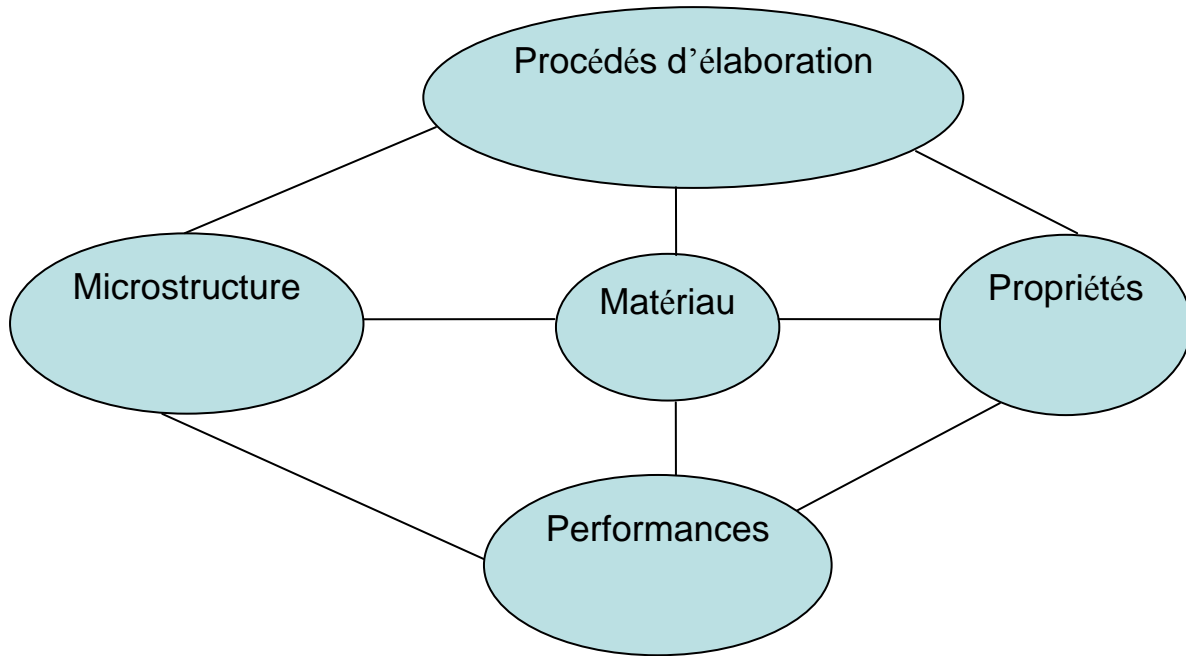


## Elaboration des matériaux

Qu'est-ce qu'un matériau ?

*Définition (Larousse)* : substance quelconque utilisée pour la construction des objets, machines, bâtiments etc.



### **Propriétés recherchées des matériaux**

**Physiques:** masse spécifique, conductibilité électrique, thermique, ionique, énergie de surface, chaleurs latentes de transformation, coefficients de dilatation thermique, indice de réfraction, etc.

**Chimiques:** résistance à l'oxydation, à la corrosion, stabilité, réactivité, diagrammes d'équilibre, etc...

**Mécaniques:** élasticité, plasticité, résistance à la rupture, ténacité, dureté, résistance à l'usure, tenue à la fatigue, au fluage etc...

### **1. Constitution de la matière**

La matière est constituée de particules très petites appelées molécules. L'atome est la plus petite partie de la matière, il est constitué de noyau autour duquel gravitent des électrons sur des couches électroniques (K, L, M, N, O, P) et qui portent un certain nombre d'électrons. La couche périphérique est la plus importante, elle définit les propriétés chimiques des atomes. Les éléments ayant cette couche saturée sont très stables, les autres éléments tendent à acquérir cette stabilité.

a) en cédant des électrons, le cas des métaux qui sont des éléments électropositifs (ils libèrent facilement les électrons de la couche périphérique).

b) Ou en gagnant des électrons, le cas des métalloïdes, qui sont électronégatifs (ils ont tendance à compléter leurs couches périphériques). Le nombre d'électrons cédés par les métaux ou le nombre d'électrons absorbés par les métalloïdes définit le nombre de liaison ou la valence.

## 2. Formation de la matière

Les liaisons entre atomes pour la formation de molécules peuvent se réaliser soit par l'abandon d'électrons d'un atome à un autre (métal —► métalloïde), soit par la mise en commun d'électrons périphériques pour compléter leurs dernières couches (liaison covalente plastique).

En général les liaisons interatomiques sont directement liées à la couche périphérique, elles sont du type ionique, covalente ou métallique

**a) Liaison ionique :** dans cette liaison il y a transfert d'électrons d'un métal vers un métalloïde, c'est une liaison réalisée par attraction électrostatique.

**b) Liaison covalente :** Les atomes mettent en commun une paire d'électrons pour compléter leurs couches d'électrons.

**c) Liaison métallique :** c'est la liaison la plus importante, elle est formée par la combinaison de la liaison ionique et de la liaison covalente. Par le fait que les électrons de liaison sont libres, on considère le métal comme un empilement d'ions positifs entouré par un nuage d'électrons, les électrons libres expliquent le phénomène de conductibilité thermique et électrique.

## 3. Minerai

Généralement tous les métaux ne se trouvent pas à l'état natif (état pur) dans la nature, mais sous forme de roche, terre appelée minerai, seuls quelques métaux (Au, Ag, Hg) peuvent se trouver à l'état pur.

Le minerai est une combinaison d'un métal ou de plusieurs métaux avec d'autres éléments tels que  $O_2$ , C,  $N_2$ , P, S etc... en plus il contient de l'eau d'hydratation. Le minerai est une substance minérale qui baigne dans une substance stérile appelée gangue. Les minerais qu'on rencontre dans la nature sont sous forme d'oxydes ( $Fe_2O_3$ ), carbonates ( $CaCO_3$ ), sulfures ( $PbS$ ) ou silicates ( $Al_4(SiO_4)$ ).

La possibilité d'exploitation économique d'un minerai dépend de la teneur du métal de base, de l'abondance ou de la rareté du métal.

Industriellement on qualifie de minerai tout produit minéral dont on peut extraire un métal ou un alliage à un prix de revient convenable. Le mot minerai est donc un terme économique et non minéralogique, la teneur minimale des minerais exploitables dépend essentiellement de la valeur du métal. Ainsi un quartz aurifère contenant 20g d'or à la tonne est considéré comme un minerai riche alors qu'une roche à 20% de fer (teneur 10.000 fois plus grande) n'est pas exploitée en général.

Avant l'extraction du métal de son minerai, ce dernier subit une préparation au préalable qui consiste au :

- a) **Concassage** des gros morceaux à l'aide de concasseur rotatif, à mâchoires ou à marteaux.
- b) **Broyage** pour obtenir du minerai encore plus fin.
- c) **Triage, lavage** du minerai par flottation (enrichissement).

#### **Cristallisation des oxydes de Fer sur une roche**

La cristallisation des oxydes de Fer sur des grès.

Un grès est une roche du désert

Le **grès** est une roche sédimentaire détritique, issue de l'agrégation de grains de taille majoritairement sableuse (0,063 mm à 2 mm ).

Les minéraux sont généralement solides dans les conditions normales de température et de pression et s'associent pour former les roches constituant la croûte terrestre et, d'une façon plus générale, la lithosphère (Les minéraux sont donc les matériaux élémentaires des roches de la croûte terrestre). L'étude se fait par:

- \* Cristallographie (géométrie, forme)
- \* Physique (couleurs, fracture, clivage, dureté)
- \* Chimique (l'association des éléments simples)

A partir de la clinozoïsite il va y avoir un processus naturel qui implique la diffusion des impuretés de Fe, Mn, Mg ou Ti à partir de l'agrégat (clinozoïsite). Ensuite on aura la déposition à la surface de la pierre, un complexe d'oxyde de Fe, Mn, Mg ou Ti d'où le processus d'adsorption et de désorption dans les pores de la pierre sont responsables de transport chimique.

Adsorption: l'eau pénètre dans le support.

Désorption: l'eau quitte le support.



## Industrie de la poterie:

On peut obtenir des motifs de couleur brune à la surface par les vernis qui sont colorés par du Fer.

Les vernis sont à base de « Feldspaths »(dont l'orthose  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , l'albite  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) on peut utiliser aussi:

Le Talc de formule : $\text{MgSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Le Kaolin:  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

La diopside:  $(\text{CaMg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$

La **wollastonite**:  $\text{CaSiO}_3$

La couleur dépend du degré d'oxydation de l'oxyde de Fer.

L'oxydation des oxydes de Fer détermine la couleur, la nucléation (dépôt sur la pierre).

La science moderne a énormément élargie le domaine des matériaux utilisables.

On utilise des méthodes de plus en plus sophistiquées d'élaboration.

**Exemple:** Les couches minces. On classe les méthodes d'élaboration sur les bases suivantes:

- Réactions misent en jeux (solide-solide; solide-liquide; solide-gaz).
- Dimensionnalité des matériaux (3D: matériaux massif; 2D: couches minces).
  - l'état thermodynamique (stables ou métastables).
  - l'état cristallin (monocristal ou poudre).
  - l'état amorphe (ou vitreux) céramique ou verre).
- Gradient de température.
- Champs électrique ou magnétique.

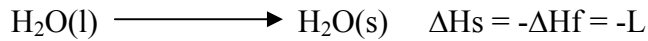
Pour favoriser les processus de diffusion ou de cristallisation on examinera les sujets suivants:

- Les réactions à l'état solide.
- Les méthodes d'élaboration à base et haute température.
- Les méthodes d'élaboration à base et haute pression.
- Les procédés de la mécano synthèse (broyage à haute énergie) pour l'obtention des monomatériaux.

La synthèse à haute température conduit à des matériaux stables. Par contre à base température on obtient des matériaux métastables. La haute pression est utilisée pour mettre en œuvre les couches profondes. Les réactions à base pression pour la fabrication des couches minces. Avec une forte pression on transforme un graphite en diamants

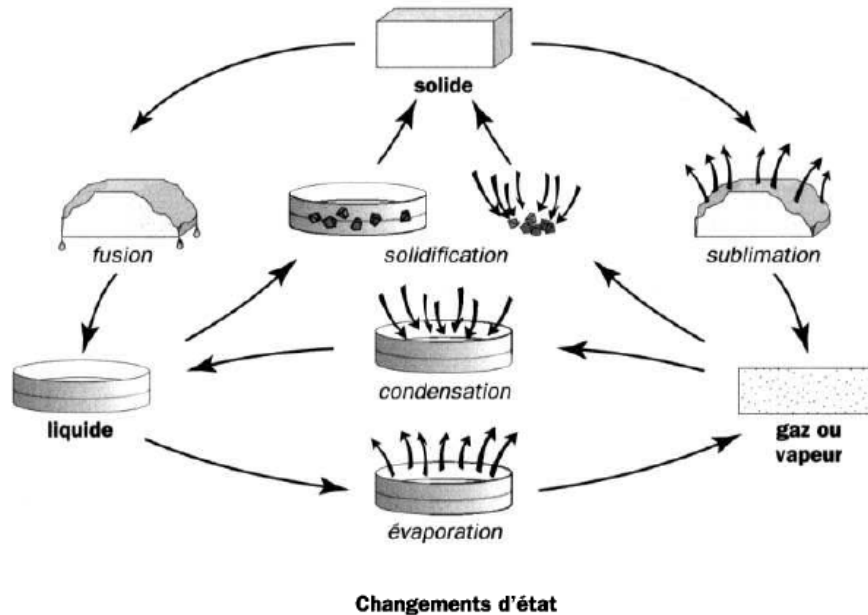
L'élaboration d'un matériau implique un phénomène de transfert de matière et d'énergie.

**Exemple:** Cristallisation de l'eau



Où L: enthalpie de fusion de la glace = 6,01 kJ/mol.

Les molécules d'eau vont diffuser entre les hydrogènes liés dans le liquide. Pour se solidifier et devenir de la glace.



### Diagramme de phase:

Les diagrammes sont très importants dans l'élaboration des matériaux. Un diagramme de phases est une représentation graphique des conditions de P et de T dans lesquelles une substance existe à l'état soit solide, soit liquide, soit gazeux. En a 3 types de diagrammes.

**Le point triple:** c'est le point où on a trois phases ensemble.

### La variance:

La variance est le nombre de paramètres qu'on peut fixer librement, en tant qu'expérimentateur, sans rompre l'équilibre dans lequel le système se trouve.

La variance ( $v$ ) est définie par la relation :

$$v = C + n - \phi - R$$

$C$  représente le nombre de constituants du système.  $n$  correspond à la contribution de la température et de la pression.  $\phi$  est le nombre de phases.  $R$  est le nombre de réactions chimiques dans lesquelles sont impliqués les différents constituants  $C$ .

**Les diagrammes unitaires:** c'est un diagramme pour un seul constituant.

**Exemple:**

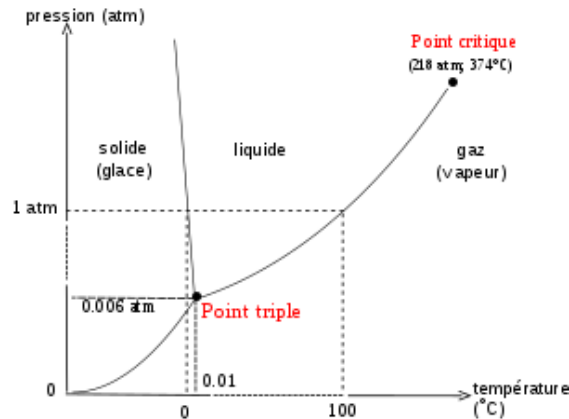


Diagramme de phase de l'eau

Si on se trouve, dans le diagramme de phases de l'eau, en un point de la courbe de vaporisation, le calcul de la variance s'effectue comme suit :

$C = 1$  (un seul constituant:  $H_2O$ ) ;  $n = 2$  ( $P$  et  $T$ ) ;  $\phi = 2$  (les phases liquide et gazeuse) ;  $R = 0$

$$v = 1 + 2 - 2 - 0 = 1$$

Interprétation : si on veut garder les deux phases en équilibre, on ne peut modifier qu'un paramètre à la fois :

- si on modifie la température, la pression du système s'adapte automatiquement;
- si on modifie la pression, c'est la température qui s'adapte de manière à garder le point sur la courbe, c'est-à-dire l'équilibre.

Si on se trouve, au point triple, dans le diagramme de phases de l'eau, le calcul de la variance s'effectue comme suit:

$C = 1$  (un seul constituant :  $H_2O$ ) ;  $n = 2$  ( $P$  et  $T$ ) ;  $\phi = 3$  (les phases solide, liquide et gazeuse) ;  $R = 0$ .

$$v = 1 + 2 - 3 - 0 = 0$$

**Interprétation** : si on veut garder les trois phases du composant en équilibre, on ne peut modifier aucun des paramètres. Le point triple est donc bien un point unique du diagramme de phases, caractéristique du constituant.

**Les diagrammes binaires:**

C'est un diagramme pour deux constituants.



– 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), la variance vaut  $v = 2 + 1 - 2 = 1$ ; 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, 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).

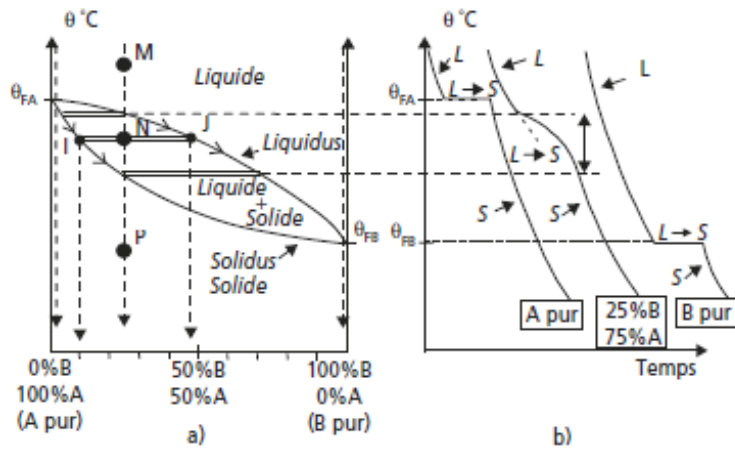
– La composition des phases est donnée par la **règle de l’horizontale** : les deux phases en présence sont représentées par les deux extrémités gauche et droite du segment horizontal ou **conode**, passant par le point constitutif et joignant les limites du domaine biphasé. En N, la conode est le segment 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: la phase liquide est représentée par le point J; sa fraction massique est proportionnelle au segment opposé IN :  $mL \% = IN/IJ$ .

La phase solide est représentée par le point I; sa fraction massique est proportionnelle au segment opposé NJ :  $mS \% = NJ/IJ$ .

Dans le cas d’un mélange quelconque du diagramme, la solidification ou la fusion ne sont donc pas isothermes ( $v = 1$ ). 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.

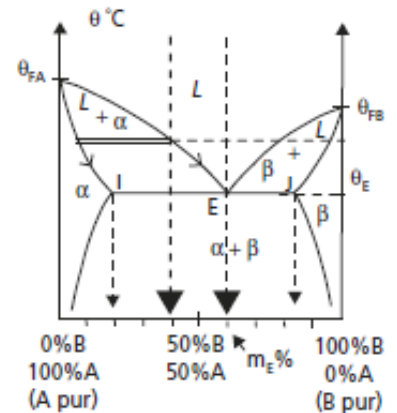
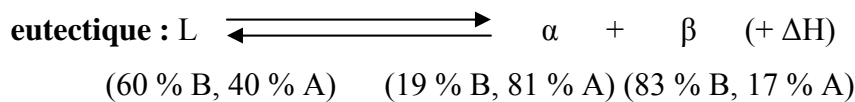




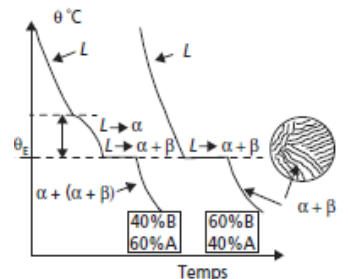
- a) Diagramme d'équilibre de phase binaire A-B.
- b) Courbes d'analyse thermique de différents mélanges.

### Équilibres binaire à trois phases

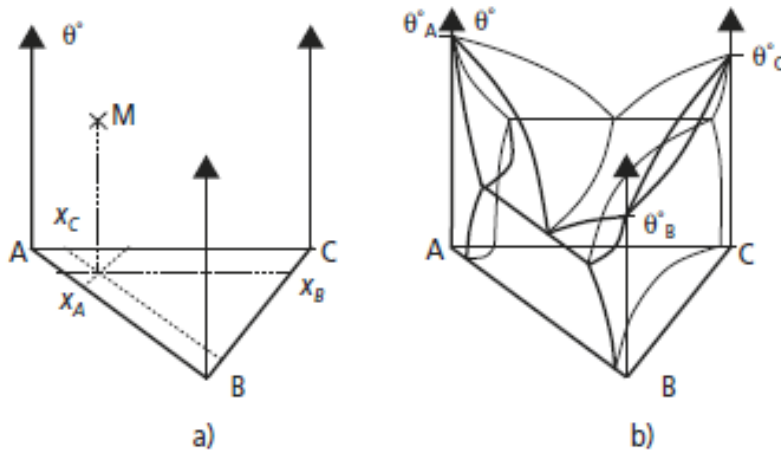
Le diagramme binaire de la figure présente une situation où, au point E (température  $\theta_E$  et composition  $m_E$  %), s'interpénètrent deux domaines à deux phases. L'application des règles de lecture conduit à conclure à la présence simultanée des phases liquide L, solide  $\alpha$  et solide  $\beta$ . En E, la variance vaut donc  $v = 2 + 1 - 3 = 0$  : température et compositions des trois phases sont fixées aussi longtemps qu'elles sont en présence, c'est-à-dire aussi longtemps que dure la **réaction eutectique** :



La solidification du mélange eutectique s'effectue donc entièrement à température constante, comme celle d'un corps pur. Pour un mélange de composition non eutectique, comme celui à 40 % B et 60 % A illustré sur la figure, la solidification commence par la formation d'une phase solide primaire avec variation de température ( $v = 1$ ), 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.



**Les diagrammes ternaires:** c'est un diagramme pour trois constituants.

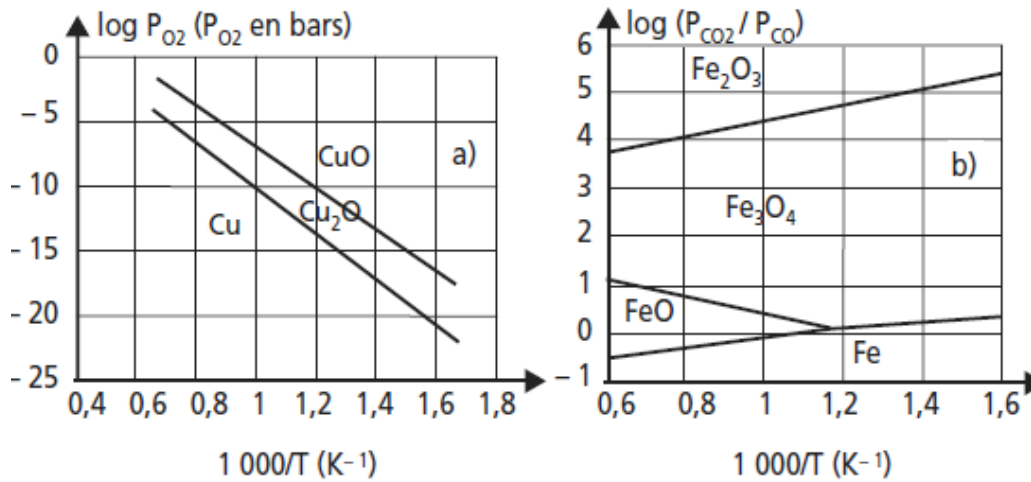


a) Mode de représentation à 3 dimensions des diagrammes ternaires ( $x_A + x_B + x_C = 100\%$ ). b) Schéma d'un diagramme d'équilibre ternaire présentant deux réactions eutectiques binaires A-B et A-C, et une solution solide complète B-C.

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. 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. Dans la figure, chaque face du prisme 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).

### 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.



a) Diagramme de stabilité des oxydes de cuivre.

b) Diagramme de stabilité des oxydes de fer en présence de mélanges gazeux  $CO_2/CO$ .

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**.