choc;
- fragilité à la courbure ou au pliage;
- coût élevé.

On doit également tenir compte dans leur utilisation du fait qu'elles sont **conductrices** électriques et thermiques. Elles sont employées sous formes de nappes unidirectionnelles ou de tissus pré-impregnés pour la fabrication de matériel industriel ou sportif et sous forme de tissage 2D ou 3D dans l'industrie aéronautique et spatiale.

Tableau 13.3 CARACTÉRISTIQUES DE DIVERS TYPES
DE FIBRES DE CARBONE POUR MATÉRIAUX COMPOSITES.

Fibres	Carbone à haute résistance HR	Carbone à bas module BM	Carbone à haut module HM	Carbone à très haut module THM
Masse volumique (Mg/m ³)	1,85	1,70	1,90	1,95
Résistance à la traction R_m (MPa)	3 500 à 4 900	1 800	2 800 à 4 400	2 300
Module de Young E (GPa)	200 à 250	180	400 à 600	750 à 820
Allongement à la rupture A (%)	1,3 à 2,1	2	0,7 à 1,2	0,3

d) Autres types de fibres et renforts

Il existe d'autres types de fibres métalliques continues (bore, tungstène, acier...) ou de renforts minéraux (Al_2O_3 , B_4C , SiC , Si_3N_4 , BeO , TiO_2 , TiC ...) sous forme de filaments ou de particules. Ils sont compatibles avec des matrices métalliques imprégnées par fusion. Malgré leur résistance et leur rigidité, le diamètre élevé des fibres (la centaine de microns) les rend sensibles à la flexion et surtout, leur coût élevé restreint leur utilisation à quelques applications de haute technologie.

13.2.2 Matrices

La matrice d'un composite a pour rôles :

- d'enrober les renforts, les protégeant ainsi du milieu extérieur;
- d'assurer une répartition spatiale homogène des renforts;
- de transmettre aux renforts les efforts extérieurs et de les répartir;
- de conférer la forme à la pièce de matériau composite : ce sont elles qui conditionnent l'aptitude à la mise en forme du composite (cf. § 13.2.6).

a) Matrices organiques

Les matrices en polymère de synthèse sont les plus courantes dans les composites de grande diffusion, associées à des fibres de verre, d'aramide ou de carbone. Elles ont un faible module et une faible résistance à la traction, mais se prêtent facilement à l'imprégnation des renforts.

Principaux avantages :

- faible masse volumique;
- coût-matière relativement faible;
- insensibilité à de nombreux agents chimiques;
- mise en œuvre aisée et rapide, compatible aussi bien avec du prototypage qu'avec une production en série.

Principales limitations :

- tenue en température médiocre;
- sensibilité à l'humidité.

Les plus utilisées sont :

- les **résines polyester insaturées**, thermodurcissables, imprégnées à l'état liquide, avant réticulation ;
- les **résines époxydes**, également thermodurcissables, mises en œuvre dans des conditions similaires ; elles sont un peu plus coûteuses que les précédentes ;
- des polymères thermoplastiques (polypropylène, polyamide), qui permettent un thermoformage d'ébauches planes et autorisent le recyclage. Parmi eux, certains permettent d'obtenir de relativement bonnes performances mécaniques (PEEK) ou en température (PI) ;
- des élastomères (polyuréthanes, silicones) sont également utilisés.

Certains polymères thermoplastiques courants (PE, PS, PVC...) sont souvent renforcés et rigidifiés par incorporation de fibres courtes, de paillettes ou de particules peu coûteuses (fibres de verre hachées, mica, talc, silice) pour la fabrication d'objets de grande diffusion.

La quasi-totalité des matériaux d'origine biologique sont des composites : élastine + collagène pour les tissus animaux, collagène + hydroxyapatite pour les os, fibres de cellulose + matrice de lignine et d'hémicellulose pour le bois et les textiles naturels.

b) Matrices métalliques

L'imprégnation de renforts par un alliage liquide étant une opération techniquement délicate, en pratique seuls les **alliages d'aluminium** sont utilisés dans ce type de technique, associés à des fibres ou particules de graphite ou de céramiques. Ils sont faciles à mettre en œuvre car leur température de fusion est relativement basse ; leur masse volumique est faible et ils sont peu coûteux. Le compromis obtenu entre la ténacité de la matrice métallique et la rigidité des renforts donne au composite des caractéristiques mécaniques intéressantes par rapport à l'alliage seul, surtout au-dessus de 200 °C.

Leur coût de mise en œuvre élevé réserve les composites à matrice métallique aux applications aéronautiques et spatiales.

Signalons également les tentatives d'obtention de composites par moulage et solidification dirigée d'alliages eutectiques, permettant d'obtenir simultanément « in situ » une matrice et des fibres métalliques.

c) Matrices minérales

Des composites à matrices céramiques (C, Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , MgO , SiC ...) peuvent être obtenus par imprégnation de préformes de fibres (métaux, verres, aramides, carbone, céramique) soit par des suspensions liquides, ensuite frittées en température sous haute pression, soit par des gaz réactifs permettant un dépôt entre les fibres (notamment pour les composites carbone-carbone).

Principaux avantages :

- faible masse volumique;
- réfractarité;
- bonne résistance à la compression et haute rigidité, même en température;
- inertie chimique.

Principales limitations :

- sensibilité aux chocs;
- mise en œuvre délicate et coûteuse;
- pour les composites carbone-carbone, sensibilité à l'oxydation dès 400 °C.

13.2.3 Propriétés générales des matériaux composites à fibres

a) Loi des mélanges

Les propriétés globales du composite sont pour la plupart une moyenne des propriétés de ses composants, pondérée par la fraction volumique de chacun d'eux. Soient ces deux fractions v_r = volume des renforts / volume total, $v_m = (1 - v_r)$ = volume de la matrice / volume total. On peut écrire, par exemple, la masse volumique du composite ρ_c sous la forme :

$$\rho_c = \rho_r \cdot v_r + \rho_m \cdot v_m \quad (13.1)$$

où ρ_r et ρ_m sont les masses volumiques respectives des renforts et de la matrice. Cette **loi des mélanges** s'applique également à d'autres carac-

téristiques, comme le module de Young longitudinal d'un composite à fibres longues. Si un barreau d'un tel composite est soumis à une force F_c parallèlement aux fibres (figure 13.1), renfort et matrice se partagent la force en parallèle :

$$F_c = \sigma_c \cdot S_c = F_r + F_m = \sigma_r \cdot S_r + \sigma_m \cdot S_m \quad (13.2)$$

alors que leurs allongements relatifs sont les mêmes dans l'hypothèse d'une adhérence parfaite :

$$\varepsilon_c = \Delta L_c / L_0 = \varepsilon_r = \Delta L_r / L_0 = \varepsilon_m = \Delta L_m / L_0 \quad (13.3)$$

Pour des déformations élastiques des deux matériaux, le rapport σ_c / ε_c , par combinaison des équations (13.2) et (13.3), permet de calculer facilement le module de Young longitudinal du composite E_{cL} en fonction de ceux des renforts E_r et de la matrice E_m , les fractions des sections des renforts et de la matrice étant égales à leurs fractions volumiques :

$$E_{cL} = E_r \cdot v_r + E_m \cdot v_m \quad (13.4)$$

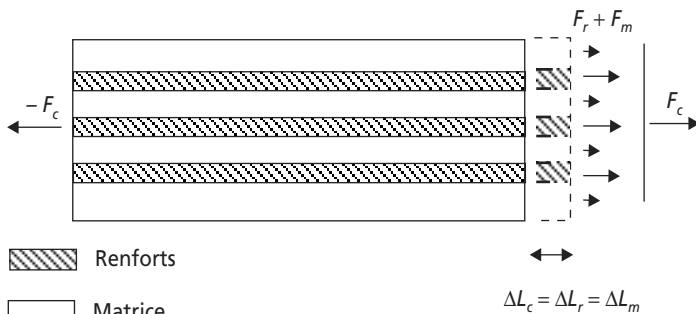


Figure 13.1 Barreau en composite à fibres longues sollicité dans la direction longitudinale.

De manière analogue, en déformation élastique, pour une sollicitation perpendiculaire au plan des renforts, les déformations s'additionnent alors que les contraintes sont identiques. Ce sont dans ce cas les inverses de modules de Young qui suivent la loi des mélanges :

$$1/E_c = (1/E_r) \cdot v_r + (1/E_m) \cdot v_m \quad (13.5)$$

Cette relation n'est strictement valable que si les renforts sont des plaques; dans le cas de fibres, une formule plus exacte est :

$$1/E_c = (1/E_r) \cdot \sqrt{v_r} + (1/E_m) \cdot (1 - \sqrt{v_r}) \quad (13.6)$$

De même, pour le coefficient de Poisson transversal en traction longitudinale v_{cLT} :

$$v_{cLT} = v_r \cdot v_r + v_m \cdot v_m \quad (13.7)$$

Limite d'élasticité dans la direction des fibres R_{ec} :

$$R_{ec} = R_{er} \cdot v_r + R_{em} \cdot v_m \quad (13.8)$$

Résistance à la traction dans la direction des fibres R_{mc} :

$$R_{mc} = R_{mr} \cdot v_r + R_{mm} \cdot v_m \quad (13.9)$$

En pratique, pour des raisons purement stériques, la fraction volumique de renforts v_r **ne peut guère dépasser 70 %**. Certaines propriétés échappent à cette loi des mélanges, et constituent des **propriétés émergentes** dont la valeur inattendue résulte de la complexité de la structure même du matériau; c'est le cas par exemple pour la ténacité, puisque l'énergie de propagation de fissure est très fortement accrue dans un matériau qui contient de nombreuses interfaces, par rapport à l'un ou l'autre des matériaux constituants pris à l'état homogène et massif. C'est également le cas pour la résistivité électrique, dont la valeur dépend de la nature des renforts et de la matrice, mais également du caractère percolant ou déconnecté de la distribution spatiale de ces deux constituants.

b) Fibres courtes

En traction parallèle aux fibres, un transfert de charge s'opère entre la matrice et chaque fibre grâce des cisssions le long de l'interface (figure 13.2). La valeur maximale possible de ces cisssions est τ_{em} , limite d'élasticité au cisaillement de la matrice ($\tau_{em} \approx R_{em}/2$). La valeur maximale de la contrainte de traction σ_f appliquée à une fibre de diamètre d augmente donc de manière linéaire avec la distance x à l'extrémité :

$$\sigma_f = x \cdot (\tau_{em} \pi d) / (\pi d^2 / 4) = x \cdot 4 \tau_{em} / d \quad (13.10)$$

L'efficacité maximale du renfort est obtenue lorsque, la sollicitation croissant, la fibre est assez longue pour atteindre en son milieu sa résistance à la traction R_{mf} . Il est inutile qu'elle soit plus longue que cette **longueur critique de transfert** l_c , telle que :

$$R_{mf} = (l_c/2) \cdot 4\tau_{em}/d = 2l_c\tau_{em}/d \quad (13.11)$$

$$\text{D'où } l_c = dR_{mf}/2\tau_{em} \quad (13.12)$$

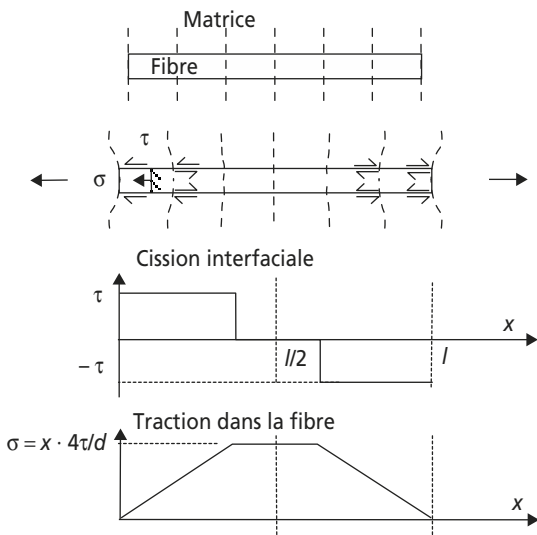


Figure 13.2 Transfert de charge depuis la matrice vers une fibre courte par les cisssions interfaciales.

c) Effets de l'orientation des fibres par rapport à la sollicitation

Dès que la contrainte normale maximale (en traction ou compression) s'écarte de la direction des fibres de plus de quelques degrés, l'effet de renforcement chute très vite, tant en résistance à la rupture qu'en rigidité élastique (figure 13.3).

En compression longitudinale, la résistance du composite est légèrement moins bonne qu'en traction, en raison de la possibilité de flambement des fibres. En traction perpendiculaire aux fibres (ou en cisaillement parallèle aux fibres), la résistance du composite ne dépasse pas celle de la matrice R_{mm} (ou τ_{mm} respectivement).

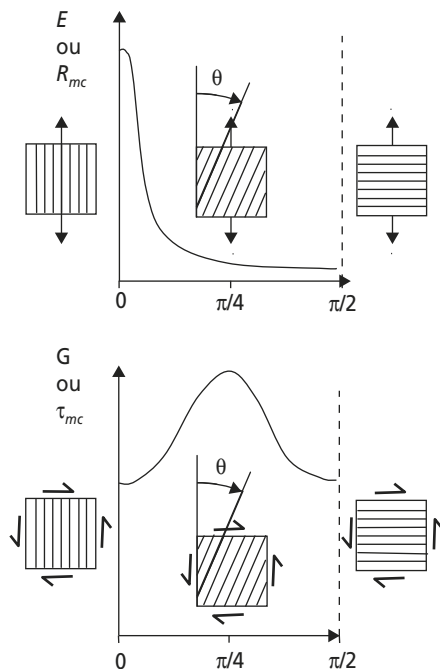


Figure 13.3

Évolutions schématiques des résistances et rigidités d'un composite à renfort fibreux unidirectionnel avec l'angle θ entre la direction des fibres et la direction de sollicitation a) traction (ou compression) b) cisssion.

Ce comportement très **anisotrope** est caractéristique des composites à renforts fibreux. Pour résister à un état de contrainte complexe, il amène à superposer des plis d'orientations différentes (la figure 13.4 montre l'exemple d'un état de contraintes planes), dans des proportions adaptées aux intensités des différentes composantes de contraintes locales.

Un **tissu** est moins anisotrope qu'une nappe unidirectionnelle, mais présente par nature une fraction volumique plus faible de renforts dans chacune des directions de la trame et de la chaîne. Pour une plaque de

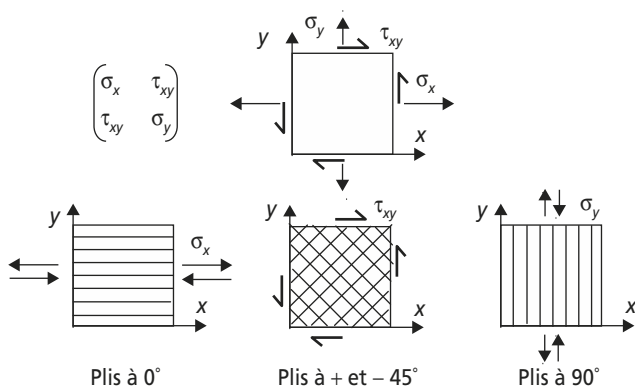


Figure 13.4 Orientations recommandées des fibres d'un panneau de composite pour résister de manière optimale aux diverses composantes d'un tenseur de contraintes planes.

composite à fibres courtes disposées aléatoirement dans le plan, on considère que pas plus de 40 % des fibres peuvent contribuer efficacement au renfort pour une contrainte uniaxiale dans le plan.

13.2.4 Conception d'un panneau de matériau composite stratifié multiplis à fibres longues

- 1) Choix du type de fibres et de matrice les mieux adaptés à l'application visée.
- 2) Analyse de l'état local de contraintes.
Compte tenu de la géométrie des sollicitations appliquées à la pièce, déterminer qualitativement les intensités relatives des composantes du tenseur de contraintes dans les axes de la pièce (cf. figure 13.4).
- 3) Choix des pourcentages de plis ou de fibres à 0°, +/- 45° et 90 en fonction des intensités relatives déterminées précédemment.

L'expérience recommande de laisser au minimum 5 % de plis de chaque orientation pour faire face aux sollicitations accidentelles au cours de la fabrication ou du fonctionnement. Les nombres de plis à + 45° et à - 45° doivent être identiques.

- 4) Détermination des contraintes limites acceptables (par le stratifié ainsi défini).

Des abaques ou des logiciels spécialisés permettent de calculer ces contraintes limites en fonction des pourcentages de plis définis précédemment, pour le type de fibres, de matrice, et la fraction volumique des fibres choisis.

- 5) Calcul de l'épaisseur totale à donner localement au stratifiée en fonction des valeurs maximales des efforts (forces, moments...) appliquées à la pièce, pour ne pas dépasser les contraintes limites déterminées précédemment, affectées d'un coefficient de sécurité.
- 6) Calcul du nombre total de plis par division de l'épaisseur précédente par l'épaisseur d'un pli.

Cette épaisseur est elle-même fonction du type de renforts et de matrice choisis (épaisseur des nappes ou grammage du tissu, fraction volumique de fibres, etc.). Le nombre trouvé doit évidemment être arrondi à l'entier supérieur.

- 7) Calcul des nombres respectifs de plis dans chaque orientation en appliquant au nombre total les pourcentages choisis précédemment. Ces nombres sont évidemment arrondis aux entiers supérieurs.
- 8) Définition de la séquence d'empilement (des différents plis du stratifié).

On respectera impérativement une **symétrie de cette séquence par rapport au plan médian** de la plaque, en nombre et orientations des plis, afin que les dilatations thermiques différentes et anisotropes des différentes orientations de plis s'équilibrent dans l'épaisseur et ne provoquent pas de flexion parasite. L'expérience recommande également de répartir au mieux dans l'épaisseur les plis des différentes orientations, et d'éviter les successions de plus de cinq plis identiques, qui favorisent les délaminages en augmentant l'hétérogénéité du stratifié. Ces règles de mise en œuvre peuvent amener à arrondir les nombres de certains types de plis à des valeurs paires.

- 9) Vérification du calcul de résistance du stratifié.

Les nombres et les pourcentages de plis choisis initialement se trouvent en effet légèrement modifiés à la suite des divers arrondis précédents. Ceci peut conduire à une étape supplémentaire d'itération dans la conception.

13.2.5 Caractéristiques des matériaux composites

La résistance et la ductilité d'un composite sont limitées par la rupture progressive des renforts et/ou des interfaces renforts/matrice, et/ou la délamination des plis; le module chute dès les premiers endommagements. La rupture se produit généralement sans striction et de manière assez fragile (figures 6.33.e et 13.5).

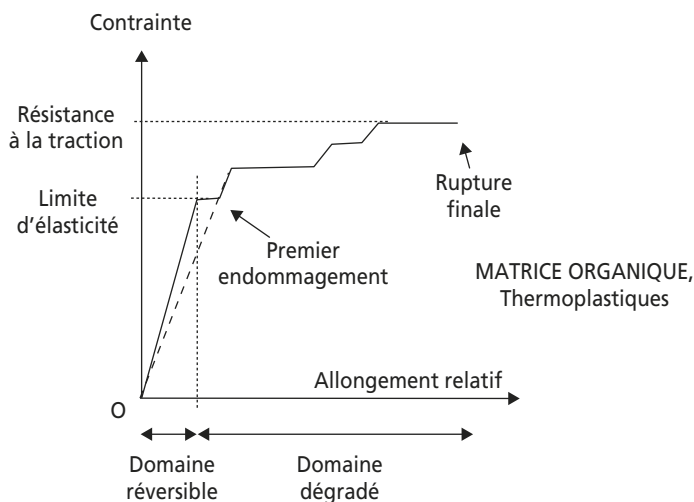


Figure 13.5 Allure de la courbe de traction d'un matériau composite.

Compte tenu de leurs difficultés de mise en œuvre et de leur coût élevé, l'intérêt des matériaux composites se situe surtout dans le gain de poids ou de volume qu'ils autorisent dans les pièces où on les utilise dans des applications de pointe (température élevée, rigidité + ténacité... cf. chapitre 14). Ces gains se traduisent par des valeurs élevées des résistances spécifiques et rigidités spécifiques par unité de masse. Toutes ces caractéristiques sont naturellement très variables en fonction des paramètres de constitution du composite (tableau 13.4).

13.2.6 Méthodes de mise en œuvre des matériaux composites

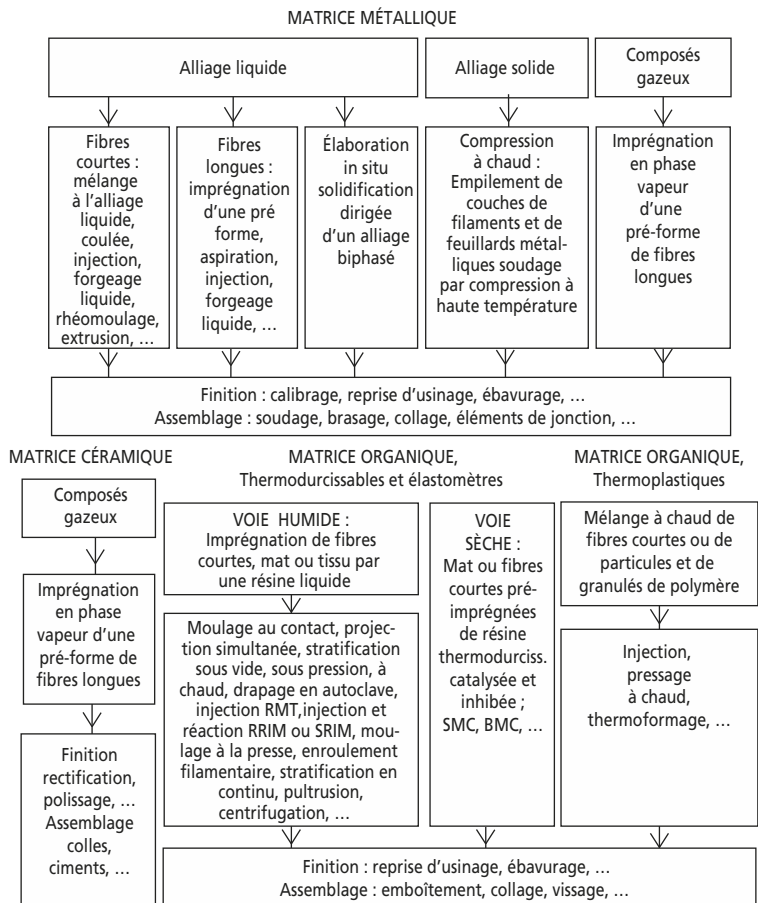


Figure 13.6 Principales méthodes de mise en œuvre des matériaux composites. Elles sont conditionnées essentiellement par la nature de la matrice.

Tableau 13.4 CARACTÉRISTIQUES À TEMPÉRATURE AMBIANTE

Type de composite	Masse vol. (Mg/m ³)	Temp. maximale d'utilisa- tion (°C)	Coeff. de dilat. linéaire (10 ⁻⁶ /K)
Composites à matrice polymère			
EP ou UP + fibres de carbone unidirec. (fib. longues)	1,48 à 1,55	110 à 230	0,1 à 1
EP ou UP + fibres de carbone stratifié multidirec. (fib. longues)	1,5 à 1,6	110 à 230	5 à 20
EP ou UP + fibres de verre unidirec. (fib. longues)	1,6 à 1,95	110 à 230	8,5 à 25
EP ou UP + fibres de verre stratifié multidirec. (fib. longues)	1,5 à 2	110 à 230	12 à 25
EP ou UP + fibres de verre (fib. courtes)	1,1 à 2,2	110 à 230	15 à 40
Composites à matrice minérale			
Al ₂ O ₃ + particules ou fibres courtes minérales	3,2 à 4,3	1 440 à 1 850	5,2 à 7,8
Carbone + fibres de carbone	1,4 à 1,7	200 à 2 050	0,2 à 8,4
Composites à matrice métallique			
Al + particules de SiC	2,9 à 3,1	230 à 370	6 à 22
Composites naturels			
Bois, parallèlement aux fibres	0,09 à 1,4	120 à 140	2 à 11
Bois, perpendiculairement aux fibres	0,09 à 1,4	120 à 140	20 à 60
Contreplaqué	0,4 à 1,3	120 à 140	10 à 15
Os	1,8 à 2,1	110 à 130	10 à 30
Matériaux homogènes de référence			
Acier au carbone	7,8	170 à 360	10 à 14
Alliage d'aluminium corroyé	2,5 à 2,8	80 à 180	22 à 24
Alumine	3 à 4	1 100 à 1 900	4,5 à 11
Polyéthylène	0,93	60 à 70	160 à 180

DE QUELQUES TYPES DE MATÉRIAUX COMPOSITES.

Module de Young (GPa)	Résist. à la traction (MPa)	Allong. à la rupture (%)	Ténacité (MPa · m ^{1/2})	Résistance spécifique R_m/ρ	Module spécif. E/ρ
Composites à matrice polymère					
200 à 240	500 à 1 600	1 à 2	30 à 35	330 à 1 060	130 à 170
60 à 160	300 à 800	2 à 3	30 à 45	190 à 510	40 à 110
35 à 45	300 à 1 100	2 à 3	35 à 40	170 à 590	20 à 30
15 à 45	150 à 750	2 à 4	20 à 40	85 à 440	8 à 30
15 à 40	50 à 200	2 à 5	2 à 12	30 à 140	4 à 14
Composites à matrice minérale					
345 à 415	280 à 660	0,1	3 à 5	70 à 180	85 à 125
8,3 à 100	7 à 35	0,1	5 à 6	4 à 20	5 à 65
Composites à matrice métallique					
80 à 110	300 à 525	0,5 à 7	10 à 22	100 à 175	25 à 40
Composites naturels					
3,7 à 34	25 à 300	0,3 à 1,5	1,4 à 20	70 à 310	8 à 50
0,1 à 18	1 à 12	0,3 à 1,5	0,1 à 1,6	2,3 à 17	0,3 à 18
0,6 à 3	5 à 25	0,2 à 2	1 à 2	46 à 108	5 à 15
17 à 22	120 à 160	3 à 7	3,5 à 7	60 à 83	8 à 12
Matériaux homogènes de référence					
200 à 210	400 à 2 000	4 à 40	12 à 90	50 à 270	24 à 28
68 à 82	60 à 600	1 à 45	30 à 40	20 à 225	25 à 30
215 à 413	70 à 660	0,1 à 0,2	3 à 5	20 à 190	60 à 130
0,45 à 0,5	12 à 15	100 à 150	2 à 2,2	12 à 17	0,5

13.3 MULTIMATÉRIAUX

Un exemple courant et typique de structure multimatériaux est celui des **poutres ou panneaux sandwichs**, où une **âme** centrale donne la forme générale, conférant un écartement suffisant à deux **peaux**, qui assurent la résistance à la flexion (figure 13.7). L'âme, qui n'a qu'une fonction mécanique mineure, peut être en matériau très léger (mousse polymère, nid d'abeille, bois aggloméré...) remplissant si nécessaire une fonction d'isolation thermique ou phonique. L'ensemble permet un gain de poids très sensible par rapport à un matériau homogène, ainsi qu'une bonne absorption des chocs ou des vibrations.

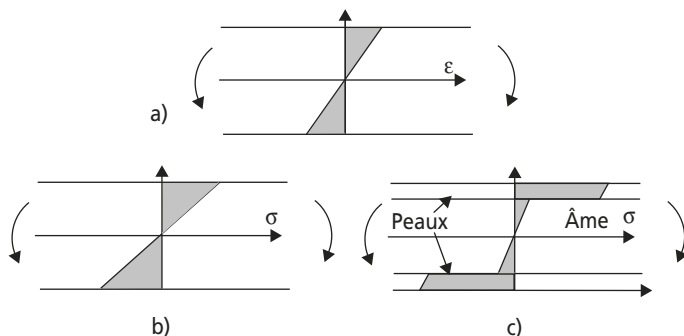


Figure 13.7

- a) Répartition des déformations dans un panneau en flexion.
 b) Répartition correspondante des contraintes en élasticité dans un panneau en matériau homogène. c) Répartition correspondante des contraintes en élasticité dans un panneau sandwich.

Un autre exemple très typique de structure multimatériaux est celui des composants miniaturisés de la microélectronique. Les **circuits intégrés** sont élaborés par une succession d'opérations de dépôts et de gravures sélectives sur un substrat de silicium monocristallin, de couches de matériaux très divers : semi-conducteurs (Si dopé, Ge, AsGa, SiC...), métaux (alliages d'Al, Cu, W, Au, Cr, Ti...), diélectriques minéraux ou

organiques, barrières de diffusion (TiN, TaN...), polymères d'encapsulation, etc. Des structures multimatériaux à géométrie très complexe sont ainsi obtenues et mises en œuvre avec succès, malgré les problèmes de dilatations différentielles et d'adhérence interfaciale.

Il est à noter que les matériaux ainsi déposés en **couches minces** (épaisseur inférieure à 2 μm) possèdent généralement des propriétés physiques et mécaniques sensiblement différentes du même matériau à l'état massif, en raison de leur procédé d'élaboration qui leur confère une microstructure et une composition particulières, fréquemment hors d'équilibre.

13.4 TRAITEMENTS DE SURFACE ET REVÊTEMENTS

Objectif : conférer à la surface d'une pièce ou d'un composant des propriétés différentes de celles de la masse, le plus souvent en termes de :

- résistance à la corrosion;
- résistance à l'usure;
- tenue en fatigue (résistance à l'amorçage des fissures);
- aspect extérieur, esthétique.

Ces traitements peuvent être localisés, et ne concerner qu'une partie de la surface de la pièce. Les revêtements peuvent être **monocouches** ou bien **multicouches**, les couches internes assurant une meilleure compatibilité et une meilleure adhérence au substrat, la couche externe assurant la fonction superficielle. Les couches ont fréquemment des propriétés très différentes des matériaux massifs (dureté et limite d'élasticité élevées, module de Young un peu plus faible), liées à une **porosité** non négligeable, une **microstructure très éloignée de l'équilibre thermodynamique** et de **fortes contraintes résiduelles**, très sensibles aux conditions de dépôt. Leur adhérence est largement conditionnée par la préparation de surface du substrat (rugosité, décontamination, décapage, « activation » chimique...).

On distingue classiquement quatre types de traitements superficiels (figure 13.8).

13.4.1 Traitements par transformation structurale

Le matériau constitutif de la pièce se transforme sur le plan microstructural sans modification de sa composition chimique. La couche concernée se raccorde au substrat par une transition progressive de microstructure : son **épaisseur** ne peut donc pas être définie de manière précise, mais seulement de manière conventionnelle. L'**adhérence** de la couche traitée sur le substrat est évidemment excellente et nécessite peu de préparation préalable de la surface, mais le traitement peut parfois générer des micro-fissures dans la région superficielle. La **cote** initiale de la pièce est généralement très peu modifiée.

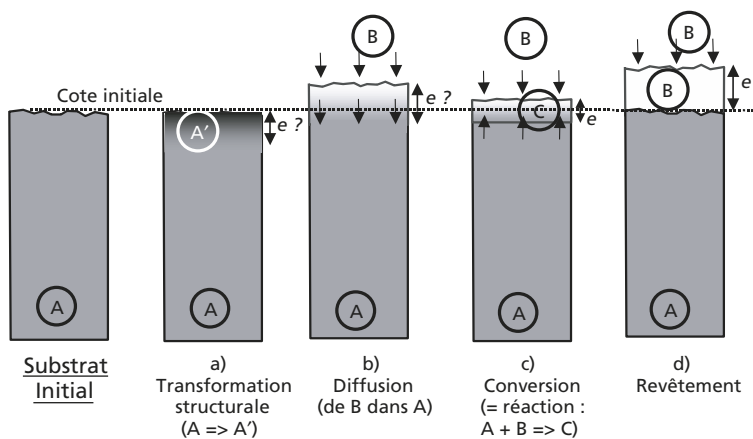


Figure 13.8 Les quatre types de traitements de surface.

- **Trempe superficielle** : par courants de haute fréquence, fusion superficielle par faisceau laser...
Matériaux concernés : aciers. Résultat recherché : durcissement superficiel.
- **Traitements mécaniques** : grenaillage (projection de billes d'acier, de céramique ou de verre sur la surface), martelage, galetage (parcours

de la surface par une roulette en acier à outils avec forte pression de contact).

Matériaux concernés : tous métaux et alliages. Résultat recherché : durcissement superficiel par écrouissage; résistance à l'amorçage des fissures de fatigue par création d'une couche superficielle en compression.

13.4.2 Traitements par diffusion

Un élément chimique étranger est apporté depuis le milieu extérieur et introduit dans le substrat par diffusion à partir de la surface. Ce traitement suppose généralement une élévation de température pour activer la diffusion. La couche concernée se raccorde au substrat par un gradient de composition chimique : son épaisseur ne peut donc pas être définie de manière précise, mais seulement de manière conventionnelle. L'adhérence de la couche traitée sur le substrat est excellente, mais une surface initiale parfaitement propre est nécessaire pour obtenir une diffusion homogène. La cote initiale de la pièce est légèrement augmentée, d'une surépaisseur inférieure à l'épaisseur de la couche concernée par le traitement.

- **Diffusion de métaux** : chromisation (Cr), calorisation (Al), shérardisation (Zn).

Matériaux concernés : aciers. Résultat recherché : protection contre la corrosion.

- **Diffusion de non-métaux** : cémentation (diffusion superficielle de carbone dans un acier), nitruration (diffusion superficielle d'azote), carbonitruration, boruration (diffusion superficielle de bore), siliciuration (silicium) ...

Matériaux concernés : aciers. Résultat recherché : durcissement superficiel, résistance à l'amorçage des fissures de fatigue par création d'une couche superficielle en compression.

- **Implantation ionique** : dans une enceinte sous vide, un faisceau d'ions accélérés (tension de 10 à 500 KeV) balaye la pièce. Leur énergie incidente permet aux ions de pénétrer dans la couche superficielle de la pièce, formant un alliage de surface sur une épaisseur

de l'ordre du micron. N'étant pas obtenus par fusion, ces alliages peuvent avoir des compositions hors d'équilibre thermodynamique. Matériaux concernés : aciers, alliages de Ti, Ni, Zr, Co, Be comme substrats, N, C, Zr, Ti, Cr, Pt, ... comme éléments implantés. Résultat recherché : durcissement superficiel, réduction du frottement, protection contre la corrosion.

13.4.3 Traitements par conversion

Un élément chimique extérieur réagit avec le matériau du substrat pour former une couche superficielle de composé protecteur. Cette couche est physiquement distincte du substrat, et possède donc une épaisseur nettement mesurable. Son adhérence au substrat est de qualité variable et largement conditionnée par une bonne préparation de la surface initiale (notamment décapage mécanique et chimique). La cote initiale de la pièce est légèrement augmentée, d'une surépaisseur inférieure à l'épaisseur de la couche de composé formé.

- **Oxydation anodique** (croissance électrolytique d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde protectrice). Matériaux concernés : alliages d'aluminium (NF A 91-400 à 416 et 91-450). Résultat recherché : esthétique, protection contre la corrosion, protection contre les rayures.
- **Sulfuration** (croissance électrolytique anodique d'une couche de sulfure métallique). Matériaux concernés : aciers (NF EN ISO 3892). Résultat recherché : protection contre la corrosion, durcissement superficiel.
- **Phosphatation** (croissance en bain chimique d'une couche de phosphates métalliques complexes). Matériaux concernés : alliages métalliques (NF EN ISO 9717). Résultat recherché : protection contre la corrosion, durcissement superficiel.

13.4.4 Application d'un revêtement

Un matériau différent de celui du substrat est déposé sur la surface, sous forme d'une couche d'épaisseur physiquement bien définie, qui vient s'ajouter à la cote initiale de la pièce. Son adhérence au substrat

est de qualité variable et largement conditionnée par une bonne préparation de la surface initiale (notamment décapage mécanique et chimique, application d'un promoteur d'adhérence...). Si la surface initiale est rugueuse, des porosités peuvent subsister à l'interface dépôt/substrat et compromettre l'adhérence.

Exemples de dépôts par « voie humide » :

- **Revêtements électrochimiques** : dépôts cathodiques par électrolyse. Matériaux concernés : tous les substrats métalliques, ou les substrats dont la surface a été préalablement rendue conductrice par un dépôt métallique; pratiquement tous les métaux peuvent être déposés, purs ou en alliages. Résultat recherché : résistance à la corrosion et à l'usure.
- **Dépôts chimiques** : dépôt d'un métal d'apport par immersion du substrat dans un bain réactif (par exemple, chrome ou nickel chimique sur pièces en acier). Matériaux concernés : aciers et alliages métalliques. Résultat recherché : esthétique, protection contre la corrosion, durcissement superficiel.
- **Revêtements de métal fondu** : revêtement « au trempé » , par immersion de la pièce dans un bain de métal protecteur à bas point de fusion (Zn pour la galvanisation, Sn pour l'étamage, Al). L'épaisseur de la couche est conditionnée par la viscosité et la masse volumique du métal liquide. Matériaux concernés : substrats métalliques chimiquement compatibles avec le métal du dépôt et à température de fusion supérieure. Résultat recherché : esthétique, protection contre la corrosion (en particulier protection cathodique lorsque le revêtement joue le rôle d'anode sacrificielle).
- **Peintures** : dépôt, par des moyens très divers, d'un revêtement polymère en solution ou dispersion liquide sur le substrat, puis densification par évaporation de la phase liquide (éventuellement réticulation par recuit). Matériaux concernés : tous types de substrats. Résultat recherché : protection contre la corrosion, esthétique.
- **Variante : électrophorèse** : des gouttelettes de liquide à déposer sont attirées par le substrat sous l'effet d'un champ électrostatique, qui permet la couverture des formes creuses ou masquées. Matériaux concernés : substrats conducteurs électriques, procédé fréquemment

utilisé pour les peintures. Résultat recherché : protection contre la corrosion, esthétique.

Exemples de dépôts par « voie sèche » :

- **Placages** : mise en place d'une couche superficielle adhérente par collage, brasage, thermocompression, placage à l'explosif, ... Revêtement et substrat peuvent avoir des épaisseurs du même ordre. Matériaux concernés : tous types, selon la technique d'adhérence utilisée. Résultat recherché : protection contre l'usure ou la corrosion, esthétique.
- **Projection thermique** (NF EN 657) : de fines particules de poudre en fusion sont projetées sur le substrat par le jet de gaz d'une torche à plasma ou d'une torche à combustion continue ou pulsée. Matériaux concernés : tous les types de substrats tolérant l'élévation de température, dépôts métalliques, minéraux ou même polymères. Résultat recherché : résistance à la corrosion et à l'usure, esthétique.
- **Émaillage** : des particules de verre ou de céramique à forte fraction de phase vitreuse sont déposées à froid sur le substrat, et fondues sur place par élévation de température (four, chalumeau) pour former une couche continue protectrice. Matériaux concernés : substrats métalliques ou céramiques. Résultat recherché : protection contre la corrosion, esthétique.
- **Rechargement superficiel** : le matériau à déposer, en baguette ou en poudre, est fondu par passes successives d'un chalumeau, d'un faisceau laser ou d'une torche à plasma. Matériaux concernés : dépôts métalliques ou céramiques sur substrat métallique. Résultat recherché : protection contre l'usure et la corrosion, remise à la cote de surfaces fonctionnelles de pièces usées.
- **Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)** : les espèces chimiques à déposer sont obtenues par évaporation thermique ou par pulvérisation cathodique et se condensent sur le substrat, sous vide ou avec l'assistance d'un plasma de gaz rare. Les couches peuvent être très minces et sous fortes contraintes résiduelles; leur adhérence est améliorée par un décapage ionique du substrat. Matériaux concernés : pratiquement tous les types de matériaux, aussi bien comme substrats que comme dépôts. Résultat recherché : résistance à la corrosion et à l'usure, esthétique.

- **Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) :** les espèces à déposer sont obtenues directement sur la surface du substrat par réaction chimique entre des gaz, souvent à température élevée, selon le même principe que l'imprégnation en phase vapeur des fibres d'un composite. Les formes creuses et complexes sont mieux revêtues qu'en PVD, mais la vitesse de dépôt est souvent lente et la mise au point délicate. Matériaux concernés : tous les types de substrats tolérant l'élévation de température; les dépôts les plus courants sont des composés minéraux ou intermétalliques pour lesquels des précurseurs gazeux réactifs existent. Résultat recherché : résistance à la corrosion et à l'usure, esthétique.

13.5 MATÉRIAUX CELLULAIRES

De très nombreux matériaux peuvent être élaborés sous forme de **mousses** à cellules ouvertes ou fermées, sortes de « composites matière-vide », qui peuvent s'avérer utiles grâce à leur **faible masse volumique apparente**, leur **grande souplesse** et leur **grande capacité de déformation élastique et plastique** (absorption d'énergie de déformation, isolation thermique et phonique).

Le principal paramètre caractéristique d'une mousse est sa **densité relative** f , rapport entre la masse volumique apparente de la mousse ρ^* et celle du matériau des parois à l'état massif ρ :

$$f = \rho^* / \rho \quad (13.13)$$

Les modèles les plus simples permettent de décrire le module d'élasticité E^* de la mousse en fonction de celui du matériau massif E et de f par :

$$E^*/E = C_1 \cdot f^2 \quad (13.14)$$

et de manière analogue pour les limites d'élasticité :

$$R_e^*/R_e = C_2 \cdot f^{3/2} \quad (13.15)$$

C_1 et C_2 sont des constantes dont la valeur exacte dépend des matériaux et de la géométrie des cellules. Les valeurs $C_1 = 1$ et $C_2 = 0,3$ sont généralement acceptables pour les polymères. Cependant, ces modèles ne rendent compte de la réalité que pour de faibles densités

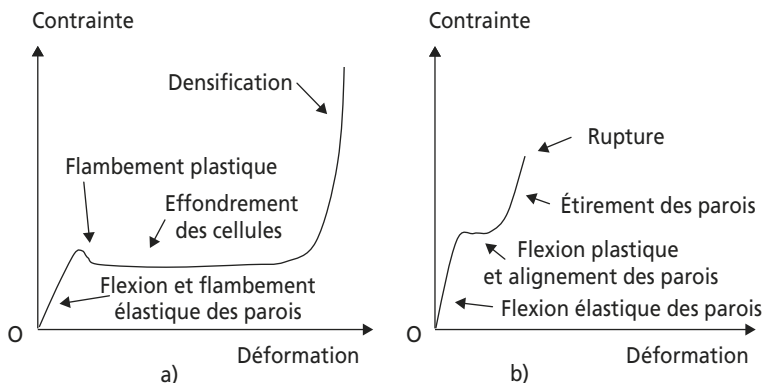


Figure 13.9 Comportement mécanique d'une mousse :
a) en compression; b) en traction.

Tableau 13.5 CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES À TEMPÉRATURE AMBIANTE
DE QUELQUES MOUSSES OU MATÉRIAUX CELLULAIRES.

Type de mousse	Masse volumique (Mg/m ³)	Température maximale d'utilisation (°C)	Coefficient de dilatation linéaire (10 ⁻⁶ /K)	Module de Young (GPa)	Résistance à la traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Ténacité (MPa · m ^{1/2})	Conductibilité thermique (W/mK)
Mousse d'aluminium	0,06 à 1	140 à 200	18 à 24	0,05 à 15	0,05 à 70	40 à 70	0,1 à 6	0,5 à 45
Mousse de verre	0,13 à 0,14	410 à 560	8,5 à 8,7	1	0,5	0,1 à 0,5	0,01 à 0,3	0,045
Balsa	0,1 à 0,2	120 à 150	4 à 21	0,1 à 6	0,5 à 25	0,4 à 2	0,3 à 1	0,04 à 0,12
Mousse polymère	0,01 à 1	50 à 170	20 à 220	10 ⁻⁵ à 2	0,01 à 40	0,2 à 400	0,001 à 2	0,02 à 0,23

relatives ($f < 0,1$) et de petites déformations ($|\Delta L/L_0| < 5\%$). En compression, le module apparent est en général plus faible qu'en traction, en raison du flambement élastique des parois; lorsque la contrainte augmente, ce flambement devient plastique; les comportements plastiques en traction et compression sont souvent dissymétriques et complexes (figure 13.9).

Le tableau 13.5 présente les principales caractéristiques de quelques matériaux cellulaires.

13.6 NANOMATÉRIAUX

L'usage est désormais établi de réserver l'appellation de **nanomatériaux** aux éléments de matière solides dont une dimension caractéristique est inférieure à environ $100\text{ nm} = 0,1\text{ }\mu\text{m}$. Cette dimension caractéristique peut représenter l'épaisseur d'une « nano-couche », le diamètre d'une « nano-fibre » ou la taille moyenne d'une « nano-particule » (l'une ou l'autre libre ou utilisée comme renfort dans un composite), ou la taille d'un « nano-grain » dans un matériau massif dit « nano-structuré ».

Mais est-il réellement légitime de parler de « nanomatériau » plutôt que simplement de « nano-objet » ou de « nano-structure » ? La matière possède-t-elle réellement des propriétés d'usage différentes lorsque ses contours ou ses subdivisions s'amenuisent à cette échelle, qui représente approximativement un millier d'atomes mis côte à côte ? La réponse à cette question est clairement affirmative : à la surface libre d'un solide – ou le long d'une interface interne – les forces d'interaction que subit un atome ou une molécule du fait de ses liaisons avec ses voisins sont à l'évidence différentes de ce qu'elles sont au cœur du même solide; l'environnement atomique n'étant ni homogène, ni isotrope, leur résultante n'est pas nulle et conduit à des distances interatomiques d'équilibre différentes de leur valeur au cœur du matériau. Dans un agglomérat atomique de petite taille, les perturbations liées à la proximité des surfaces se font sentir jusqu'au centre de l'amas. De ce rapport surface/volume élevé résultent des propriétés physico-chimiques spécifiques.

13.6.1 Exemple des nano-objets en carbone

Popularisées par de nombreux articles de presse, ces nano-particules résultent de la réticulation d'atomes de carbone dans des conditions spécifiques.

Grâce à une distribution particulière de leurs électrons de valence, 6 atomes de carbone s'associent facilement pour former un motif hexagonal, noyau de la molécule de benzène C_6H_6 (cf. § 11.1.1). Ce motif constitue également la base du réseau bidimensionnel des plans de **graphène** (figure 13.10.a); eux-mêmes constituent les feuillets qui structurent le graphite et lui confèrent ses propriétés lubrifiantes bien connues en glissant les uns sur les autres. Les plans de graphène peuvent s'enrouler et se refermer sur eux-mêmes pour former des **nano-tubes** de carbone (figure 13.10.b), dont la paroi peut comporter un ou plusieurs feuillets superposés. Mais les motifs hexagonaux du graphène peuvent également s'organiser, moyennant quelques adaptations topologiques, sous forme de volumes quasi-sphériques appelés **fullerènes** (en hommage à l'architecte Buckminster Fuller et à ses dômes géodésiques). Si $2n$ est le nombre d'atomes de carbone ainsi organisés, la surface du fullerène correspondant est alors constituée de $(2n-20)/2$ motifs hexagonaux et de 12 motifs pentagonaux. Le plus commun de ces fullerènes est le C_{60} , qui ressemble à un ballon de football fait de 20 hexagones et 12 pentagones (figure 13.10.c).

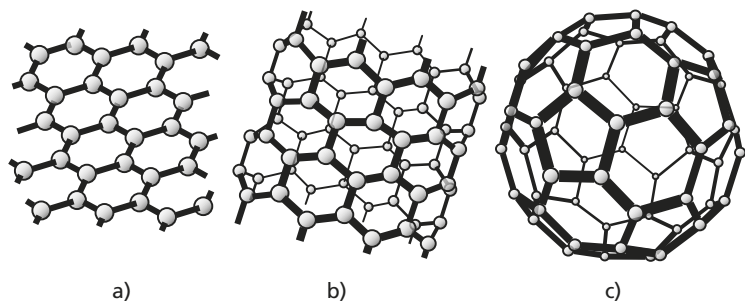


Figure 13.10 Représentation schématique d'un plan de graphène (a), d'un nano-tube de carbone monofeuillet (b) et d'un fullerène C_{60} (c).

Toutes les variantes de ces divers types de nanoparticules de carbone se forment spontanément dans les suies et fumées de combustion, dans les arcs électriques entre électrodes de carbone ou lors de certaines réactions catalytiques de craquage d'hydrocarbures. De nombreux travaux sont consacrés à améliorer les rendements d'obtention sélectifs de certaines d'entre elles.

13.6.2 Usages actuels et prospectifs des nanomatériaux

Les propriétés – tant physiques que mécaniques – des nano-objets de carbone décrits ci-dessus sont surprenantes : s'il était possible de substituer des nanotubes de carbone à tous les matériaux d'une automobile, compte tenu de leur masse volumique, celle-ci ne pèserait guère plus d'une trentaine de kilogrammes. Conducteurs de l'électricité, leur solidité et leur rigidité (à la flexion ou à la traction pour les nano-tubes) sont considérables et plus proches de celles du carbone-diamant que du graphite. Qui plus est, leur forme creuse permet de les envisager comme réservoirs de stockage de molécules : le di-hydrogène H_2 par exemple, ou des molécules bio-actives que la petite taille des particules permettrait d'envoyer délivrer à des endroits ciblés d'un organisme vivant en vue d'effets thérapeutiques localisés.

Depuis la découverte des fullerènes de carbone en 1985, on s'est aperçu que ces diverses morphologies d'objets nanométriques étaient possibles et relativement stables pour de nombreux éléments ou composés, que l'on s'efforce d'élaborer et de caractériser : nanoparticules métalliques ou céramiques (TiO_2 , Al_2O_3), fullerènes de bore, nanotubes de nitrure de bore ou d'or, nano-poutres, nanofils (rapport longueur/diamètre allant jusqu'à 10 000) de carbone ou de métaux divers, nano-rubans de métaux ou d'oxydes métalliques, nano-feuillets de silicates (y compris des argiles naturelles), nano-feuilles de verre, etc.

Si certaines nano-particules d'oxydes (ZnO ou TiO_2 par exemple) sont depuis longtemps utilisées comme pigments ou dans l'industrie pharmaco-cosmétique, on imagine facilement tout le parti qui est attendu de l'utilisation de nano-objets comme **renforts mécaniques dans des composites** : les seuils de percolation du squelette de renfort sont

atteints dès 1 à 5 vol.% avec des nano-fibres à fort élanement; à fraction volumique identique, les interactions entre renforts et renforts/matrice augmentent considérablement avec le rapport surface/volume des renforts. Déjà, des confirmations expérimentales de ces effets ont été obtenues pour des composites à matrice organique renforcés par des nano-feuilles d'argile (alumino-silicates) ou des nanofibres de cellulose convenablement dispersés.

L'utilisation comme **détecteurs** où **catalyseurs** est un autre domaine évident d'application où le grand rapport surface/volume laisse prévoir des performances inégalées (photocatalyseurs ou détecteurs de gaz à nanoparticules de TiO_2 ,...).

Des nano-amas métalliques convenablement nombreux et organisés sur la surface d'un semiconducteur peuvent constituer des « boîtes quantiques » utilisables pour le stockage d'information. Des nano-poutres métalliques, des nano-fils de métaux, de carbone ou de silicium constituent les éléments de base de **nano-dispositifs électromécaniques** (*Nano-ElectroMechanical Systems*, ou NEMS) ou d'une nouvelle **nano-électronique** à très haute densité d'intégration que l'on commence à développer. Des couches minces d'épaisseur nanométrique présentent des propriétés magnétiques, électroniques et mécaniques particulières en raison des effets de confinement 2D qui y apparaissent.

Mais outre ces nano-objets, on observe également des conséquences remarquables de la structuration de matériaux massifs – notamment métalliques – sous forme d'agglomérats de nano-grains : très haute résistance mécanique combinée à une ductilité encore importante, amélioration de la tenue à la fatigue, forte capacité de déformation super-plastique, décroissance de la température de transition ductile-fragile pour les aciers (cf. 6.4.3), etc. Ces **matériaux massifs nanostructurés** peuvent être obtenus par divers procédés comme la déformation plastique intense d'un alliage, la mécano-synthèse (attrition, broyage prolongé et agglomération de poudres) ou la nano-cristallisation contrôlée d'un verre. Utilisées comme revêtements fonctionnels (anti-usure par exemple), des couches minces de ces matériaux métalliques ou céramiques nanostructurés bénéficient de ces propriétés exceptionnelles tout en restant transparents, puisque la taille des nano-grains y est largement inférieure aux longueurs d'onde de la lumière visible.

L'impact sanitaire des nanomatériaux fait parfois l'objet de polémiques largement injustifiées. Elles ont néanmoins pour bases deux risques potentiels réels :

- Le premier est intrinsèquement lié à la petite taille des nanoparticules, qui leur permet de pénétrer facilement dans les organismes humains ou animaux, par les voies naturelles ou même à travers la peau. Ainsi, elles peuvent avoir des effets beaucoup plus nocifs qu'à l'état plus massif; par inhalation, elles peuvent pénétrer au plus profond des poumons et risquent de s'enkyster dans la paroi des alvéoles pulmonaires, provoquant de graves maladies inflammatoires, comme le font les nano-fibres d'amiantes ou la poussière de silice. La manipulation des nano-objets de synthèse exige donc assurément de sérieuses précautions sanitaires, ni plus ni moins que toute exposition forte aux nanoparticules diverses (suies, poussières, fumées, aérosols,...) ou aux divers composés toxiques qui contaminent déjà notre environnement.
- Le second est induit par les applications potentielles des nanoparticules comme « nano-réservoirs » fonctionnalisés, capable de transporter des substances éventuellement nocives en des endroits ciblés de l'organisme humain (voire d'agir comme des « nano-actionneurs » ou des « nano-espions »), si des individus malveillants les y font pénétrer subrepticement. Outre le fait que de telles applications sont encore purement spéculatives, il existe déjà une telle panoplie de substances chimiques toxiques ou d'agents pathogènes, à l'action éprouvée, tellement plus faciles à obtenir et à mettre en œuvre, qu'on se demande quel intérêt décisif pourraient bien y trouver leurs utilisateurs éventuels...

En somme, si rajouter un risque dans notre environnement n'est jamais une chose souhaitable, les nanomatériaux ne représentent à l'heure actuelle qu'un risque sanitaire marginal et peuvent déboucher aussi bien sur des applications utiles que sur des dérives dangereuses. Comme pour toute technologie – nouvelle ou ancienne – le développement visé relève de la responsabilité et de l'éthique de son promoteur, et la gestion des risques, de celle du citoyen !

Chapitre 14

Sélection des matériaux

Un produit fini mis sur le marché est destiné à remplir au mieux une certaine fonction. Il doit de surcroît pouvoir trouver preneur à un prix qui couvre (et si possible dépasse) son coût de production. Les qualités fonctionnelles et économiques de ce produit découlent de la conjonction de caractéristiques très diverses, qui ont leur origine à la fois (figure 1.1) :

- dans la **géométrie**, les choix de calcul, de dessin et de dimensionnement effectués au moment de la **conception**, avec pour objectif les exigences fonctionnelles et économiques du produit final ;
- dans le (les) **matériau(x)** sélectionné(s) pour fabriquer le composant ou le produit, approprié(s) lui(eux) aussi au « profil » fonctionnel et économique à atteindre ;
- dans les **procédés** de fabrication et de traitement retenus pour ce produit, qui participent à l'obtention des caractéristiques souhaitées, et sont conditionnés, réciproquement, par la nature du matériau travaillé et la géométrie à obtenir.

Ces différents aspects de la définition d'un produit fini, que recouvre idéalement le terme de « conception intégrée », sont eux-mêmes étroitement interactifs. Il est donc nécessaire de baser la sélection du matériau conjointement sur les exigences géométriques, fonctionnelles et de fabrication relatives au produit final à obtenir (sans oublier la place souvent prépondérante qu'occupent les impératifs économiques). Les matériaux envisagés s'avéreront plus ou moins adaptés à ces deux types d'exigences à travers leurs propriétés dites fonctionnelles d'une part, et opératoires (au sens « relatives à la mise en œuvre ») d'autre part.

Le choix est très large *a priori*, puisque le nombre de matériaux de toutes catégories disponibles chez l'ensemble des fournisseurs mondiaux est estimé à 60 000 à 80 000.

14.1 PROPRIÉTÉS D'USAGE

Les propriétés d'usage – fonctionnelles ou opératoires – des matériaux sont de nature extrêmement diverses (tableau 2.4). Si les **propriétés objectives** sont relativement faciles à mesurer expérimentalement et reproductibles (cf. chapitres précédents), les **propriétés attribuées** sont étroitement liées au contexte culturel, technique et économique dans lequel on les évalue.

Il appartient au concepteur d'énoncer dans le Cahier des Charges Fonctionnel de son produit les termes relatifs au matériau utilisé, tant du point de vue de la fonction en service que de la mise en œuvre. Il sera important, pour le travail d'évolution du cahier des charges et d'analyse de la valeur des solutions proposées, de **faire apparaître explicitement** deux classes de propriétés :

- les **propriétés indispensables** (ou rédhibitoires), comme la transparence pour un composant optique, la conductivité pour un conducteur électrique;
- des **propriétés intéressantes**, sans être forcément indispensables, comme un faible coût spécifique, une faible masse volumique, une bonne tenue en environnement humide...

Dans un premier temps, le concepteur pourra ainsi procéder à une **élimination** de tous les matériaux qui ne possèdent pas les propriétés indispensables. Dans un second temps se posera le problème de l'**optimisation du choix** entre les matériaux restants.

14.2 ADÉQUATION MATÉRIAU-FONCTION

Dans les cas les plus simples, le cahier des charges fonctionnel du produit à fabriquer met en évidence la nécessité pour certaines caractéristiques du matériau employé d'avoir directement certaines valeurs, définissables

par des **seuils** (maximum ou minimum) ou par des **intervalles** acceptables lorsqu'elles sont quantifiables. Les propriétés qualitatives, quant à elles, pourront faire l'objet de classifications en « niveaux de qualité » qui permettront de repérer les matériaux les plus performants.

Il en va souvent différemment, lorsque les exigences fonctionnelles se présentent, à l'analyse, sous forme d'une combinaison de caractéristiques du matériau et de la géométrie de la pièce à réaliser. Prenons l'exemple simple de la conception d'une colonne de longueur L (imposée) et à section circulaire pleine de rayon r (libre) destinée à supporter une charge axiale F donnée en compression. Le dimensionnement de la colonne sur la base d'un calcul à l'écrasement plastique conduit à lui donner un rayon minimum tel que :

$$F / \pi r^2 = R_e \quad (14.1)$$

où R_e représente la limite d'élasticité du matériau utilisé. Mais cette formule de dimensionnement ne permet pas de trancher entre les matériaux candidats, car elle fournit toujours une solution possible en r :

$$r = \sqrt{F / \pi \cdot R_e} \quad (14.2)$$

Il convient donc d'y combiner un **critère de sélection**, sous forme d'une caractéristique globale du produit fini qu'il conviendra de maximiser ou minimiser, permettant ainsi d'optimiser le choix : coût minimum, encombrement minimum, masse minimale...

Dans l'exemple précédent, la masse M de la colonne s'écrit :

$$M = \pi r^2 \cdot L \cdot \rho \quad (14.3)$$

où ρ est la masse volumique du matériau employé. On peut y substituer l'expression 14.2 de la variable libre r :

$$M = F \cdot L \cdot (\rho / R_e) \quad (14.4)$$

Si on souhaite minimiser M , F et L étant imposées, (14.4) indique que, toutes choses égales par ailleurs, il convient de choisir le matériau qui possède le rapport ρ / R_e minimum. Dans la logique d'une démarche d'optimisation, ceci se traduira plutôt par la recherche d'une valeur maximale de la quantité :

$$I = (R_e / \rho) \quad (14.5)$$

La quantité I ainsi définie sera appelée **indice de performance** du matériau. Il est calculable pour tous les matériaux candidats potentiels, parmi lesquels seront favorisés évidemment ceux qui possèdent les plus fortes valeurs de I . Soulignons que l'expression de cet indice est spécifique à la fois de l'application visée, du critère d'optimisation choisi et de la méthode de calcul de dimensionnement. Ainsi, pour l'exemple d'une colonne en compression, un calcul à l'écrasement plastique d'une part, un calcul au flambage d'autre part, conduira à deux séries différentes d'indices de performances pour les critères d'optimisation envisagés dans le tableau 14.1.

Tableau 14.1 CONCEPTION D'UNE COLONNE DE LONGUEUR L IMPOSÉE, DE RAYON r LIBRE, DEVANT RÉSISTER À UNE FORCE DE COMPRESSION F . R_e EST LA LIMITE D'ÉLASTICITÉ DU MATÉRIAU UTILISÉ, E SON MODULE DE YOUNG, ρ SA MASSE VOLUMIQUE ET p SON PRIX AU KILOGRAMME.

Méthode de calcul $\Rightarrow$ Critère d'optimisation $\Downarrow$	Écrasement plastique Exigence fonctionnelle $F = \pi r^2 \cdot R_e$	Flambage Exigence fonctionnelle $F = \pi^3 E r^4 / 16 L^2$
Coût minimum $C = \rho L \cdot \pi r^2$	Indice de performance $I_1 = R_e / \rho p$	Indice de performance $I_2 = E^{1/2} / \rho p$
Masse minimum $M = \rho L \cdot \pi r^2$	Indice de performance $I'_1 = R_e / \rho$	Indice de performance $I'_2 = E^{1/2} / \rho$

Lorsque les indices de performance revêtent des expressions simples comme dans le tableau 14.1, une sélection rapide, bien que grossière, peut être faite graphiquement à l'aide de **cartes de propriétés** qui permettent de localiser les catégories de matériaux offrant les meilleures combinaisons de caractéristiques. La figure 14.1 présente ainsi, en coordonnées logarithmiques, pour différentes classes de matériaux, les zones de valeurs des deux caractéristiques E et ρ qui interviennent dans l'indice

de performance I'_2 du tableau 14.1. Dans le plan de ce graphe, E , ρ , et I'_2 sont reliés par :

$$\log E = 2 \log \rho + 2 \log I'_2 \quad (14.6)$$

et par conséquent, une droite de pente 2 relie tous les matériaux ayant une même valeur d'indice I'_2 . Augmenter l'ordonnée à l'origine de cette droite permet d'isoler les matériaux dotés des meilleurs indices de performance pour l'application visée, le critère d'optimisation et le mode de calcul choisis : les bois, les composites et les céramiques techniques. On pourrait traiter par des procédures analogues les autres indices du tableau 14.1 et affiner la sélection à l'aide de cartes plus détaillées.

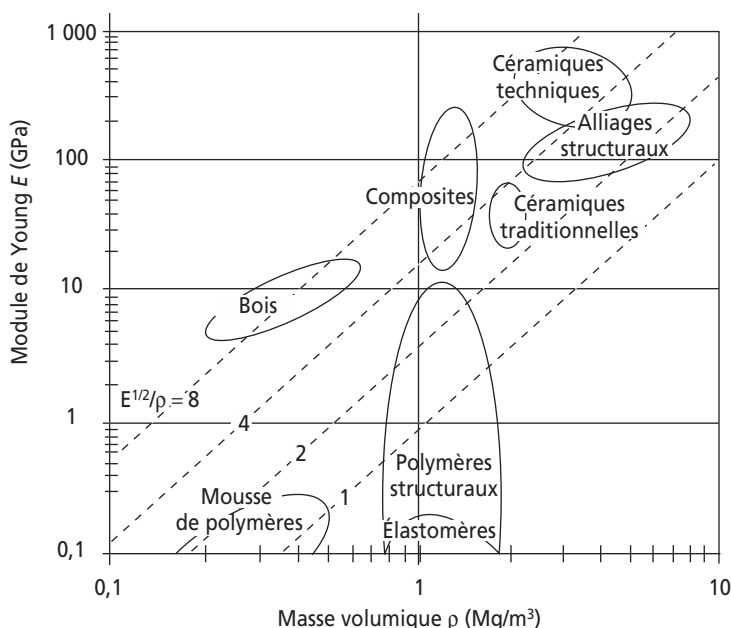


Figure 14.1 Carte module de Young $E \times$ masse volumique ρ pour différentes classes de matériaux. Les droites de pente 2 reportées sur cette carte représentent les lignes d'isovaleur de l'indice de performance $I'_2 = E^{1/2}/\rho$ (résistance au flambage à masse minimale).

14.3 ADÉQUATION MATÉRIAU-PROCÉDÉ

Les principales caractéristiques des couples matériaux-procédés de fabrication à retenir dans une perspective de sélection peuvent se limiter à :

- La **taille** de la pièce, mesurée globalement par son volume V ou sa masse M , reliées par la masse volumique ρ du matériau qui la constitue.
- La **forme générale** de la pièce, que l'on peut caractériser grossièrement par l'élancement λ , rapport entre la plus petite e et la plus grande L des cotes générales de la pièce :

$$\lambda = e / L \quad (14.7)$$

- La valeur absolue de la **plus petite cote** de détail à obtenir sur la pièce est également un critère important de choix du procédé : ce peut être l'épaisseur minimale de matière, ou le plus petit rayon de courbure coté.
- La **complexité** de la forme à réaliser, paramètre crucial, mais difficile à quantifier (facteur de forme de la section, rapport surface sur volume de la pièce, rapport surface réelle de la pièce sur surface du parallélépipède enveloppe, ou encore rapport masse de la pièce sur masse du solide enveloppe, etc.).
- Les **tolérances dimensionnelles** fonctionnellement nécessaires sur certaines cotes de la pièce.
- L'état de surface de la pièce, pour lequel une **rugosité** maximale peut s'avérer nécessaire, en particulier sur certaines surfaces fonctionnelles.
- L'effectif de la **série** (nombre de pièces identiques à fabriquer n) qui conditionne l'amortissement, sur chaque pièce, des études et des équipements utilisés, ainsi que l'usure des outillages.
- Toutes les **caractéristiques technologiques** des procédés : nature des installations, type et puissance des machines employées, détail des conditions opératoires et des méthodes de conduite et de contrôle, etc.
- La **cadence de production** des installations, que nous désignerons par $\dot{n}$ (= nombre de pièces produites par unité de temps), ou son inverse le **temps unitaire** mis pour fabriquer une pièce (= $1/\dot{n}$). Elle dépend des caractéristiques technologiques précédemment citées, et notamment de la capacité de production, du degré d'automatisation, et somme toute du rendement du procédé mis en œuvre.

- La **température** maximale de travail acceptable pour un procédé, qui doit être comparée à la température de fusion du matériau traité. Le fait d'avoir la capacité technique de dépasser l'ordre de grandeur typique de 50 % de la température absolue de fusion T_f du matériau permet de travailler « à chaud », c'est-à-dire en profitant de tous les mécanismes de déformation thermiquement activés. Ceci sera qualitativement vérifié que l'on opère sur des alliages métalliques, des céramiques, des verres ou des polymères.
- La **dureté** du matériau travaillé peut à elle seule laisser préjuger, de manière sommaire mais significative, de l'intensité des efforts à appliquer pour déformer ou usiner le matériau, ou bien de l'usure probable des outillages, et constitue finalement un paramètre important du choix.
- L'**impact sur l'environnement** du couple matériau – procédé employé entre de plus en plus en ligne de compte dans le contexte scientifique, économique, législatif et culturel actuel.
- Chaque procédé de fabrication particulier donne également lieu à la définition d'indices mesurant l'aptitude des différents matériaux à être traités par ce procédé : **coulabilité, formabilité, emboutissabilité, usinabilité, soudabilité...** Tous ces indices ou indicateurs qualitatifs plus spécifiques peuvent naturellement être utilisés pour préciser le classement d'adéquation matériau-procédé, en plus des caractéristiques générales listées ci-dessus.
- Le **coût de production** par pièce fabriquée est conditionné par le coût au kilogramme du matériau brut, mais aussi par le coût de mise en œuvre de ce matériau – donc le procédé choisi – et aussi en amont par le prix de l'énergie consommée.

La valeur de ce paramètre-clé de la procédure de sélection, qui constitue souvent le critère prioritaire d'optimisation, découle de pratiquement toutes les caractéristiques évoquées ci-dessus : toutes ont en effet des implications économiques directes ou diffuses, ce qui fait du coût de production une grandeur éminemment difficile à prévoir, et même parfois à chiffrer a posteriori. Néanmoins, une formule générale analytique peut être proposée, permettant de s'approcher d'une estimation *a priori* réaliste du coût de production d'une pièce C (figure 14.2) :

$$C = C_m + (C_c / n) + (C_t / \dot{n}) \quad (14.8)$$

avec :

C_m = coût au kilogramme de la totalité du matériau brut nécessaire par pièce;

C_c = coût du capital d'investissements nécessaires (bâtiments, outillages, mise au point, frais fixes...);

C_t = coût horaire du travail nécessaire (main d'œuvre, consommables, énergie, gestion, stockage, frais de fonctionnement...);

n = nombre de pièces de la série;

$\dot{n}$ = cadence de production des pièces.

Bien que simple et logique, cette formule s'avère difficile à mettre en pratique, en raison des difficultés d'évaluation précise de chacun

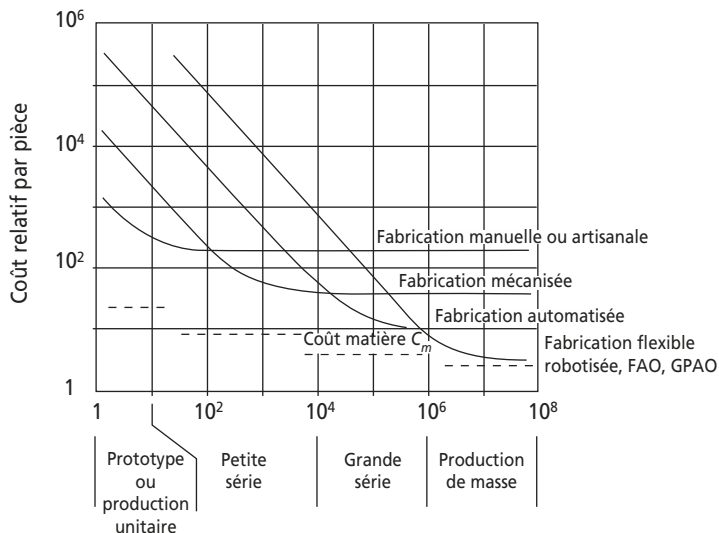


Figure 14.2 Évolution qualitative du coût unitaire d'une pièce, en fonction de l'effectif de la série produite.

Différents niveaux d'automatisation et de productivité – supposés applicables à un même matériau brut – conduisent à des coûts limites différents à partir de séries suffisantes. Le coût-matière C_m évolue de manière dégressive avec le tonnage de matériau brut travaillé.

de ses termes. On peut cependant esquisser les grandes tendances d'évolution du coût qu'elle prévoit, et que montre qualitativement la figure 14.2 :

- Lorsque l'effectif n de la série s'accroît, le coût diminue pour tendre vers la valeur limite incompressible $C = C_m + (C_t / n)$.
- Lorsque le niveau d'automatisation de la production s'accroît, entraînant une augmentation de la productivité et des cadences, cette valeur limite s'abaisse, mais ne devient plus intéressante qu'à partir d'un nombre plus élevé de pièces, car le coût de l'investissement à amortir est lui aussi plus élevé (donc augmente l'ordonnée à l'origine de la courbe pour n tendant vers 0).
- En vertu de la théorie macro-économique dite des « rendements d'adaptation », le coût-matière C_m décroît avec le tonnage de matériau travaillé. Ces coûts des différents matériaux (figure 14.3) sont très difficiles à situer de manière fiable et stable, car extrêmement dépendants du prix de l'énergie, nécessaire pour leur élaboration, ainsi que de l'offre et de la demande mondiales – sans parler des

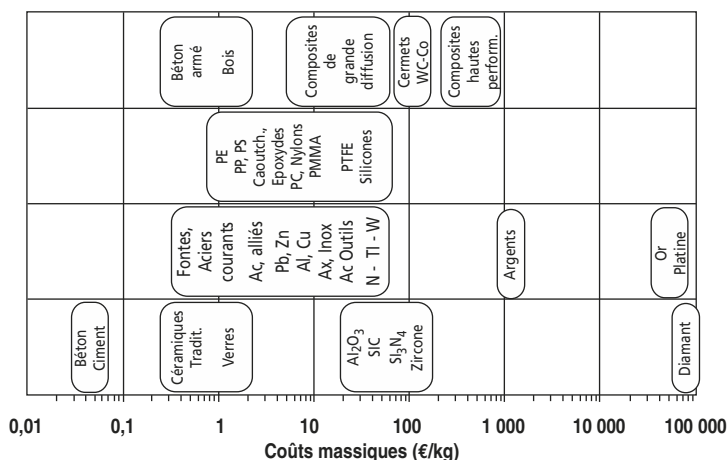


Figure 14.3 Ordres de grandeur des coûts massiques des principaux matériaux avant mise en œuvre.

matières premières qui sont en même temps sources d'énergie (comme le pétrole, matière première de nombreux polymères de synthèse) ou valeurs financières (comme l'or, l'argent ou le diamant).

- Correctement utilisée, cette modélisation peut donc permettre de prévoir la série minimale nécessaire pour amortir un équipement de production donné, et les résultats économiques associés – en l'absence d'incident imprévu !

À chaque couple matériau – procédé de fabrication peut être associée une zone opératoire dans l'hyper-espace des variables ci-dessus : le **domaine de capacité** du couple matériau-procédé. La procédure de sélection consiste à situer dans cet hyper-espace le point de fonctionnement correspondant aux impératifs fonctionnels de la pièce, et à recenser quels sont les procédés de fabrication dont les zones de capacité contiennent ce point de fonctionnement. Des cartes de procédés et des techniques graphiques peuvent également être utilisées pour cette démarche, tout comme des méthodes de sélection assistée par ordinateur.

Il convient cependant de ne pas perdre de vue que l'obtention d'une pièce finie se fait rarement à l'aide d'un seul procédé de fabrication, mais bien plutôt grâce à une succession de procédés de mise en forme, traitement et finition, adaptée au matériau travaillé (figure 14.4). Pour une pièce donnée, il n'existe pas de solution unique de combinaison matériau-gamme de fabrication. L'optimisation globale exigera alors de faire le bilan des avantages et inconvénients de diverses possibilités de parcours, associées à différents matériaux possibles, en considérant à chaque fois l'ensemble de la gamme de fabrication, aussi loin qu'on puisse la maîtriser.

14.4 SÉLECTION MULTICRITÈRES

Après l'étape d'élimination des matériaux ne possédant pas les propriétés fonctionnelles indispensables, se présente celle de l'optimisation du choix du couple matériau-procédé, sur la base d'indices de performances ou de critères qui sont en général multiples, voire contradictoires.

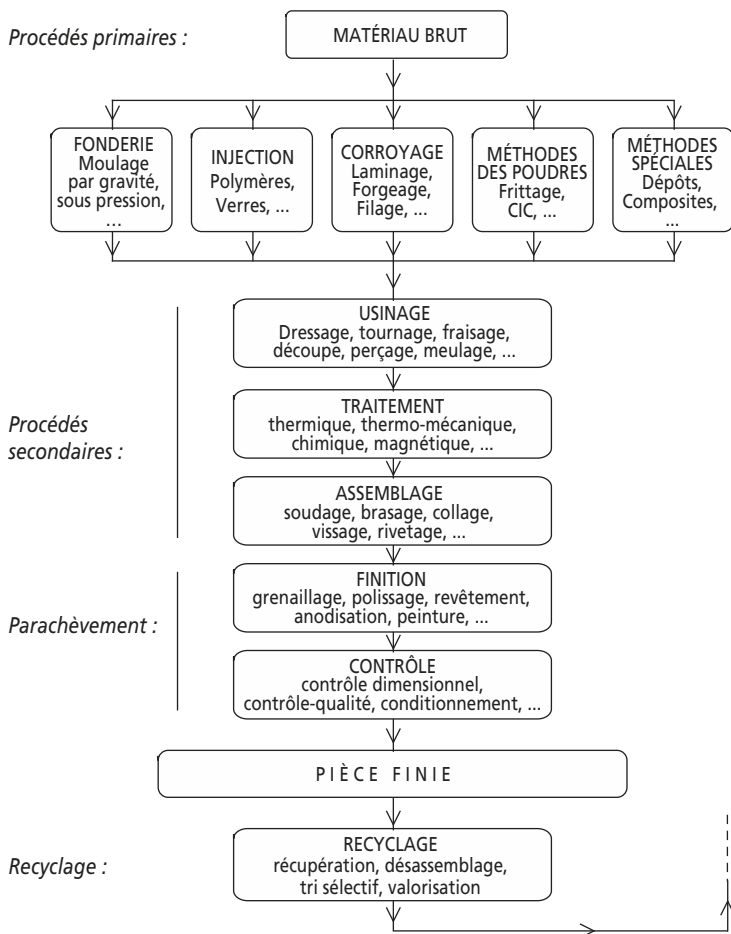


Figure 14.4 Classification schématique des procédés selon leur méthodologie de mise en œuvre.

Le parcours suivi par une pièce le long de cet organigramme est rarement linéaire et demande à être optimisé en fonction des circonstances, car il est rare qu'une seule solution de parcours soit possible pour aboutir à une pièce finie donnée.

Techniques graphiques. Elles consistent à comparer, sur des axes parallèles ou en étoile représentant chacun des critères, la performance de chaque solution possible à la performance (ou l'intervalle de performance) idéalement souhaitée. La visualisation favorise une appréciation qualitative de la qualité de chaque solution.

Techniques analytiques. Elles reviennent à des calculs de moyennes pondérées des différents indices de performance de chaque solution possible. Le rôle essentiel du concepteur réside alors dans le choix des coefficients de pondération.

Systèmes experts d'aide au choix assisté par ordinateur. Couplés à des bases de données, leur intérêt réside dans leur puissance de calcul, qui permet l'examen systématique d'un grand nombre de solutions. Mais sur un problème aussi dépendant du contexte, même un système expert ne pourra ni ne devra jamais priver l'opérateur de sa part de décision : le logiciel devra fonctionner de manière transparente, pour préserver – et même imposer – la possibilité lucide d'analyses, de choix et d'options parfois contraires à la logique apparente.

On se souviendra à ce stade de règles générales de conception :

- Le dimensionnement d'une pièce finie permet de définir son **volume** plutôt que sa masse, qui n'est que la conséquence du choix d'un matériau pour la réaliser.
- La minimisation de la masse n'est à rechercher que si elle est réellement un critère fonctionnel important (véhicules de transport, etc.); dans la plupart des cas, elle conduit à une complexification du mode de fabrication et à un raccourcissement de durée de vie.
- N'exiger que le **juste nécessaire**. Les performances superflues par rapport aux besoins réels de l'utilisateur sont coûteuses. Elles ne peuvent se justifier qu'en raison d'impératifs aussi difficiles à quantifier que l'image de marque d'une firme ou d'un produit.
- Le choix d'un matériau et d'un procédé adapté se fait par **approximations successives** : au stade de l'avant-projet, il ne porte que sur la classe de matériau optimale et les procédés qui lui sont associés; au stade de l'industrialisation, il doit aller jusqu'à la nuance précise, les débits, le fournisseur, la gamme de fabrication. À chaque stade

de la conception, une démarche d'**analyse de la valeur** de la solution retenue doit permettre de critiquer et de remettre éventuellement en cause aussi bien le matériau choisi que le dessin de la pièce.

Stratégie d'industrialisation. Le choix d'un matériau a de telles conséquences techniques et économiques qu'on s'efforce en général de le tenir à l'écart du chemin critique de développement industriel d'un nouveau produit. C'est le rôle des services de recherche ou d'anticipation des entreprises que d'avoir testé, validé et tenu en réserve toute solution innovante dans ce domaine largement avant la phase de production industrielle d'une nouvelle pièce.

Annexes

CONSTANTES PHYSIQUES ET UNITÉS DE MESURES

Constante	Symbole	Valeur
Température du zéro absolu		$-273,2^{\circ}\text{C}$
Nombre d'Avogadro	N_A	$6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Base des logarithmes naturels	e	2,718
Constante de Boltzmann	k	$1,381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Charge de l'électron		$1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante de Faraday	F	$9,649 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante molaire des gaz parfaits	R	$8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Moment magnétique de l'électron		$9,274 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$
Permittivité du vide	ϵ_0	$8,854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
Constante de Planck	h	$6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Masse de l'électron au repos		$9,110 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Masse du neutron au repos		$1,675 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Masse du proton au repos		$1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Unité de masse atomique	u_{ma}	$1,661 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Vitesse de la lumière dans le vide	c	$2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Volume d'un gaz parfait dans les conditions TPN (c-à-d à 0°C et sous une pression d'une atmosphère, soit $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$)		$22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ environ
Fréquence de Debye	ν_D	10^{13} Hz

CONVERSION D'UNITÉS – TABLEAU GÉNÉRAL

Angle	1 rad = 57,30°
Devises	1 € = US\$ 1,17 = UK£ 0,70 (en 2003)
Masse volumique	1 g cm ⁻³ = 1Mg · m ⁻³
Coefficient de diffusion	1 cm ² s ⁻¹ = 10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
Viscosité dynamique	1P (poise) = 0,1 Pa · s (N · m ⁻² s ou poiseuille)
Force	1 kgf = 9,807 N 1 lbf = 4,448 N 1 dyn = 10 ⁻⁵ N
Longueur	1 mile = 1,609 km 1 pied (foot) = 304,8 mm 1 pouce (inch) = 25,4 mm 1 Å = 0,1 nm
Masse	1 ton (long) = 1,017 Mg 1 tonne = 1,000 Mg 1 ton (short) = 0,908 Mg 1 potiche (Hg-flask) = 34,50 kg 1 lb mass = 0,454 kg 1 troy oz = 31,103 g 1 avoirdupois oz = 28,35 g 1 carat = 0,20 g
Facteur d'intensité de contrainte	1 Ksi√in = 1,10 MPa√m = 1,10 MN · m ^{-3/2}
Energie de surface	1 erg cm ⁻² = 1 mJ · m ⁻²
Température	1 °F = 0,556 K 32 °F correspond à 0 °C
Volume	1 UK gallon = 4,546 × 10 ⁻³ m ³ 1 US gallon = 3,785 × 10 ⁻³ m ³ 1 L (litre) = 10 ⁻³ m ³

CONVERSION D'UNITÉS – CONTRAINTE ET PRESSION*

	MPa	dyn · cm ⁻²	lb · in ⁻² (ou p · s · i).	kgf · mm ⁻²	bar	long ton in ⁻²
MPa	1	10 ⁷	1,45 × 10 ²	0,102	10	6,48 × 10 ⁻²
dyn · cm ⁻²	10 ⁻⁷	1	1,45 × 10 ⁻⁵	1,02 × 10 ⁻⁸	10 ⁻⁶	6,48 × 10 ⁻⁹
lb · in ⁻² (ou p · s · i)	6,89 × 10 ⁻³	6,89 × 10 ⁴	1	7,03 × 10 ⁻⁴	6,89 × 10 ⁻²	4,46 × 10 ⁻⁴
kgf · mm ⁻²	9,81	9,81 × 10 ⁷	1,42 × 10 ³	1	98,1	63,5 × 10 ⁻²
bar	0,10	10 ⁶	14,48	1,02 × 10 ⁻²	1	6,48 × 10 ⁻³
long ton · in ⁻²	15,44	1,54 × 10 ⁸	2,24 × 10 ³	1,54	1,54 × 10 ²	1

* Pour convertir l'unité d'une colonne (ex. : bar) en unité d'une ligne (ex. : MPa) multiplier la première par le facteur situé à l'intersection colonne-ligne : 10 bars = 1 MPa.

CONVERSION D'UNITÉS – ÉNERGIE*

1 kWh = 3,600 MJ. 1 tonne de charbon = 8 000 kWh (thermique) = 2 500 kWh (électrique).

1 baril de pétrole (0,133 tonne) = 0,23 tec (tonne équivalent charbon).
1 tonne de pétrole = 1,7 tec.

	J	erg	cal	eV	BThU	$f_t \cdot \text{lbf}$
J	1	10^7	0,239	$6,24 \times 10^{18}$	$9,48 \times 10^{-4}$	0,738
erg	10^{-7}	1	$2,39 \times 10^{-8}$	$6,24 \times 10^{11}$	$9,48 \times 10^{-11}$	$7,38 \times 10^{-8}$
cal	4,19	$4,19 \times 10^7$	1	$2,61 \times 10^{19}$	$3,97 \times 10^{-3}$	3,09
eV	$1,60 \times 10^{-19}$	$1,60 \times 10^{-12}$	$3,83 \times 10^{-20}$	1	$1,52 \times 10^{-22}$	$1,18 \times 10^{-19}$
BThU	$1,06 \times 10^3$	$1,06 \times 10^{10}$	$2,52 \times 10^2$	$6,59 \times 10^{21}$	1	$7,78 \times 10^2$
$f_t \cdot \text{lbf}$	1,36	$1,36 \times 10^7$	0,324	$8,46 \times 10^{18}$	$1,29 \times 10^{-3}$	1

* Pour convertir l'unité d'une colonne (ex. : ergs) en unité d'une ligne (ex. : J) multiplier la première par le facteur situé à l'intersection colonne-ligne : $10^7 \text{ erg} = 1 \text{ J}$.

CONVERSION D'UNITÉS – PUISSANCE*

	kW	$\text{erg} \cdot \text{s}^{-1}$	cv	$f_t \cdot \text{lbs} \cdot \text{s}^{-1}$
kW ($\text{kJ} \cdot \text{s}^{-1}$)	1	10^{10}	1,36	$7,38 \times 10^2$
$\text{erg} \cdot \text{s}^{-1}$	10^{-10}	1	$1,36 \times 10^{-10}$	$7,38 \times 10^{-8}$
cv	$7,36 \times 10^{-1}$	$7,36 \times 10^9$	1	$5,50 \times 10^2$
$f_t \cdot \text{lbs} \cdot \text{s}^{-1}$	$1,36 \times 10^{-3}$	$1,36 \times 10^7$	$1,82 \times 10^{-3}$	1

* Pour convertir l'unité d'une colonne (ex. : kW) en unité d'une ligne (ex. : cv) multiplier la première par le facteur situé à l'intersection colonne-ligne : $0,736 \text{ kW} = 1 \text{ cv}$.

Bibliographie

Ouvrages généraux

Les matériaux : du fondamental aux applications (ouvrage collectif). Paris, L'Actualité Chimique, EDP Sciences, mars 2001.

Duneau M. et Janot C. – *La magie des matériaux*. Paris, Ed. Odile Jacob, 1996.

Jensen P. – *Entrer en matière. Les atomes expliquent-ils le monde ?* Paris, Seuil, 2001.

Michaud Y. (sous la direction de) – *Qu'est-ce que les technologies ? Chapitre VII : Matériaux en tous genres : l'ancien et le nouveau*. Université de tous les savoirs Vol. 5, Paris, Ed. Odile Jacob, 2001.

Papon P. – *La matière dans tous ses états*. Paris, Fayard, 2001.

Priester L. – *Les Matériaux*. Paris, CNRS Editions, 2008.

Références scientifiques et techniques, tous matériaux

Adda Y., Dupouy J.M., Philibert J. et Quéré Y. (sous la direction de) – *Techniques du laboratoire de science des matériaux (2 volumes)*. Paris, INSTN-CEA, 1993.

Ashby M.F. et Jones D.R.H. – *Matériaux, Volume 1 : propriétés et applications; Volume 2 : microstructure et mise en œuvre*. Paris, Dunod, 2008.

Bolton W. – *Newnes Engineering Materials Pocket Book*. Oxford, Newnes, 1996.

Callister W.D., Jr. – *Science et Génie des Matériaux*. Paris, coll. Sciences Sup, Dunod, 2003.

Chevalier S. – *Traitements de surface et nouveaux matériaux*. Ed. Université de Dijon, 2007.

- Colombié M. (sous la direction de) – *Référentiel « Pratique des matériaux industriels – Propriétés, choix, utilisation »*. Paris, Coll. Référentiels Dunod, 2008.
- Dorlot J-M, Baïlon J-P et Masou-nave J. – *Des matériaux*. Montréal, Editions de l'École Polytechnique de Montréal, 2000.
- Eberhart J-P. – *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Paris, Dunod, 1997.
- François D., Pineau A. et Zaoui A. – *Comportement mécanique des matériaux*, Vol. 1 : élasticité et plasticité. Vol. 2 : viscoplasticité, endommagement, mécanique de la rupture, mécanique du contact. Paris, Hermès, 1992.
- Iltschner B. (sous la direction de) – *Traité des Matériaux*. Lausanne, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes :
- Vol. 1 : *Introduction à la Science des Matériaux*. Mercier J-P et al., 2002.
- Vol. 2 : *Caractérisation expérimentale des matériaux-I : propriétés physiques, thermiques et mécaniques*. Degallaix S. et al., 2007.
- Vol. 3 : *Caractérisation expérimentale des matériaux-II : analyse par rayons X, électrons et neutrons*. Martin J.L. et al., 1998.
- Vol. 4 : *Analyse et technologie des surfaces; couches minces et tribologie*. Mathieu H.J. et al., 2003.
- Vol. 7 : *Comportement des matériaux dans les milieux biologiques*. Schmidt R., 1999.
- Vol. 8 : *Physique des Matériaux*. Gerl M. et al., 1997.
- Vol. 10 : *Modélisation numérique en science des matériaux*. Rappaz M. et al., 1998.
- Vol. 12 : *Corrosion et chimie de surface des métaux*. Landolt D., 2003.
- Vol. 13 : *Chimie des polymères : synthèses, réactions, dégradations*. Mercier J.P. et Marechal E., 1996.
- Vol. 14 : *Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques*. Kausch H. et al., 2001.
- Vol. 18 : *Physique et technologie des semiconducteurs*. Levy F., 1995.
- Vol. 19 : *Matériaux émergents*. Janot C. et Iltschner B., 2001.
- Vol. 20 : *Sélection des matériaux et des procédés de mise en œuvre*. Ashby M.F. et al., 2001.
- Jones D.R.H. – *Engineering materials*, Vol. 3 : *Materials Failure Analysis*. Oxford, Pergamon Press, 1993.
- Kessler J., Bourgeois R. et Chauvel H. – *Mérotech Génie des Matériaux*. Paris, Casteilla, 2001.

Lemaignan C. – *La rupture des matériaux*. Paris, EDP Sciences, 2003.

Meyers M.A. et Kumarchawala K. – *Mechanical Behavior of Materials*. Londres, Prentice Hall, 1999.

Perdigon J. – *Aide-mémoire : contrôle des matériaux*. Paris, Dunod, 2003.

<http://www.asminternational.org>

<http://www.azom.com>

<http://www.matter.org.uk>

<http://www.webelements.com>

Matériaux métalliques

Adda Y., Dupouy J.M., Philibert J. et Quéré Y. (sous la direction de) – *Éléments de Métallurgie Physique*. Paris, INSTN-CEA, 1987:

Vol. 1 : Rappels.

Vol. 2 : Physique du métal.

Vol. 3 : Alliages – Défauts.

Vol. 4 : Diffusion – Transformations.

Vol. 5 : Déformation plastique.

Vol. 6 : Corrosion – Oxydation – Applications.

Barralis J. et Maeder G. – *Précis de Métallurgie*. Paris, AFNOR – Nathan, 1997.

Bénard J., Michel A., Philibert J. et Talbot J. – *Métallurgie générale*. Paris, Masson, 1991.

Colombié M. – *Matériaux métalliques*. Paris, Dunod, 2000.

Durand-Charre M. – *La microstructure des aciers et des fontes*. EDP Sciences, Paris, 2003.

Murry G. – *Aide-mémoire de Métallurgie : métaux, alliages, propriétés*. Paris, Dunod, 2004.

Philibert J., Vignes A., Bréchet Y. et Combrade P. – *Métallurgie : du minerai au matériau*. Paris, Dunod, 2002.

Queruel A. – *Aide-mémoire : Traitement de surface des aciers*. Dunod, Paris, 2007.

Sarrazin P., Galerie A. et Fouletier J. – *Les mécanismes de la corrosion sèche; une approche cinétique*. Paris, EDP Sciences, 2000.

<http://www.ctif.com>

<http://www.euralliage.com>

<http://www.fondeursdefrance.org>

<http://www.lesnonferreux.com>

<http://www.metonorm.com>

<http://www.otua.org>

Matériaux organiques

Bost J. – *Matières Plastiques*, Vol. 1 : Chimie – Applications. Vol. 2 : Technologie – Plasturgie. Paris, Tech. Et Doc. Lavoisier, 1992.

Cohen Addad J.P. – *Polymères*. Belin, Paris, 2007

Carrega M. – *Les polymères, de la molécule à l'objet*. Paris, EDP Sciences, 1999.

Carrega M. – *Matériaux Polymères*. Paris, Dunod, 2007.

Trotignon J.P., Piperaud M., Verdu J. et Dobraczynski A. – *Précis de Matières Plastiques*. Paris, AFNOR-Nathan, 1989.

<http://www.afcoplast.com>

<http://www.poleplasturgie.com>

<http://www.usm.edu/polymer>

Matériaux minéraux

Boch P. (sous la direction de) – *Matériaux et processus céramiques*. Paris, Hermès-Science, traité MIM, 2001.

Boch P. (sous la direction de) – *Propriétés et applications des céramiques*. Paris, Hermès-Science, traité MIM, 2001.

Green D.J. – *An introduction to the mechanical properties of ceramics*. Cambridge, Cambridge University Press, 1998.

Chiang Yet-Ming, D.P. Birnie, W.D. Kingery – *Physical ceramics : principles for ceramic science and engineering*. John Wiley and Sons, 1997.

Hausonne J.-M. – *Céramiques pour l'électronique et l'électro-*

technique. Lausanne, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2002

Matériaux composites

Deriquehem B. (sous la direction de) – *Référentiel « Pratique des plastiques et composites : choix, contrôle, production, qualité »*. Paris, Coll. Référentiels Dunod, 2002.

Geier M. et Duedal D. – *Guide pratique des matériaux composites*. Paris, Tech. Et Doc. Lavoisier, 1985.

Gay D. – *Matériaux Composites*. Paris, Hermès, 2005.

Diagrammes d'équilibre de phases (chapitre 4)

ASM Handbook, Vol. 3 – *Alloy Phase Diagrams*. Materials Park (OH), ASM International, 1992.

Hansen M. et Anderko K. – *Constitution of Binary Alloys*. New-York, McGraw-Hill, 1958. First supplement (R.P. Elliott), 1965. Second supplement (F.A. Shunk), 1969. Ré-édité par Genium Publishing Corp., Schenectady, NY.

Massalski T.B. (Edt) – *Binary alloys phase diagrams*. Materials Park (OH), ASM International, 1990.

Brandes E.A. et Brook G.B. (Edts)
– *Smithells Metals Reference Book (Seventh Edition)*. Oxford (G.B.), Butterworth-Heinemann, 1992.

Environnement, risques sanitaires, sécurité (chapitre 9)

Martel B. – *Guide du risque chimique*. Dunod, Paris, 2002.

Bory P. – *Risques radiologiques et radioprotection*. INSTN CEA Grenoble, 1990.

Damien A. – *Guide du traitement des déchets*. Dunod, Paris, 2002.

Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) :
<http://www.inrs.fr>

Materials Safety Data Sheets, Cornell University :
<http://msds.pdc.cornell.edu>

Sélection des matériaux (chapitre 14)

Mangonon P.L. – *The Principles of Materials Selection for Engineering Design*. Upper Saddle River, Prentice Hall, 1999.

Ashby M.F. – *Choix des matériaux en conception mécanique*. Paris, Dunod, 2000.

Paul Degarmo E., Temple Black J., Kohser R.A. – *Materials and*

Processing in Manufacturing. MacMillan Pub. Comp., 1990.

Brechet Y., Ashby M.F., Dupeux M. Louchet F. – *Choix et usage des matériaux. Techniques de l'Ingénieur, Traité « Conception des produits industriels »*, pp. T 5 100-1 à T 5 100-23, (1996).

Bases de données et logiciels d'aide à la sélection de matériaux :

Granta design :
<http://www.grantadesign.com>

Sté Bassetti :
<http://www.bassetti.fr>

Centre Technique du Décolletage :
<http://www.vulcain-bdm.com>

<http://www.key-to-metals.com/>
<http://www.matdata.net>

<http://www.matweb.com>

Dictionnaires et lexiques

Clason W.E. – *Dictionary of Metallurgy and Metal Working*. Amsterdam, Elsevier, 1978.

Hitzke J.C. – *Chimie et Génie chimique – Dictionnaire thématique et par figures annotées*. J.C. Hitzke Edt., IUT, Dépt. De Chimie, 72 route du Rhin, F-67400 Illkirch-Graffenstaden.

Koller E. – *Dictionnaire encyclopédique des Sciences des Matériaux*. Paris, Dunod, 2008.

Index général français-anglais

A

absorptivité 146

absorptivity

aciers 193

steel

acronymes

polymères 259

techniques

de caractérisation 54

alcools 250

alcools

alliages

d'aluminium 198

aluminium alloys

de cuivre 202

copper alloys

de nickel 202

nickel alloys

métalliques 202

metal alloys

amorphe 17

amorphous

analyse thermique 63

Differential Thermal Analysis (DTA)

différentielle (ATD) 71

thermal analysis

anions 10

anions

atténuation 149

damping

austénite 213

austenite

autodiffusion 39

self-diffusion

B

bainite 216	<i>bainite</i>
bandes 8	<i>band</i>
bimatériau 291	<i>bimaterial</i>
boruration 313	<i>boruration</i>

C

capacité	
d'amortissement 128	<i>damping capacity</i>
thermique massique 150	<i>specific heat</i>
carbonitruration 313	<i>carbo-nitriding</i>
cartes	
de déformation 120	<i>deformation maps</i>
de propriétés 328	<i>materials property chart</i>
cations 10	<i>cations</i>
cellule de Wigner-Seitz 18	<i>Wigner-Seitz cell</i>
cémentation 313	<i>carburizing, case hardening</i>
cémentite 210, 213	<i>cementite</i>
cermets 286	<i>cermets</i>
cétones 250	<i>ketones</i>
chaleur latente 60	<i>latent heat</i>
champ coercitif 143	<i>coercive force</i>
ciments 288	<i>cements</i>
circuits intégrés 310	<i>integrated circuits</i>
classification périodique des éléments 8	<i>periodic classification of elements</i>
coefficient	
d'absorption 149	<i>absorption coefficient</i>
d'amortissement 128	<i>damping coefficient</i>
d'atténuation 128	<i>attenuation coefficient</i>
d'écrouissage 123	<i>strain hardening coefficient</i>
de consolidation 123	<i>strain hardening exponent</i>
de diffusion 41	<i>diffusion coefficient</i>
de dilatation thermique 39	<i>coefficient of thermal expansion</i>
de frottement 169	<i>friction coefficient</i>
de Poisson 95	<i>Poisson's ratio</i>
de rayonnement 147	<i>strain hardening exponent</i>

- composés définis 32
 concentrations
 atomiques 30
 massiques 30
 conductibilité
 électrique 137
 thermique 151
 conode 66
 consistance 123
 constante
 diélectrique 141
 radioactive 180
 constituants 61
 constitution 61
 corrosion 155
 galvanique 161
 humide 160
 sèche 159
 corroyage 204
 couches minces 311
 courbe
 de traction conventionnelle 106
 de traction rationnelle 108
 de Wöhler 129
 coût de production 331
 coût en énergie 171
 coût-matière 333
 cristal 21
 critère de Griffith 125
- D**
- déchets ultimes 182
 défauts d'irradiation 33
 déformations élastiques 94
 degré de polymérisation 20, 252
 dendrites 80
 densité atomique 26
 dépôts chimiques en phase vapeur
 (CVD) 317
- intermediate compounds*
atomic concentrations
weight concentrations
electrical conductivity
thermal conductivity
tie-line
strain hardening coefficient
dielectric constant
radioactive constant
components
constitution
corrosion
galvanic corrosion
dry corrosion
wet corrosion
work hardening
thin coatings
conventional tensile curve
true stress-strain curve
Wöhler's curve
production cost
energy content
material cost
crystal
Griffith criterion
ultimate waste
irradiation defects
elastic strains
degree of polymerization
dendrites
atomic density
Chemical Vapor Deposition (CVD)

dépôts physiques en phase vapeur (PVD) 316	<i>Physical Vapor Deposition (PVD)</i>
désignation normalisée 187	<i>standard designation</i>
diagramme	
d'équilibre de phases 62	<i>phase equilibrium diagram</i>
d'existence 75	<i>stability diagram</i>
de phases 62	<i>phase diagram</i>
de prédominance 75	<i>stability diagram</i>
de stabilité 75	<i>stability diagram</i>
TRC 82	<i>Continuous Cooling Curves (CCC)</i>
TTT 81	<i>TTT curves</i>
diamagnétisme 142	<i>diamagnetism</i>
diélectriques 137	<i>dielectric</i>
diffusion 2	<i>diffusion</i>
dilatation 2	<i>expansion</i>
thermique 38, 150	<i>thermal expansion</i>
direction cristallographique 24	<i>crystal direction</i>
disclination 36	<i>disclination</i>
dislocation 34	<i>dislocation</i>
partielle 38	<i>partial dislocation</i>
distance de dissociation 94	<i>dissociation width</i>
domaine de capabilité 334	<i>capability domain</i>
durcissement	
secondaire 218	<i>secondary hardening</i>
structural 229	<i>structural hardening</i>
dureté 109, 246	<i>hardness</i>
Knoop 113	<i>Knoop hardness</i>

E

échelle de Mohs 112	<i>Mohs scale</i>
écrouissage 101	<i>strain hardening – work hardening</i>
critique 117	<i>critical strain hardening</i>
élastomères 96	<i>elastomers</i>
électrons 7	<i>electrons</i>
Auger 48	<i>Auger electrons</i>
de valence 8	<i>valence electrons</i>

rétrodiffusés 48	<i>backscattered electrons</i>
secondaires 48	<i>secondary electrons</i>
électrophorèse 315	<i>electrophoresis</i>
émaillage 316	<i>enamelling</i>
émissivité 147	<i>emissivity</i>
énergie	<i>energy</i>
d'activation 77	<i>activation energy</i>
de Fermi 8	<i>Fermi energy</i>
enthalpie de transformation 60	<i>transformation enthalpy</i>
entropie 2	<i>entropy</i>
essai	
Brinell 109	<i>Brinell test</i>
Charpy 126	<i>Charpy test</i>
de compression 114	<i>compression test</i>
de dureté 109	<i>hardness test</i>
de flexion 115	<i>bending test</i>
de fluage 118	<i>creep test</i>
de pliage 115	<i>folding test</i>
de relaxation 121	<i>relaxation test</i>
de traction 106	<i>tensile test</i>
Izod 126	<i>Izod test</i>
Rockwell 110	<i>Rockwell test</i>
Shore 111	<i>Shore test</i>
Vickers 109	<i>Vickers test</i>
étamage 315	<i>tinning</i>

F

facteur	
d'intensité de contrainte 123	<i>stress intensity factor</i>
de perte 141	<i>loss coefficient</i>
de résonance 128	<i>resonance factor</i>
de Schmid 97	<i>Schmid factor</i>
de transmission 149	<i>transmission factor</i>
fatigue 129	<i>fatigue</i>
statique 280	<i>slow crack growth, static fatigue</i>
faute d'empilement 37	<i>stacking fault</i>
ferrimagnétisme 144	<i>ferrimagnetism</i>
ferrite 213	<i>ferrite</i>

ferroélectricité 141	<i>ferroelectricity</i>
ferromagnétisme 143	<i>ferromagnetism</i>
fibres	
de carbone 295	<i>carbon fibres</i>
de verre 293	<i>glass fibres</i>
polymères 293	<i>polymer fibres</i>
flux 40	<i>flux</i>
fonction	
de densité radiale 18	<i>radial density function</i>
de distribution radiale 18	<i>radial distribution function</i>
fonctionnalité 250	<i>functionality</i>
fontes 197, 224	<i>cast irons</i>
fragilisation par l'hydrogène 156	<i>hydrogen embrittlement</i>
fréquence de Debye 2, 339	<i>Debye frequency</i>
friction de réseau 100	<i>lattice friction</i>
frittage 276	<i>sintering</i>
frottement 169	<i>friction</i>
intérieur 128	<i>internal friction</i>

G

galetage 312	<i>roller levelling</i>
galvanisation 315	<i>galvanizing</i>
gaz rares 10	<i>rare gases</i>
germes 79	<i>nuclei</i>
glissement 97	<i>slip</i>
dévié 98	<i>cross slip</i>
primaires 98	<i>primary slip</i>
graphite 288	<i>graphite</i>
grenailage 312	<i>shot peening</i>
groupes d'espace 24	<i>space groups</i>

H

hétérodiffusion 39	<i>heterodiffusion</i>
hydrocarbures 250	<i>hydrocarbides</i>

I

impact	
environnemental 171	<i>environmental impact</i>
radiologique 181	<i>radiation impact</i>

- implantation ionique 313
inclusion 38
incubation 79
identification
 des métaux 244
 des polymères 269
indice 25
 d'Oxygène Limite (IOL) 165
 de performance 328
 de réfraction 147
induction
 à saturation 143
 rémanente 143
instabilité 77
interactions
 élastiques 100
 topologiques 100
interface cohérente 38
interstitiel 33
irradiation 156
isotopes 10

J

- joint
 de grains 36
 de macle 36
 de phases 36
jonctions 100

L

- lacune 32
liaison
 covalente 12
 faible 13
 forte 12
 ionique 12
 métallique 12
 secondaire 13

- ion implantation*
inclusion
incubation
identification of metals
identification of polymers
indices
limit oxygen index
performance index
refraction index
saturation flux density
remanent flux density
unstability
elastic interactions
topological interactions
coherent boundary
interstitial
irradiation
isotopes
grain boundary
twin boundary
phase boundary
junctions
vacancy
covalent bond
weak bonds
strong bonds
ionic bond
metallic bond
secondary bonds

limite

d'élasticité 96, 100, 108

de solubilité 31

liquidus 64

loi

d'Archard 170

de Basquin 130

de Bragg 50

de comportement 122

de Coulomb 169

de Dorn 119

de Faraday 161

de Fick 40

de Hall-Petch 103

de Hooke 94

de Ludwik-Hollomon 123

de Manson-Coffin 129

de Nernst 161

de Norton 119

de Paris 131

de Ramberg-Osgood 123

de Végard 31

des mélanges 299

*elastic limit**solubility limit**liquidus**Archard's law**Basquin's law**Bragg's law**constitutive law**Coulomb's law**Dorn law**Faraday's law**Fick's law**Hall-Petch law**Hooke's law**Ludwik-Hollomon law**Coffin-Manson law**Nernst's law**Norton law**Paris' law**Ramberg-Osgood law**Vegard's law**law of mixture***M**

maillage 97

maille élémentaire 21

martensite 87, 212, 216

masse atomique 7

masse volumique 135, 245, 270

matériau

composite 14, 292

hybride 291

métallique 13

minéral 13

organique 13

matières plastiques 258

mécanisme d'Orowan 105

*twinning**unit cell**martensite**atomic mass**density**composite material**hybrid material**metallic materials**mineral materials**organic materials**plastic materials**Orowan's mechanism*

metastabilité 77	<i>metastability</i>
métaux 10	<i>metals</i>
microdureté Vickers 112	<i>Vickers microhardness</i>
microscope	
à effet tunnel 48	<i>Scanning Tunnelling Microscope (STM)</i>
à force atomique 49	<i>Atomic Force Microscope (AFM)</i>
microscopie	
électronique à balayage 47	<i>Scanning Electron Microscopy (SEM)</i>
électronique en transmission 46	<i>Transmission Electron Microscopy (TEM)</i>
ionique 53	<i>ionic microscopy</i>
optique 46	<i>optical microscopy</i>
microsonde électronique 52	<i>electron microprobe, Wavelength Dispersion Spectroscopy (WDS)</i>
microstructure 2	<i>microstructure</i>
modèles rhéologiques 122	<i>rheological models</i>
module	
d'élasticité à la traction 94	<i>tensile modulus</i>
d'élasticité au cisaillement 95	<i>shear modulus</i>
de compressibilité 95	<i>bulk modulus</i>
de rupture 279	<i>modulus of rupture</i>
de Young 94, 108	<i>Young's modulus</i>
monomères 249	<i>monomers</i>
montée 99	<i>climb</i>
motif atomique 23	<i>atomic pattern</i>
mousses 317	<i>foams</i>
multimatériaux 310	<i>multimaterials</i>

N

nano-indentation 113	<i>nanoindentation</i>
nanomatériaux 319	<i>nanomaterials</i>
neutrons 7	<i>neutrons</i>
nitruration 313	<i>nitriding</i>
nœuds du réseau 21	<i>lattice points</i>
nombre de coordinance 18	<i>coordination number</i>

non-métaux 10
numéro atomique 7

nonmetals
atomic number

O

ordre à courte distance 17
oxydation anodique 314

short range order
anodic oxidation

P

paires de Frenkel 156
paramagnétisme 143
paramètre de Larson-Miller 119
paroi d'antiphase 37
peintures 315
période radioactive 180
perlite 212, 213
perméabilité magnétique 142
permittivité électrique 140
phase 60
 intermédiaire 32
phosphatation 314
piézoélectricité 141
placages 316
plan cristallographique 25
plâtre 289
point constitutif 64
point critique 4
point triple 4
polyaddition 251
polycondensation 252
polycristal 36
polygonisation 116
polymères 96, 105
polymérisation 249
pore 38
précipité 38
probabilité
 de rupture 279
 de survie 279

Frenkel pairs
paramagnetism
Larson-Miller parameter
antiphase boundary
paintings
radioactive periods
pearlite
magnetic permeability
electrical permittivity
phase
intermediate phase
phosphatation
piezoelectricity
cladding, plating
crystal plane
plaster
constitutive point
critical point
triple point
polyaddition
polycondensation
polycrystal
polygonization
polymers
polymerization
pore
precipitate

failure probability
survival probability

projection thermique 316

thermal spray

propriétés

attribuées 326

attributed properties

émergentes 16, 301

emerging properties

objectives 326

objective properties

protons 7

*protons***Q**

quasi-cristaux 23

*quasi-crystals***R**

radioactivité 179

radioactivity

rayon atomique 17

atomic radius

rayons X 48

X rays

réaction

eutectique 67

eutectic reactions

monotectique 68

monotectic reaction

péritectique 68

peritectic reaction

réactivité 173

reactivity

rechargement superficiel 316

facing

recristallisation 155, 204

recrystallization

dynamique 117

dynamic recrystallization

primaire 116

primary recrystallization

recuit 89

annealing

de globularisation 213

spheroidization annealing

récupération 181

collection

recyclage 181

recycling

réflectivité 149

reflectivity

règle

de Gibbs 62

Gibbs' rule

de Goodman 130

Goodman's rule

de l'horizontale 66

conode rule

des leviers 66

lever rule

des phases 62

phase rule

relation de Hollomon-Jaffe 218

Hollomon-Jaffe relation

relation de Weibull 130

Weibull's law

reptation 105

reptation

réseau

cristallin 21

de Bravais 23

de Frank 35, 102

résilience 126

résistance à la traction 108

résistivité 137

restauration 116, 155, 204

revenu 90, 216

revêtement 291

revêtements électrochimiques 315

roches 289

rupture 123

crystal lattice

Bravais lattice

Frank's network

toughness

tensile strength

resistivity

restauration

tempering

coating

electrochemical coating

rocks

fracture

S

ségrégation

majeure 86

mineure 86

semi-conducteurs 10

site 23

solidus 64

soluté 30

solution solide

d'insertion 30

de substitution 30

solvant 30

sonde atomique 53

sorbite 216

source de dislocations 102

sous-joints 116

spectrométrie

d'émission X 51

de masse d'ions secondaires

(SIMS) 52

spectroscopie d'électrons Auger 52

stabilité 77

sulfuration 314

supraconductivité 137

major segregation

minor segregation

semiconductors

site

solidus

solute

substitution solid solution

insertion solid solution

solvant

atom probe

sorbite

dislocation source

subgrain boundaries

X-ray spectroscopy

Secondary Ion Mass Spectroscopy

(SIMS)

Auger electron spectroscopy

stability

sulfurizing

superconductivity

suréchauffement 81	<i>overheating</i>
surfusion 79	<i>undercooling</i>
susceptibilité	
électrique 141	<i>electrical susceptibility</i>
magnétique 142	<i>magnetic susceptibility</i>
systèmes cristallins primitifs 23	<i>primitive crystal lattices</i>

T

tableau de Mendéléiev 8	<i>Mendeleiev's table</i>
température 2	<i>temperature</i>
de Curie 143	<i>Curie temperature</i>
de Debye 137, 149	<i>Debye temperature</i>
de demi-vie 258	<i>half-life temperature</i>
de fusion 3, 60, 151	<i>melting temperature</i>
de fusion du verre 282	<i>glass melting temperature</i>
de mise en forme 282	<i>working temperature</i>
de ramollissement 282	<i>softening temperature</i>
de recuit 282	<i>annealing temperature</i>
de tension 282	<i>strain temperature</i>
de transition vitreuse 282	<i>glass transition temperature</i>
ténacité 125	<i>toughness</i>
tension	
de claquage 141	<i>break-down voltage</i>
de ligne 36	<i>line tension</i>
thermodurcissables 264	<i>thermoset</i>
thermoplastiques 259	<i>thermoplastics</i>
toxicité 173	<i>toxicity</i>
traitement	
de surface 291, 311	<i>surface treatment</i>
superficiel 90	<i>surface treatment</i>
thermique 88	<i>thermo-mechanical treatment</i>
thermo-mécanique 90	<i>thermal treatment</i>
transformation	
allotropique 44	<i>allotropic transformation</i>
de Curie 63	<i>Curie transformation</i>
de phases 61	<i>phase transformation</i>
isotherme 60	<i>isothermal transformation</i>
transition ductile-fragile 127	<i>ductile to brittle transition</i>

trempe 81, 90
trempe superficielle 312
tri 182
troostite 216

quenching
surface quenching
separation
troostite

U

usure 155, 169

wear

V

variance 62
vecteur
 de base 21
 de Burgers 34
verres minéraux 281
vieillissement 155
 climatique 158
viscosité 2
vitesse critique de trempe 82
vitreux 17
vitrocéramiques 282

variance

coordinate vectors
Burgers' vector
mineral glasses
ageing
weathering
viscosity
critical cooling rate
vitreous
glass ceramics

Index des matériaux

A

ABS 168, 260, 262
acier 88, 96, 103, 114, 120, 127,
131, 132, 138, 144, 151, 163, 164,
167, 168, 170, 172, 187, 188, 190,
192, 193, 211, 212, 297, 308
acrylonitrile butadiène 266
Ag 174
 Ag_2O 160
 Ag_2S 160
Al 132, 167, 168, 172, 174
 Al_2O_3 160, 281, 287, 297, 299
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 73
alliage léger 131
alNi 144
alnico 144
Al-Si 72
alumine 138, 140, 148, 152, 164,
168, 174, 286, 287, 308
aluminium 96, 138, 151, 163, 164,
165, 198, 199, 200, 203, 204, 205,
206, 227, 298, 308
Al-Zn 72
amiante 174

antimoine 177, 203
apatite 112
aramide 299
argent 138, 147, 163
argile 284, 288, 289
arséniure de gallium 138
As 174
AsGa 310
Au 174
Au Cu 32
Au Cu_3 32
 Au_2O_3 160
Au-Bi 73
Au-Pt 71
austénite 63, 87, 89, 208, 213

B

B_4C 287, 297
bainite 216
BeO 297
béryllium 163, 174, 203
béton 139, 153, 158, 166, 172, 184,
188, 189, 289
Bi 175

bismuth 203
BN 287
bois 139, 147, 153, 158, 172, 184,
289, 298, 308
bore 203, 297
brique 172
bronze 163, 234
butadiène 266
 styrène 266

C

CA 168, 260, 262
CAB 260
cadmium 163, 203
calcaire 288, 290
calcite 112
caoutchouc 140, 152
carbone 175, 180, 275, 288, 293,
295, 296, 299
 vitreux 288, 290
carbure 110, 152, 280
 de bore 287
 de silicium 138, 168
 de titane 287
 de tungstène 287
carbure de silicium 168
Cd 175
cellulose 298
cémentite 210, 213
céramique 110, 167, 168, 170, 184,
275, 298, 299
 technique 280, 286
 traditionnelle 280, 284
cermet 286
chlorure de sodium 12, 173
chrome 163, 165, 175, 203
ciment 166, 172, 175, 184, 275,
288, 290

Co 88, 132
cobalt 175, 180, 191
collagène 298
composite 16, 128, 131, 153, 172,
173, 184, 249, 289, 291, 292, 308,
309
contreplaqué 308
corindon 73
corrosion humide 160
Cr₂O₃ 160, 299
cristobalite 44, 73, 281
CrS 160
Cu 132, 167, 168, 172
Cu Zn 32
Cu₂O 160
Cu₂S 160
Cu-Al 88
cuivre 114, 137, 138, 151, 163,
175, 199, 202, 203, 208, 232
Cu-Ni 71
cupro-aluminiums 163
cupro-nickels 163
cupro-siliciums 163

D

diamant 29, 112, 138, 148, 150,
152, 287
dolomite 173

E

E/P 260
écrouissage 203
élastine 298
élastomère 106, 139, 167, 168,
172, 184, 257, 298
EP 140, 153, 260, 266
EPDM 260
EPM 260

époxyde 139, 167, 168, 298
étain 114, 138, 147, 151, 163, 178, 203

éthylène propylène 266

F

faïence 285
feldspath 112, 284, 289
Fe-Ni 73, 88
FeO 160
fer 41, 44, 63, 76, 87, 88, 89, 138, 144, 151, 175, 189, 203, 208
ferrite 63, 87, 89, 144, 208, 213
ferroxcube 144
FeS 160
fibre de carbone 139
fibre de verre 139
fluorite 112
fonte 114, 132, 147, 151, 163, 172, 195, 196, 197, 211, 212, 224
fullerènes 320
Fr-Cr 73

G

gallium 176
Ge 310
germanium 138, 176
glace 4, 13, 61, 147, 152, 289, 290
granit 290
graphite 139, 152, 163, 173, 275, 288, 290, 298
gravier 172
grès 285
gypse 112, 166, 289

H

halogénures d'argent 158
hémicellulose 298
hydroxyapatite 298

I

incoloy 163
inox 120
iode 180
iridium 180

K

kevlar 293, 295

L

laiton 114, 138, 147, 163, 233
lignine 298
lithium 176

M

magnésie 168, 176
magnésium 151, 163, 176, 203, 206, 238
maillechorts 163
manganèse 203
martensite 22, 87, 89, 103, 212, 216
matière plastique 106, 110, 114, 182, 183
mélamine 139
MF 260, 266
Mg 132, 167, 172
Mg-Cu 73
MgO 160, 281, 299
MgS 160
Mg-Si 72
mica 140, 298
MnS 160
molybdène 191, 203
monel 163
MoO₂ 160
mortier 158, 289
mousse 317

mullite 73
multimatériaux 291
mumétal 144

N

nanomatériaux 319
nano-tubes de carbone 320
Ni 132, 167, 168
Ni₃S₂ 160
nickel 76, 120, 127, 138, 151, 163,
176, 199, 202, 203, 206, 241
NiO 160
niobium 203
nitrure 280
 de bore 287
 de silicium 139, 287
NR, IR 260
nylon 139, 140, 152, 172

O

or 138, 174
os 308
oxyde de cuivre 75
oxyde de fer 75

P

PA 260
PA 6-6 167, 168, 262
PAN 258, 260
papier 147
Pb 167, 168
PB, BR 260
Pb-Bi 72
Pb-Mg 72
Pb-Sn 72
PBTP 260
PC 148, 166, 168, 260, 262

PE 139, 140, 152, 166, 172, 258,
260, 298
PEbd 260, 262
PEEK 260, 298
PEHD 167
PEhd 260, 262
perlite 212, 213
permalloy 144
PESU 260
PETP 262
PETP, PET 260
PF 260, 266
phénoplaste 168
PI 261, 298
platine 138, 163, 177
plâtre 275, 289, 290
plomb 110, 114, 163, 177, 203
plutonium 180
PMMA 139, 148, 152, 166, 168,
258, 261, 262
polyamide 165
polybutadiène 165
polycarbonate (PC) 139
polyester 167, 168, 295, 298
polyéthylène 20, 167, 168, 295,
308
polyimides 168, 258
polymère 170
polypropylène 165
polystyrène 165
polyuréthane 168, 266, 298
POM 166, 168, 261, 262
porcelaine 140, 285
PP 139, 166, 167, 168, 172, 258,
261, 262
PPE 261
PPO 261
PPSU 148, 261

PS 139, 166, 167, 168, 172, 258,
261, 262, 298
PSU 261, 262
PTFE 139, 140, 148, 153, 165, 166,
167, 168, 177, 258, 261, 262
PUR 261
PVC 139, 140, 152, 166, 167, 168,
172, 258, 261, 262, 298
PVDC 261
PVDF 261
PVF 261
PVP 261

Q

quartz 44, 112, 142, 281, 284, 287

R

résine acrylique 148
revêtement 291
roche 166, 289

S

SAN 261
saphir 112
SB 148, 261
SBR 139, 261
semi-conducteur 158
 $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ 287
 Si_3N_4 287, 297
sialons 287
SiC 287, 297, 299, 310
SIL 266
silice 19, 44, 139, 148, 168, 177,
258, 281, 283, 284, 289, 298
silicium 138, 177, 203, 310
silicone 168, 298
souple 266

SiO_2 160, 287, 299
 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 73
 SmCo_5 144
sodium 12
superaliage 120

T

talc 112, 258, 298
TaN 311
tantale 203
terre cuite 285
thermodurcissable 106, 158, 184,
256
thermoplastique 105, 184, 256, 298
thulium 180
Ti 88, 132, 167, 168, 172
TiC 287, 297
TiN 311
 TiO_2 160, 297
titanate 140
 de baryum 141
titane 44, 96, 138, 152, 163, 165,
178, 203, 239
topaze 112
tridymite 44, 73
tungstène 96, 138, 178, 183, 191,
203, 297

U

UF 261, 266
UP 261, 266
uranium 180

V

vanadium 191, 203

verre 139, 140, 147, 148, 149, 152, 158, 166, 167, 168, 172, 184, 275, 276, 280, 281, 283, 293, 294, 298, 299

verres minéraux 281

vitrocéramique 282, 283

W

WC 287

Y

ytterbium 180

Z

zinc 138, 152, 163, 165, 178, 203, 236

zircon 88, 140, 152, 287, 288

zirconium 203

Zn 132, 167, 172

Zn-Al 88

ZnO 160

ZnS 160

ZrO₂ 287

SCIENCES SUP

Série Aide-mémoire

Michel Dupeux

AIDE-MÉMOIRE SCIENCE DES MATÉRIAUX

Cet aide-mémoire offre un panorama complet de la composition, de la structure et des propriétés des principaux matériaux usuels.

Entièrement actualisée, cette nouvelle édition s'enrichit de guides d'identification des métaux et des polymères et apporte des informations supplémentaires sur les techniques de caractérisation, les masses volumiques, les températures de fusion, l'effet des éléments d'alliage dans les aciers, les traitements de surface, les nanomatériaux et les coûts des matériaux.

L'ouvrage est conçu pour permettre au lecteur de retrouver rapidement une définition, une dénomination ou une formule. C'est donc un outil de travail très utile pour la préparation d'examens, de concours ou d'exposés. Il apparaîtra rapidement comme un ouvrage indispensable aux étudiants de l'enseignement supérieur, ainsi qu'aux professionnels.



ISBN 978-2-10-053982-6

www.dunod.com



2^e édition

MICHEL DUPEUX

est professeur à l'Université
Joseph Fourier-Grenoble.

MATHÉMATIQUES

PHYSIQUE

CHIMIE

SCIENCES DE L'INGÉNIEUR

INFORMATIQUE

SCIENCES DE LA VIE

SCIENCES DE LA TERRE

