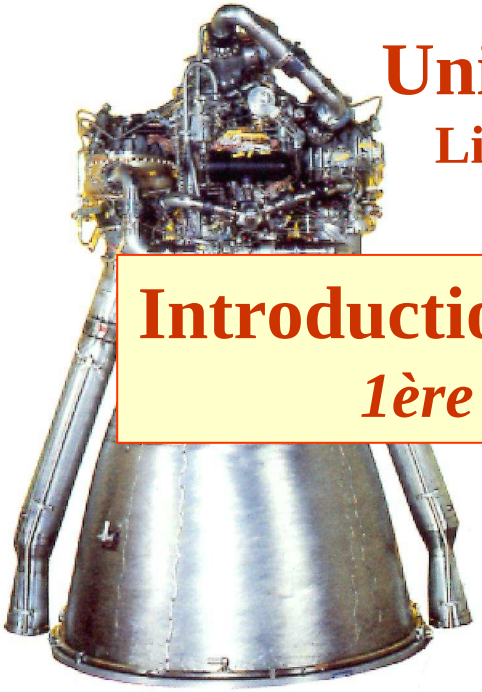
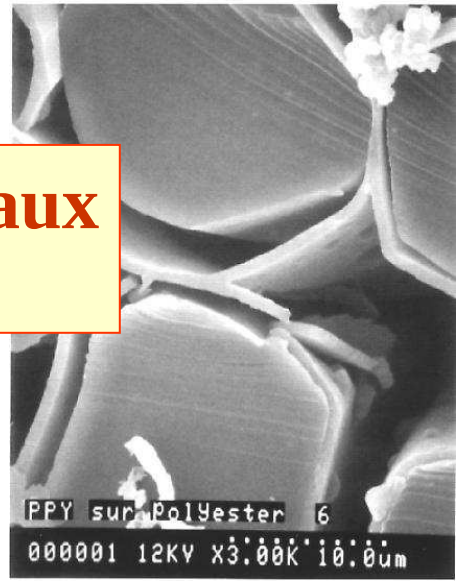


Université de Marne la Vallée

Licence/maîtrise – Option Matériaux

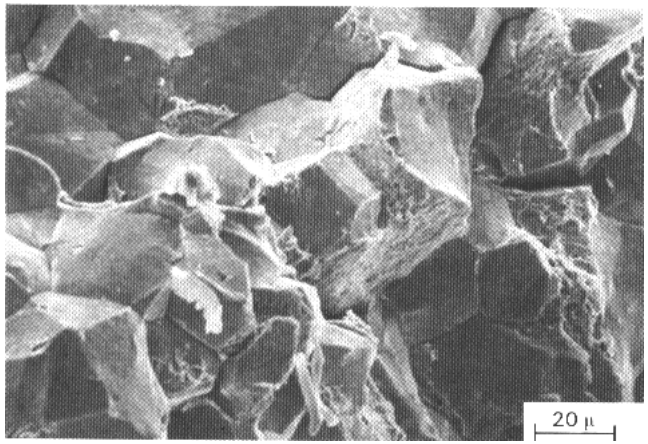


Introduction à la science des matériaux

1ère partie : l'aspect industriel

J. Ruste

EDF - Recherche et Développement
Département Matériaux et
Mécanique des Composants
Les Renardières
Moret sur Loing



Tél : 01 60 73 63 68 *fax : 01 60 73 8 89* *e-mail : jacky.ruste@edf.fr*

Plan

Introduction et rappels…

- *liaison chimique et structure électronique*
- *comportement mécanique et rupture*

I -Les différentes classes de matériaux

- *les matériaux métalliques*
- *les matériaux semi-conducteurs*
- *les céramiques*
- *les polymères*
- *les matériaux composites*

II - Critères de choix d ’un matériaux et caractérisation

III - Quelques exemples de matériaux récents « high-tech »

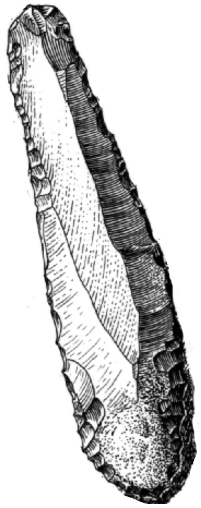
- *boîtes de bière et aube de turbine…*
- *un alliage étonnant : l’INVAR*
- *la métallurgie des poudres*
- *les supraconducteurs*
- *les nanomatériaux*
- *les polymères conducteurs*
- *les vitres « intelligentes »*

IV - les matériaux du nucléaire

- *les réacteurs à eau sous pression (REP)*
- *le cuve et ses composants (internes, gaine)*
- *le circuit primaire*
- *le générateur de vapeur°*

La science des matériaux ?

- nouvelle discipline dans l 'enseignement…
- la plus ancienne science de l 'humanité...



-2.400.000 : silex
-5.000 : poterie
-3000 : bronze
-1500 : fer….

En pleine évolution...

- nouveaux alliages
- céramiques haute technologie
- matériaux composites
- nouveaux textiles
- nouveaux bétons...

Évolution dans les performances et dans les utilisations

Verre :

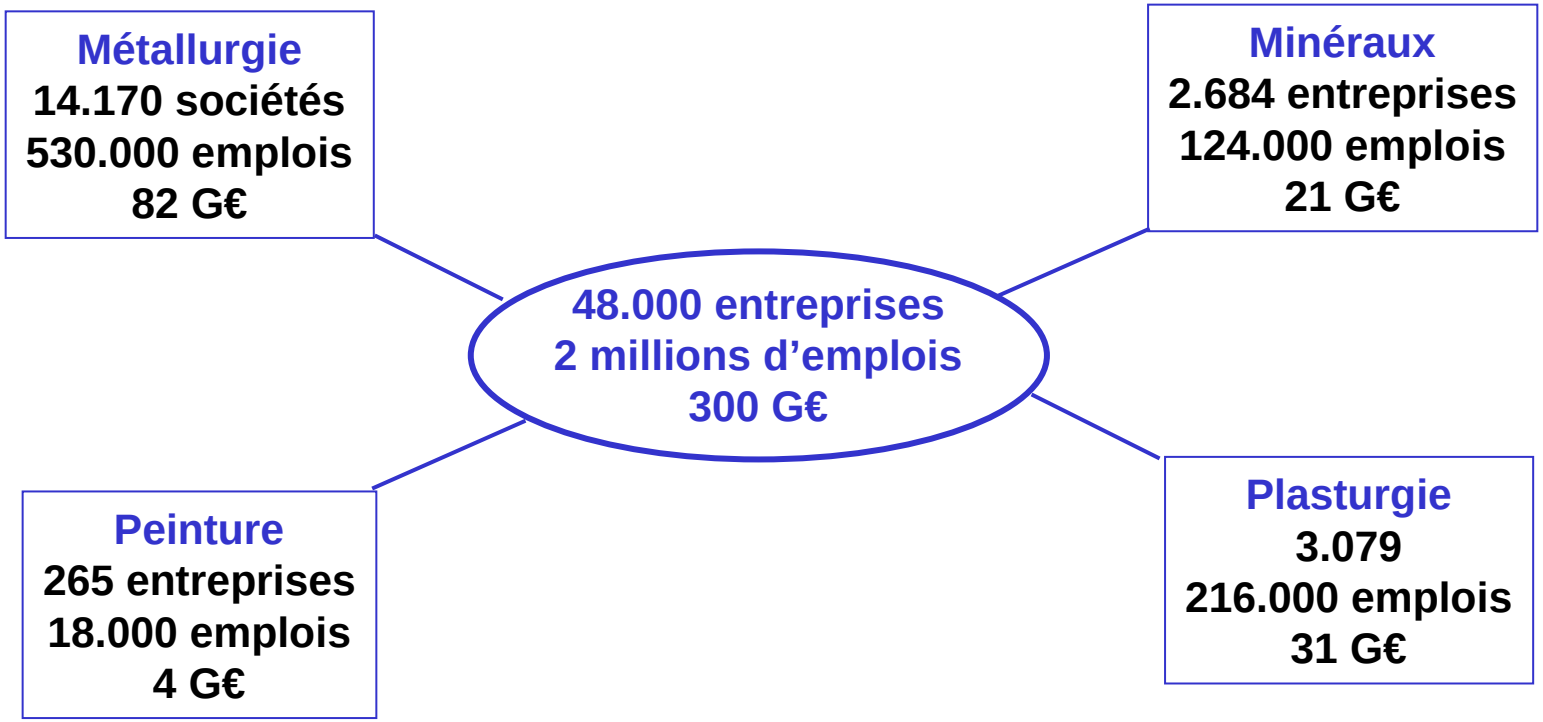
- carton (lait, jus de fruits..)
- plastique (PVC) (huile, eau..)
- métal (bière, soda..)

↓

Verre électrochrome

Bibliographie :
M.F. Ashby, D.R.H. Jones - Matériaux
tome 1 - propriétés et applications
tome 2 - microstructure et mise en œuvre
Dunod - 1991

L'Industrie des matériaux en France



Recherche :

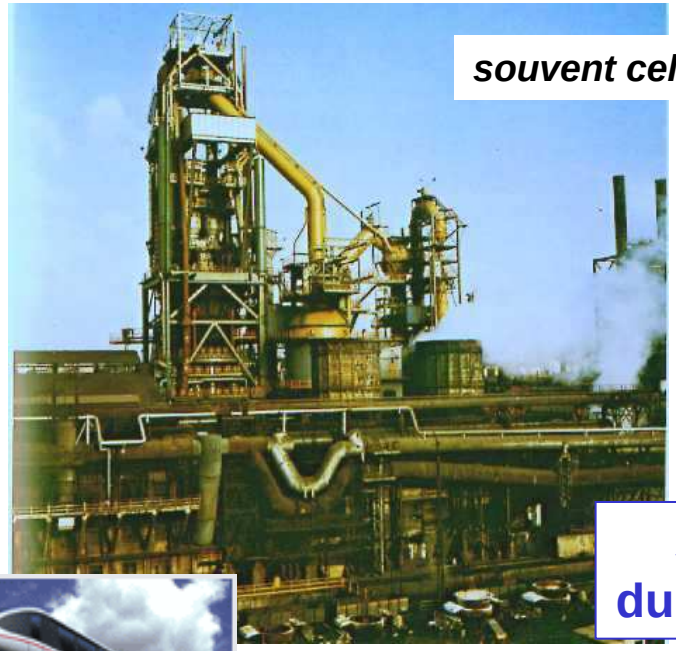
CNRS : 1.800 chercheurs, 3.000 enseignants-chercheurs

CEA : 1.200 chercheurs

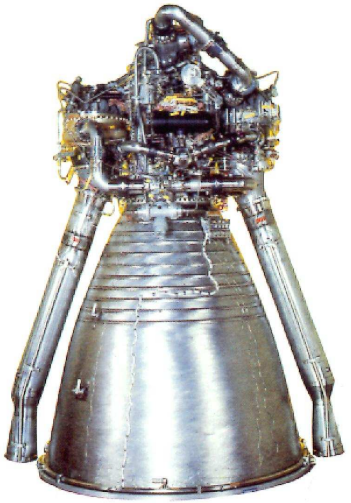
400 DAM, 300 E. Nucléaire, 200 Rech. technologie, 300 Rech. fondamentale

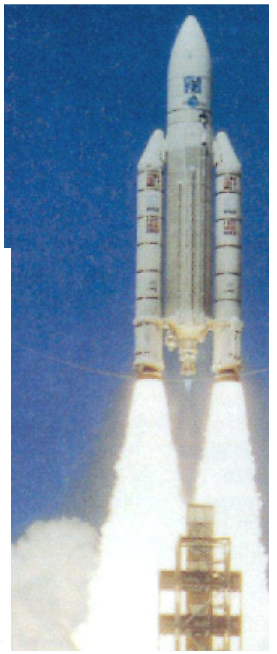
Universités, Grandes Écoles, Industrie…

Perception de la science des matériaux…

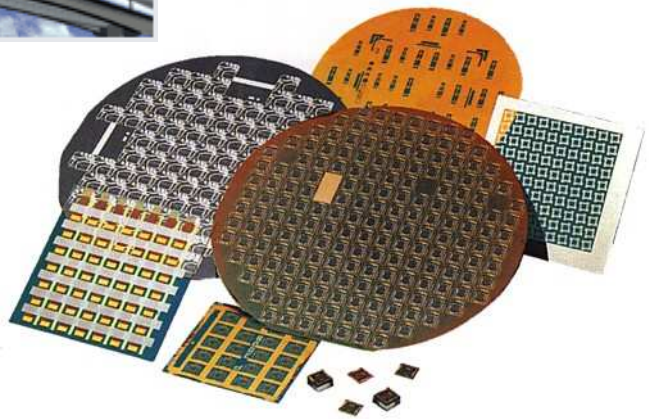


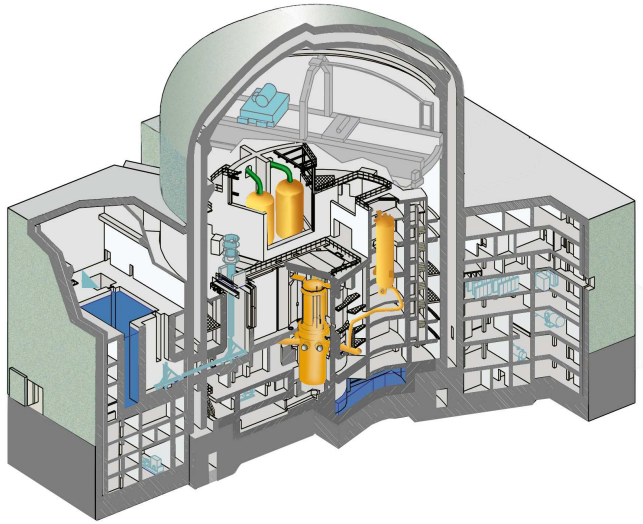
souvent celle du XIX^{ème} siècle…

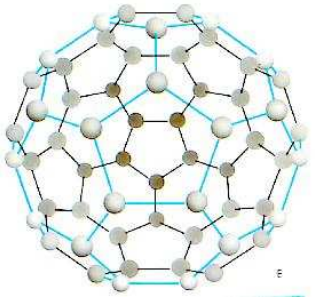




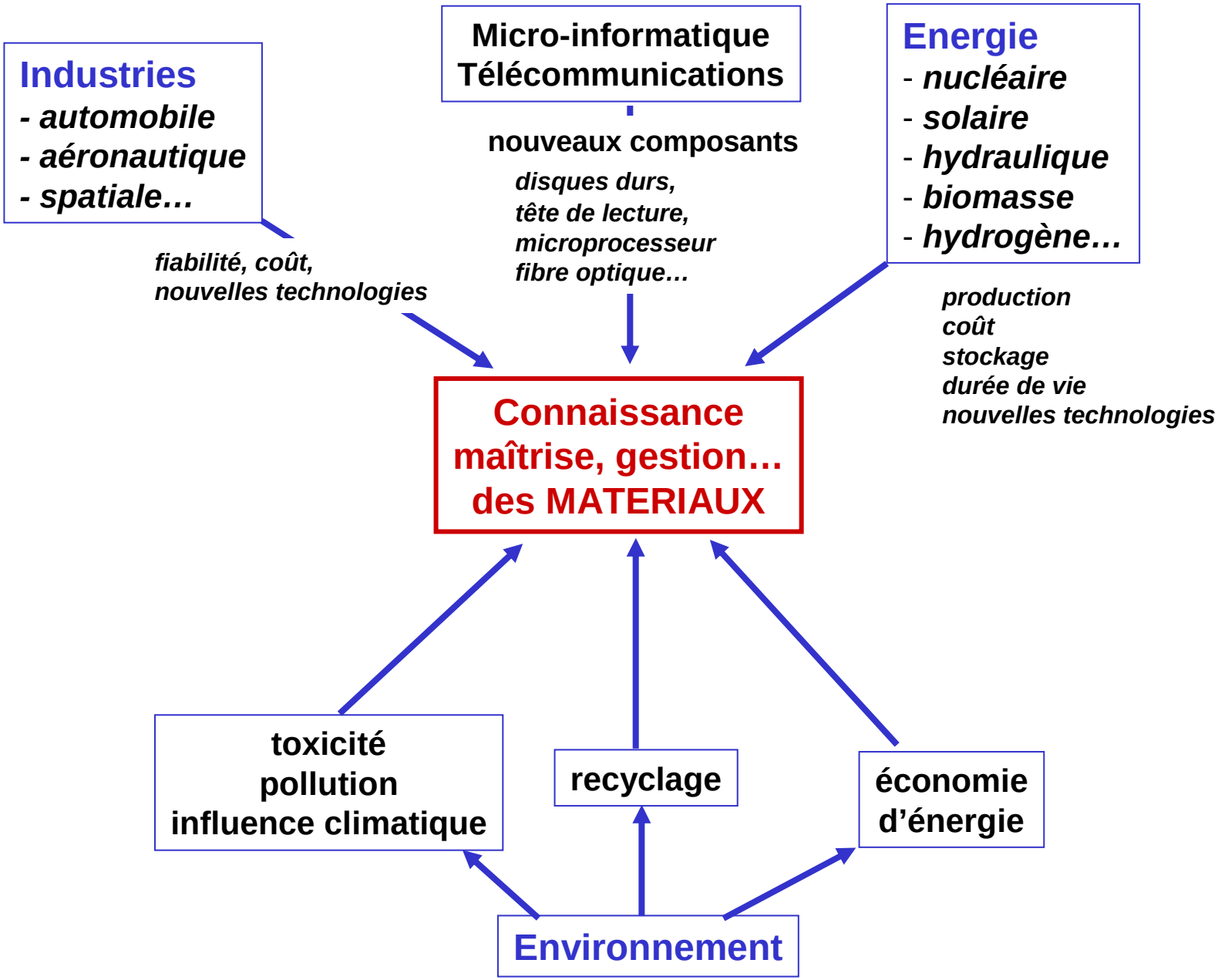
science clef du XXI^{ème} siècle !





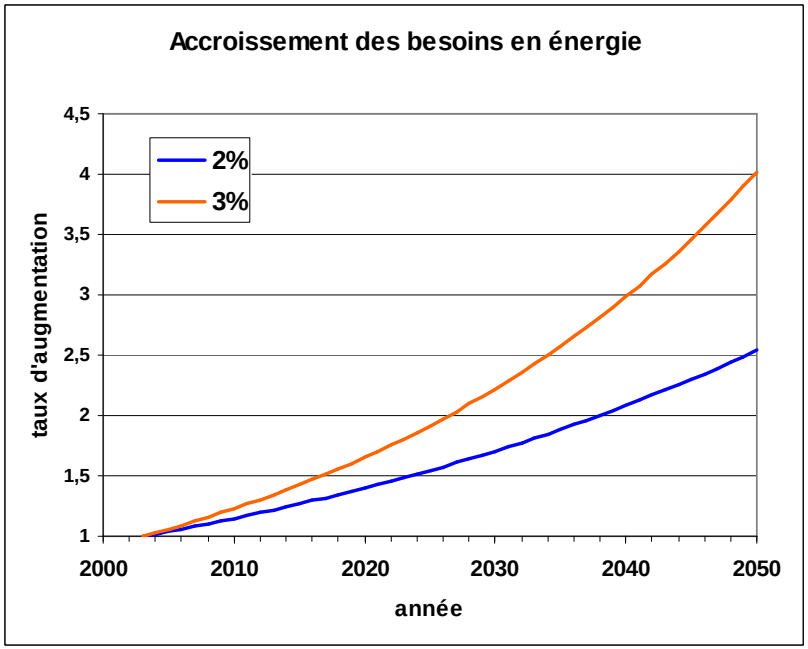


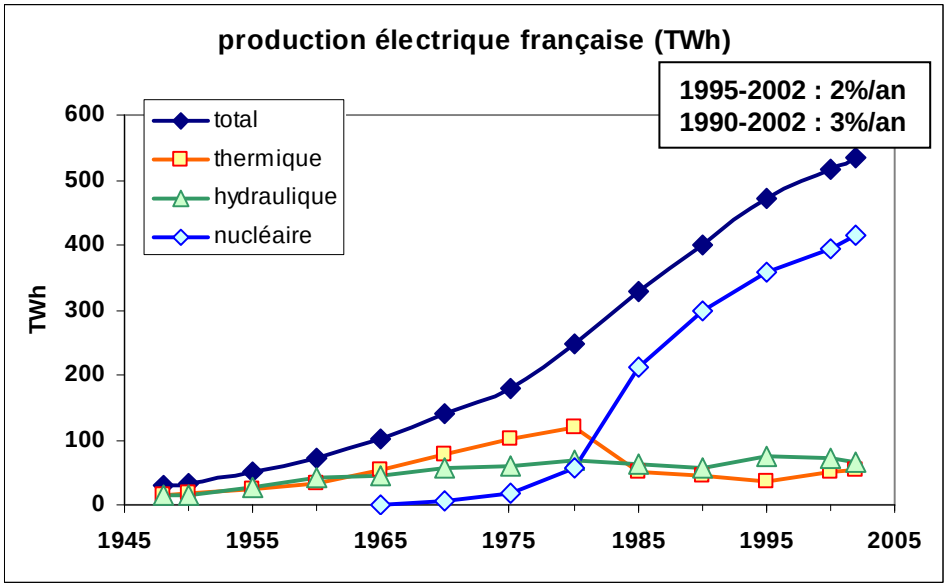
environ la moitié des matériaux utilisés aujourd'hui n'existait pas il y a 20 ans


Industries
- automobile
- aéronautique
- spatiale…
fiabilité, coût,
nouvelles technologies
Micro-informatique
Télécommunications
nouveaux composants
disques durs,
tête de lecture,
microprocesseur
fibre optique…
Energie
- nucléaire
- solaire
- hydraulique
- biomasse
- hydrogène…
production
coût
stockage
durée de vie
nouvelles technologies
Connaissance
maîtrise, gestion…
des MATERIAUX
toxicité
pollution
influence climatique
recyclage
économie
d'énergie
Environnement

Exemple : L' énergie

1 – Les besoins





taux de croissance prévisible de la consommation française : 2 à 3% par an

soit d'ici 2050, 2,5 à 4 fois plus !

Augmentation importante des besoins des pays en voie de développement (Chine, Inde, Amérique du Sud, Afrique…)

➔ doublement d'ici 2020 de la production mondiale d'électricité !

2 – respect de l'environnement

d'ici 2050, réduction en France par 4 des émissions de gaz à effet de serre !

Les solutions :

- **combustibles fossiles (charbon, gaz naturel) avec séquestration du CO_2**
- **énergie nucléaire 3ème et 4ème génération :**
  - **EPR (2010-2070) 1600 MW, technologie classique (REP)**
  - **VHTR (2040-2100) nouvelle technologie**
    - ➔ **haute température (800-1100℃) avec production d'hy drogène (projet VHTR 2015)**
      - **haut rendement énergétique total (75%),**
      - **coût faible,**
      - **peu de déchets,**
      - **meilleure gestion des ressources naturelles…**
- **énergie thermonucléaire : ITER (2005 – 500MW) ➔ 2050 : réacteur industriel**
- **ER (énergie renouvelable) : éolienne, solaire, biomasse, géothermie…**
  - **nécessité de diminution des coûts,**
  - **problème du stockage de l'énergie…**

nouveaux vecteurs énergétiques :
PAC (pile à combustible)
hydrogène (production, stockage…)

très gros investissement en science des matériaux

- **amélioration des connaissances**
- **développement de nouveaux matériaux…**

Un exemple de matériau courant mais très « high-tech » : Le pneumatique…

l'exemple de Michelin…

1889 : Fondation de la Société Michelin (*balles, joints, jouets… en caoutchouc*)

1891 : invention du pneu de vélo démontable (*et réparable donc*)

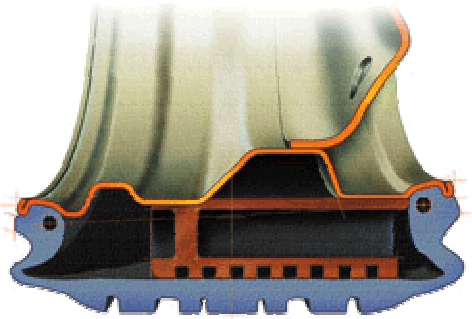
1895 : le pneumatique pour voiture

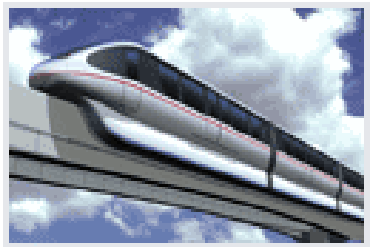
1937 : renforts métalliques (Michelin « Metalic »)

1946 : pneumatique à carcasse radiale (Michelin X)

1929 : l'autorail à pneu (les « Michelines »)
puis la moto (1987 pneu radial), les poids lourds , l'avion :
1981 : Mirage III, 1995 : Boeing777, Airbus A340/360/380, navette spatiale…

dernières innovations :
1993 : nouveau procédé de fabrication L3M n'utilisant que l'électricité
1995 : Michelin « Energy » (faible consommation)
1998 : Michelin PAX System (pneu increvable)





2004 : équipera le métro monorail de Las Vegas

Les constituants des pneumatiques

200 matériaux différents, 30 matériaux semi-finis

- élastomères naturels (latex)

- élastomères synthétiques

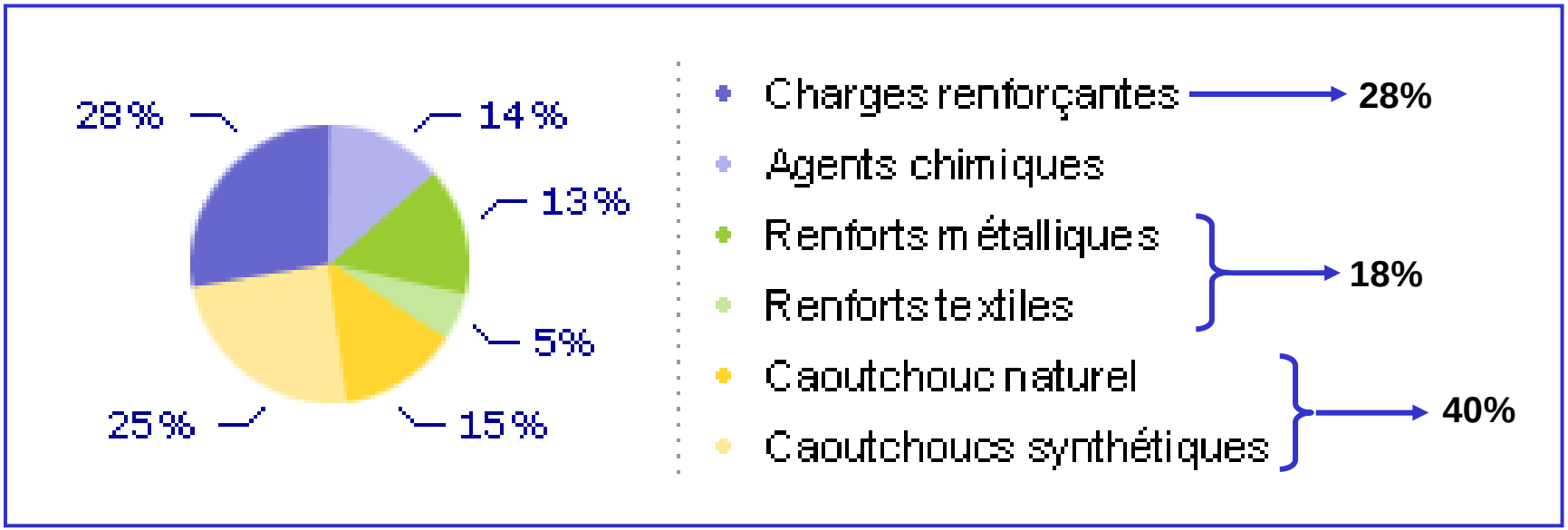
- renforts

- fibres textiles (nylon, rayonne, aramide)

- fibres métalliques

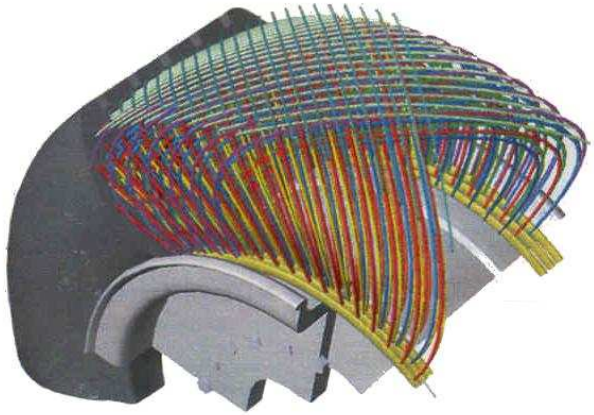
- charges renforçantes

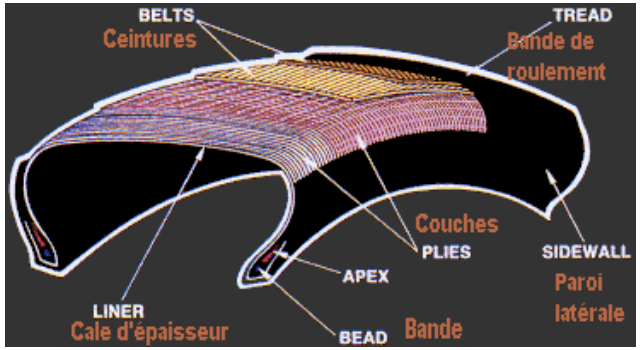
noir de carbone, silice



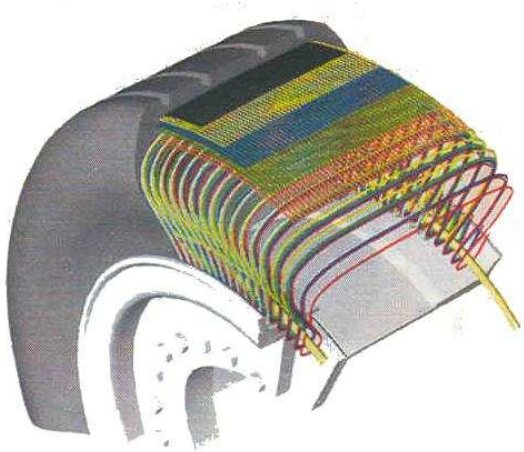
La structure d'un pneumatique moderne

<u>pneu conventionnel</u> (carcasse diagonale):
20 nappes différentes :
-18 nappes carcasse en nylon entrecroisées qui s'enroulent autour de 6 tringles en acier
- 2 nappes de protection sur le sommet





La carcasse radiale

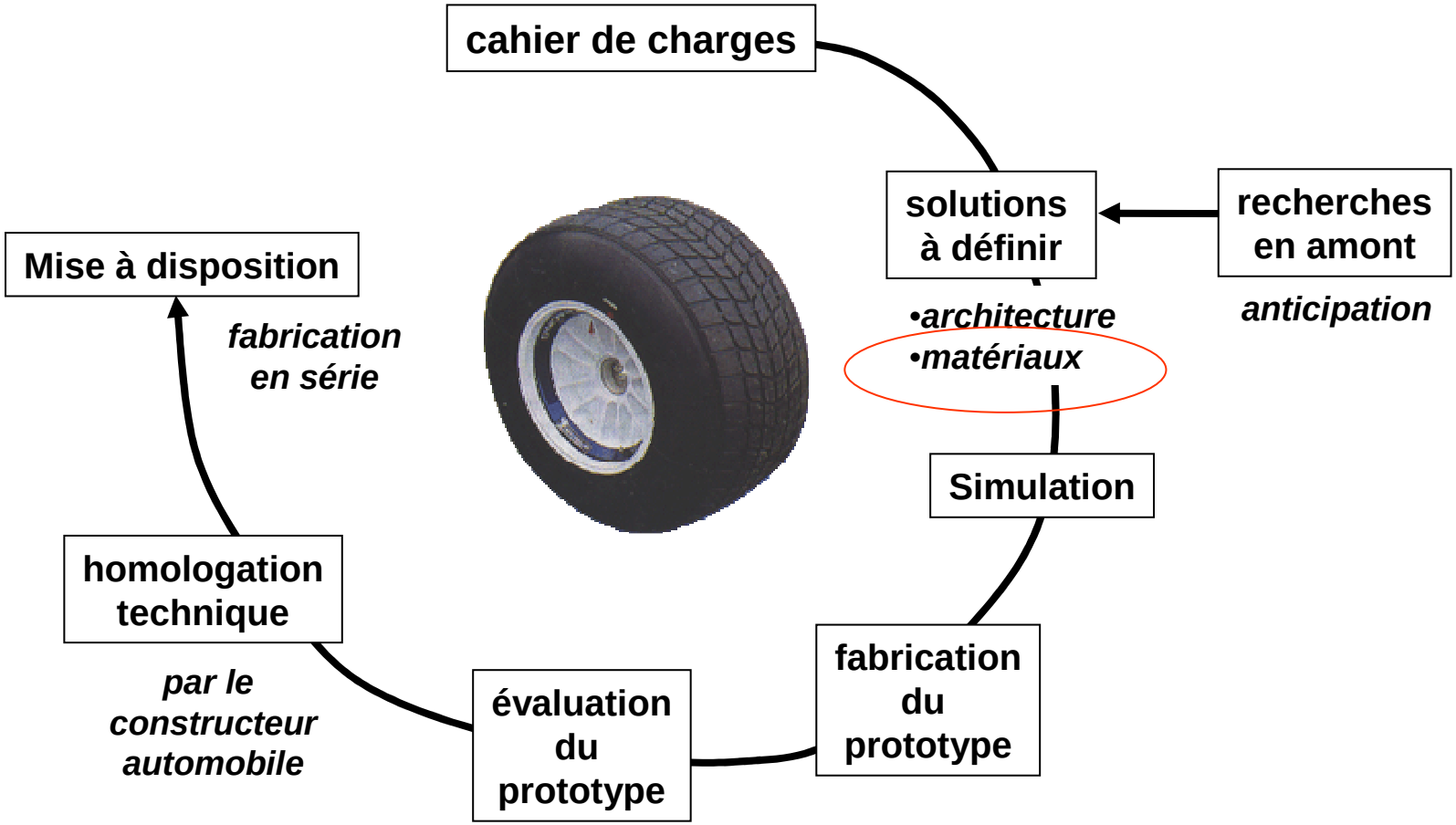


<u>carcasse radiale</u> (1946) :
16 nappes :
- **7 nappes carcasse à câbles nylon**
- **2 tringles en acier**
- **9 nappes de protection sur le sommet (dont une métallique)**

Dans un pneumatique moderne (le XZA par exemple) il y a 4500 m de câble métallique :

Étapes de fabrication d'un pneumatique

1 - Conception



2 – fabrication industrielle du pneumatique

- nappes métalliques

➔ tréfilage : 5,5mm / 1400MPA ➔ 0,31mm / 3000MPa ➔ 0,15mm / 4500MPa

➔ revêtement anti-corrosion (laiton ou zinc)

➔ câblage (association de plusieurs centaines de fils)

➔ nappes métalliques

- mélanges

polymères naturels, synthétiques, charges…

➔ sandwich de nappes métalliques et de mélanges

➔ pose des flancs

➔ mise en forme

➔ pose des nappes de sommet et de roulement

➔ cuisson du pneumatique

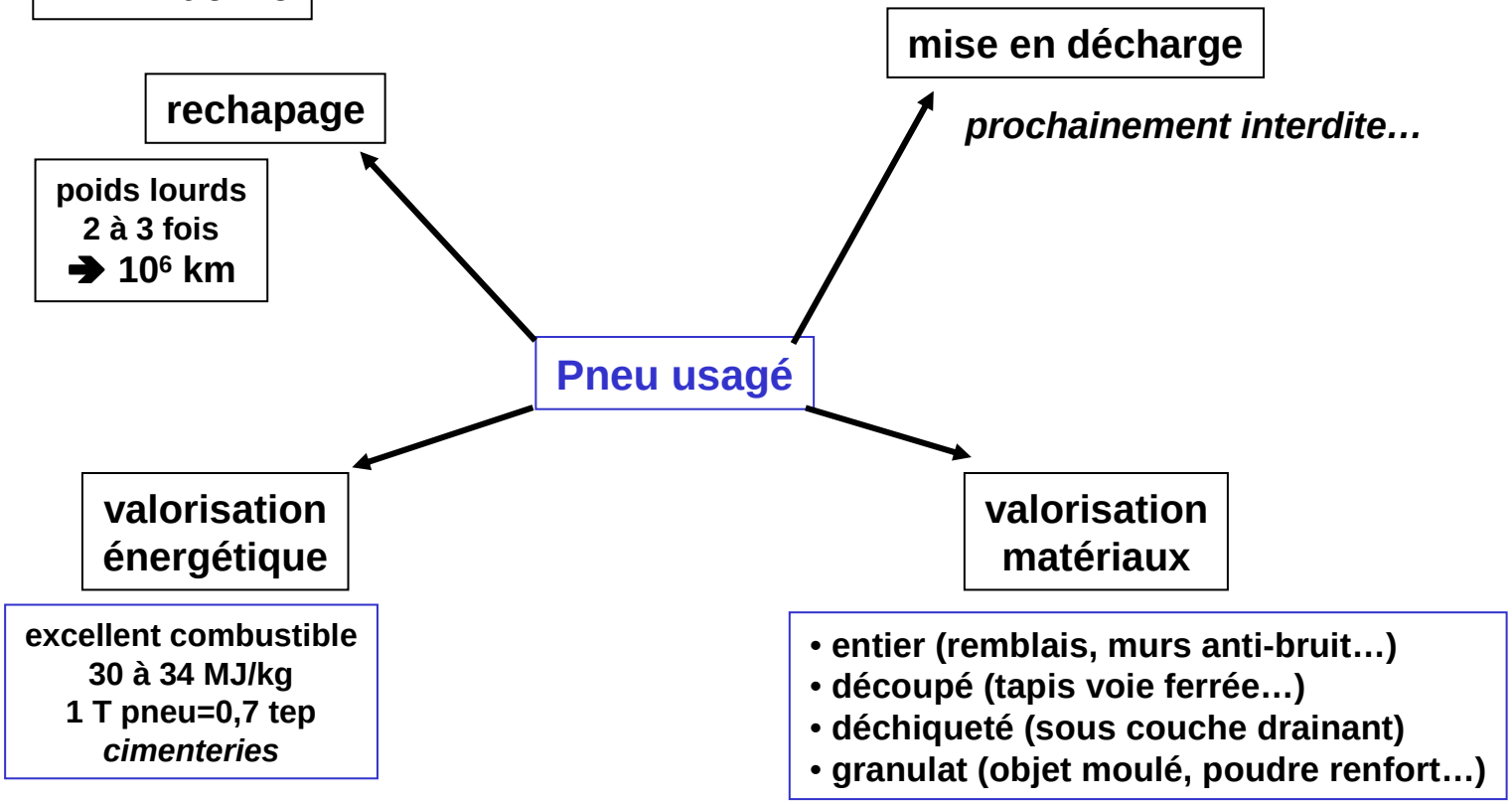
Pneus et environnement, recyclage

taux de recyclage (Europe): 76%
(Japon : 89%)

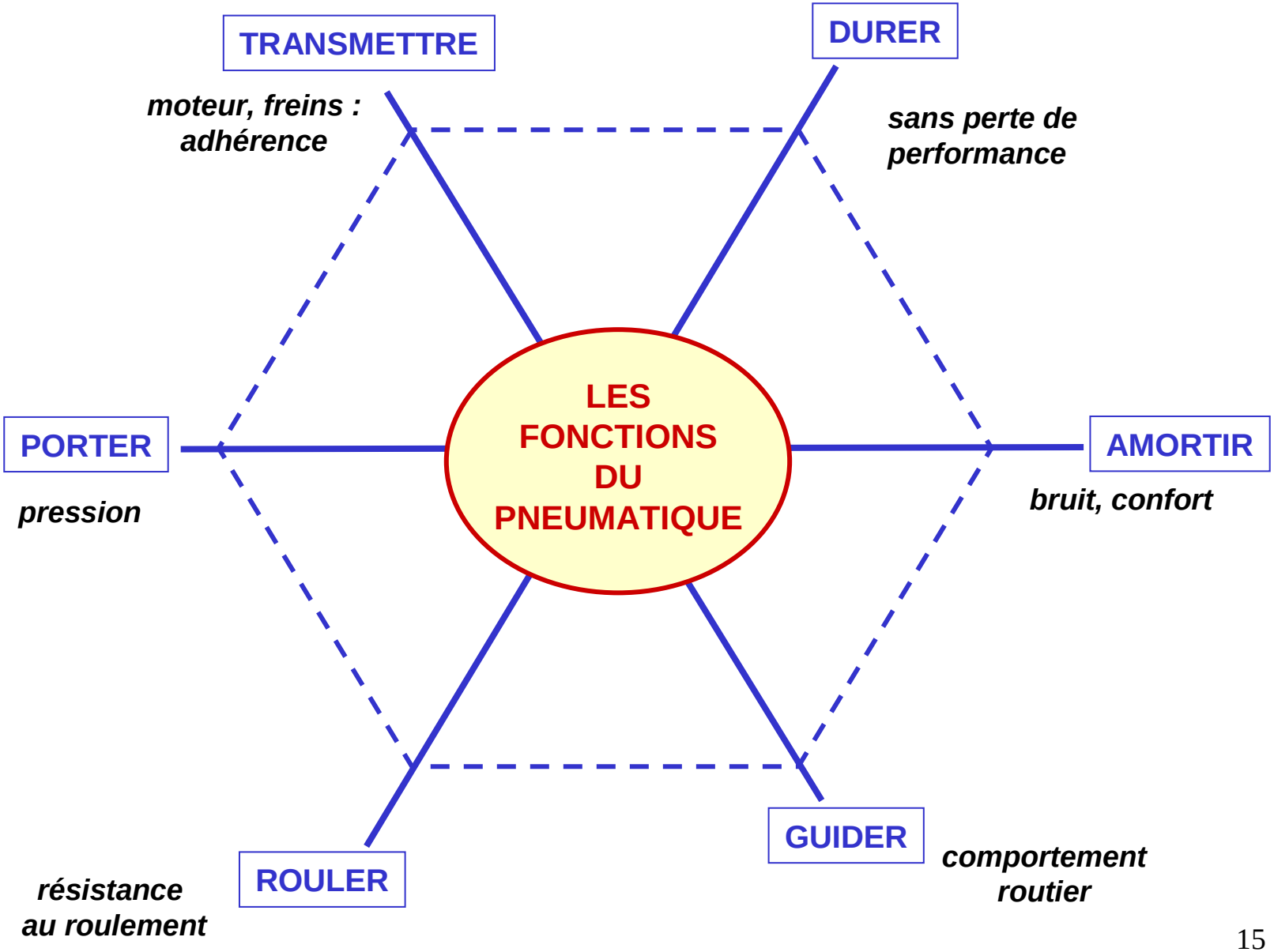
1 – diminution des matières premières et de la consommation d'énergie

MXL (1980): 9,6 kg ➔ pneu « Energy » (1995) 7,5 kg

2 – fin de vie



Les fonctions du pneumatique



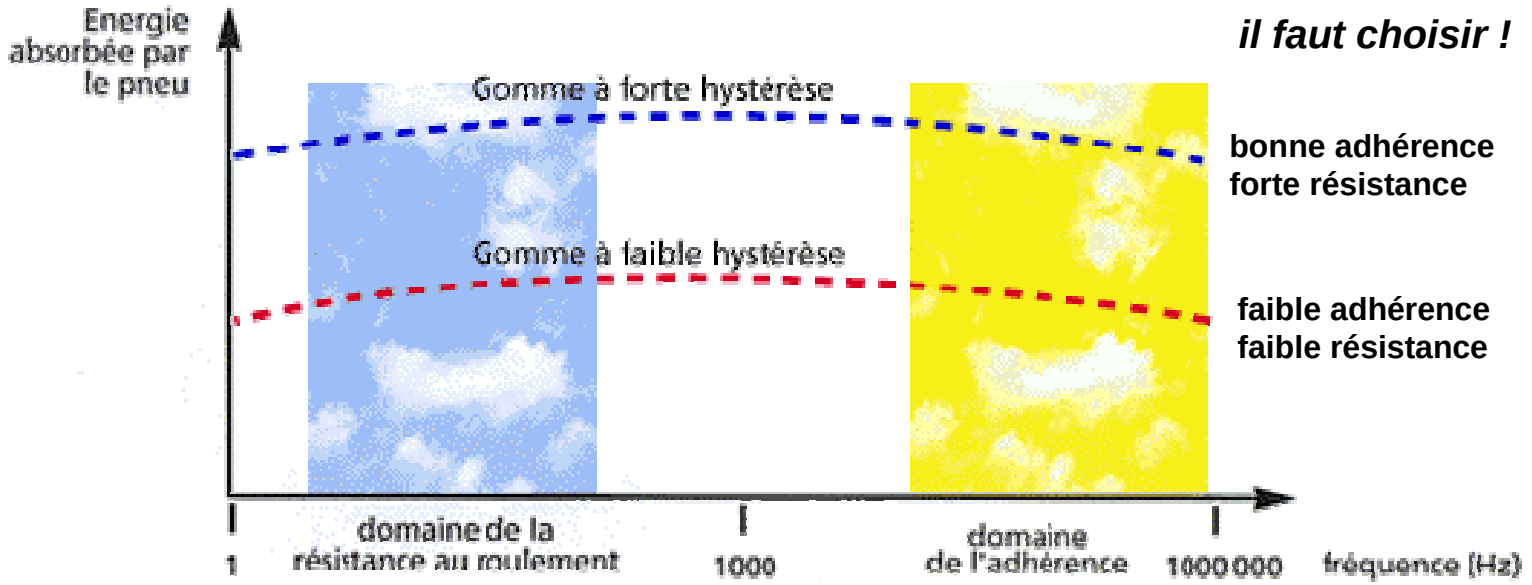
bilan énergétique :
(base 100)

Production de matières premières	**:**	**100**
Fabrication des 4 pneus	**:**	**20**
Utilisation des 4 pneus	**:**	**1366** → ***gains possibles***
Valorisation (gain énergétique)	**:**	**-80**

GUIDER : adhérence à la route
ROULER : résistance au roulement, déformation, consommation

GUIDER ≠ ROULER

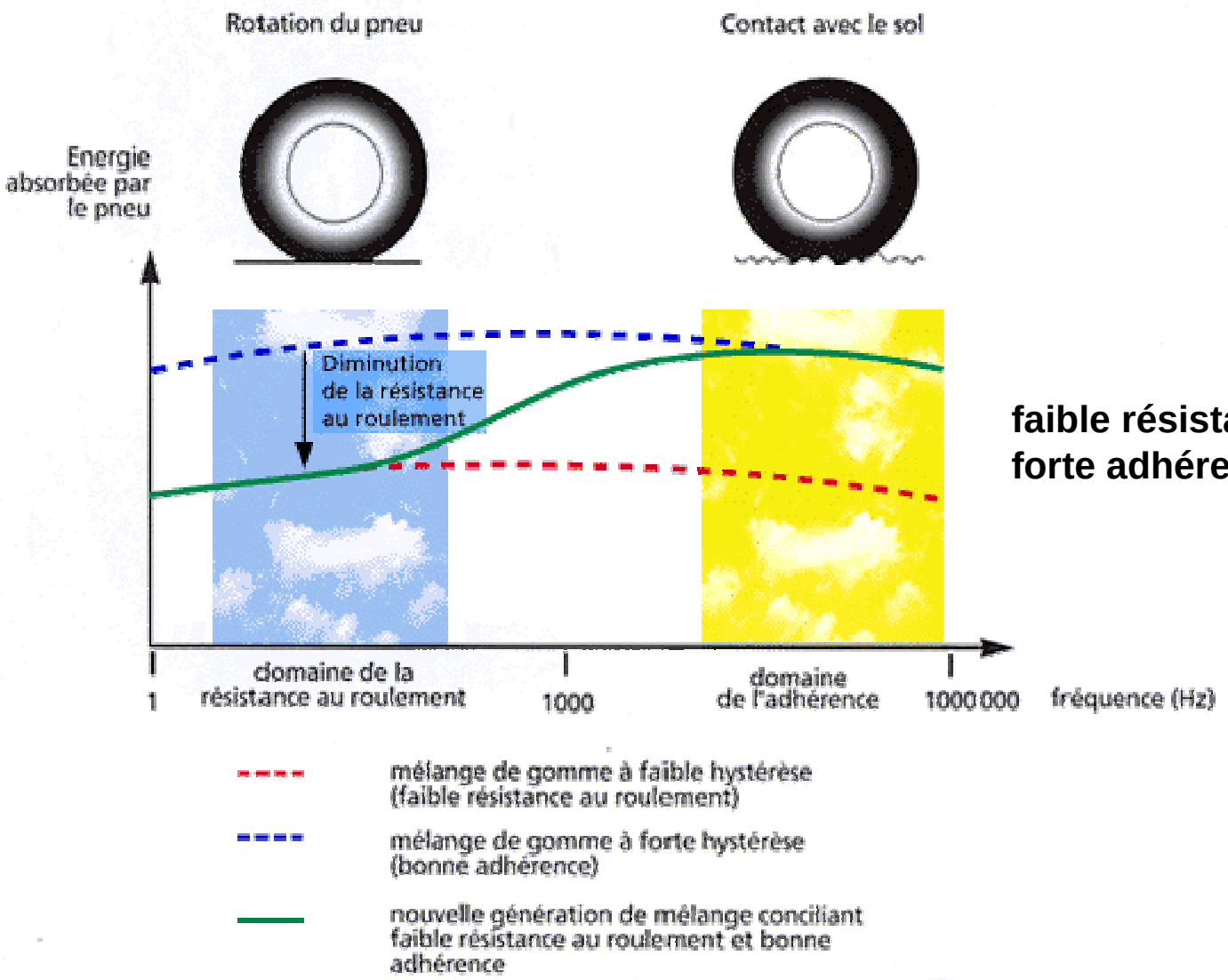
il faut choisir !



Une gomme à forte hystérèse procure une bonne adhérence mais également une forte résistance au roulement.

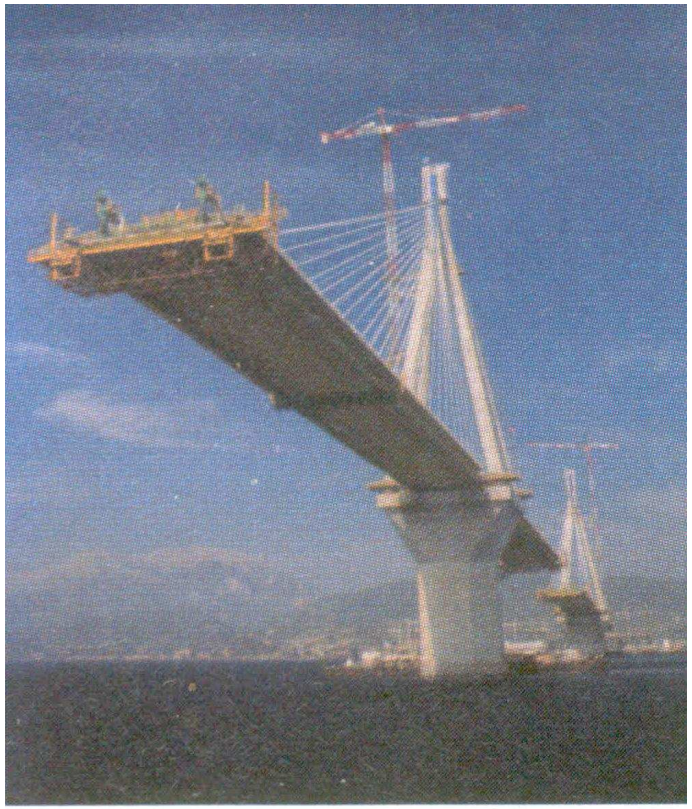
Une gomme à faible hystérèse procure une faible résistance au roulement mais également une plus faible adhérence.

le remplacement des charges en noir de carbone par des charges en silice a permis de concilier une diminution de la résistance au roulement et une bonne adhérence



faible résistance
forte adhérence

Un autre exemple de matériau « banal » mais à forte évolution : le béton !

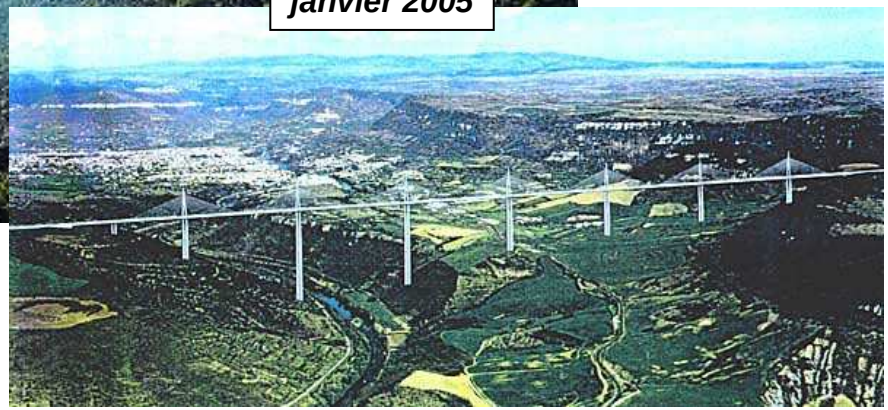


En Grèce, le pont de Rion-Antirion qui reliera le Péloponèse à la Grèce occidentale fait appel à des bétons très hautes performances.

Pont en béton fibré (Séoul)

Viaduc de Millau

janvier 2005



2460 m de long
343 m de haut

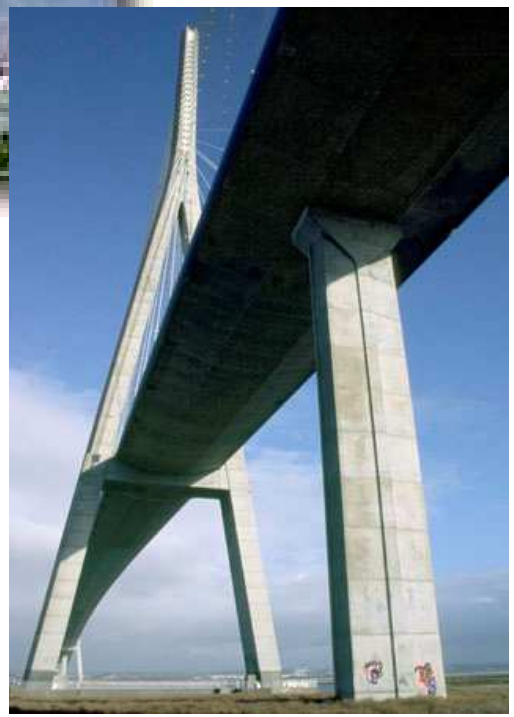
béton fibré

Pont de Normandie

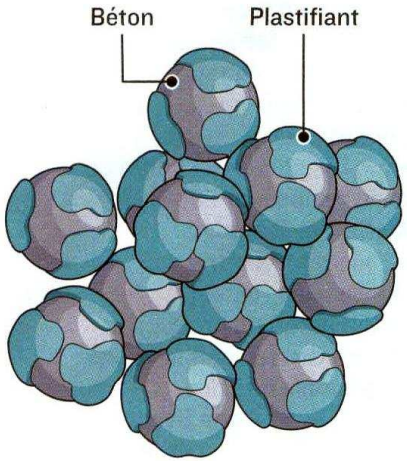
pont à haubans

1995

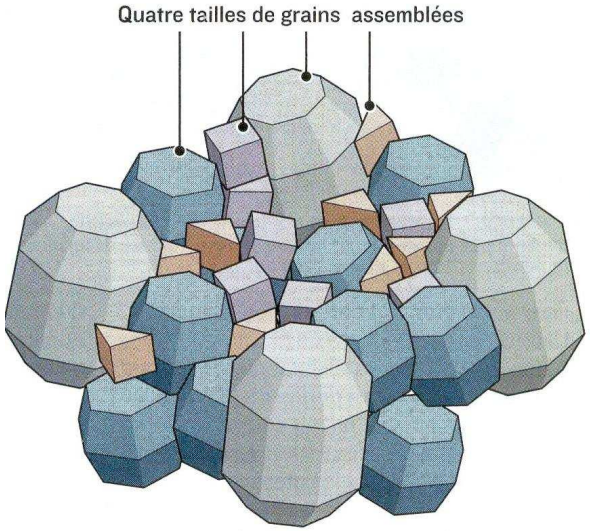
longueur totale : 2141 m
longueur de travée : 856 m
hauteur des pylônes : 215m



nouveaux bétons :
- **autoplaçants (à forte fluidité)**
- **à hautes performances (HP, THP)**
- **autonettoyant (par ajout de TiO2)**
- **à revêtement métallique par projection…**

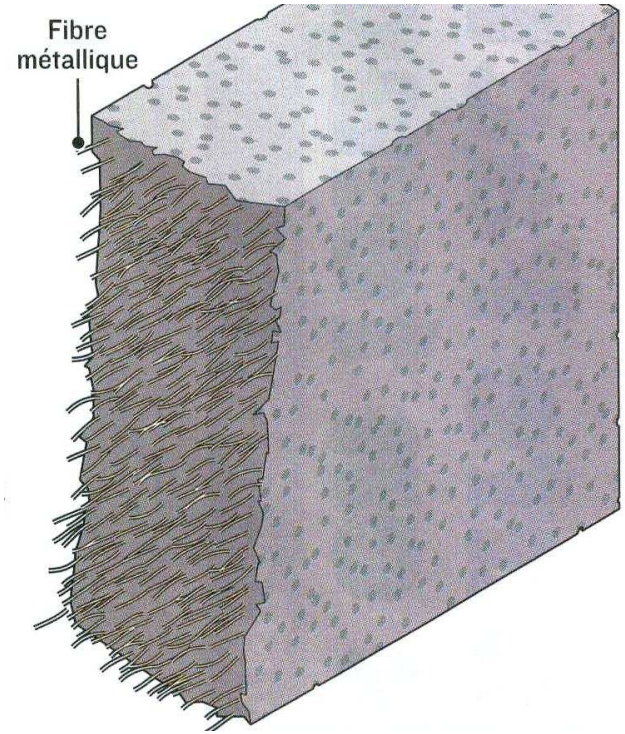


ajout de plastifiant pour réduire la quantité d'eau et donc réduire la fragilité du béton

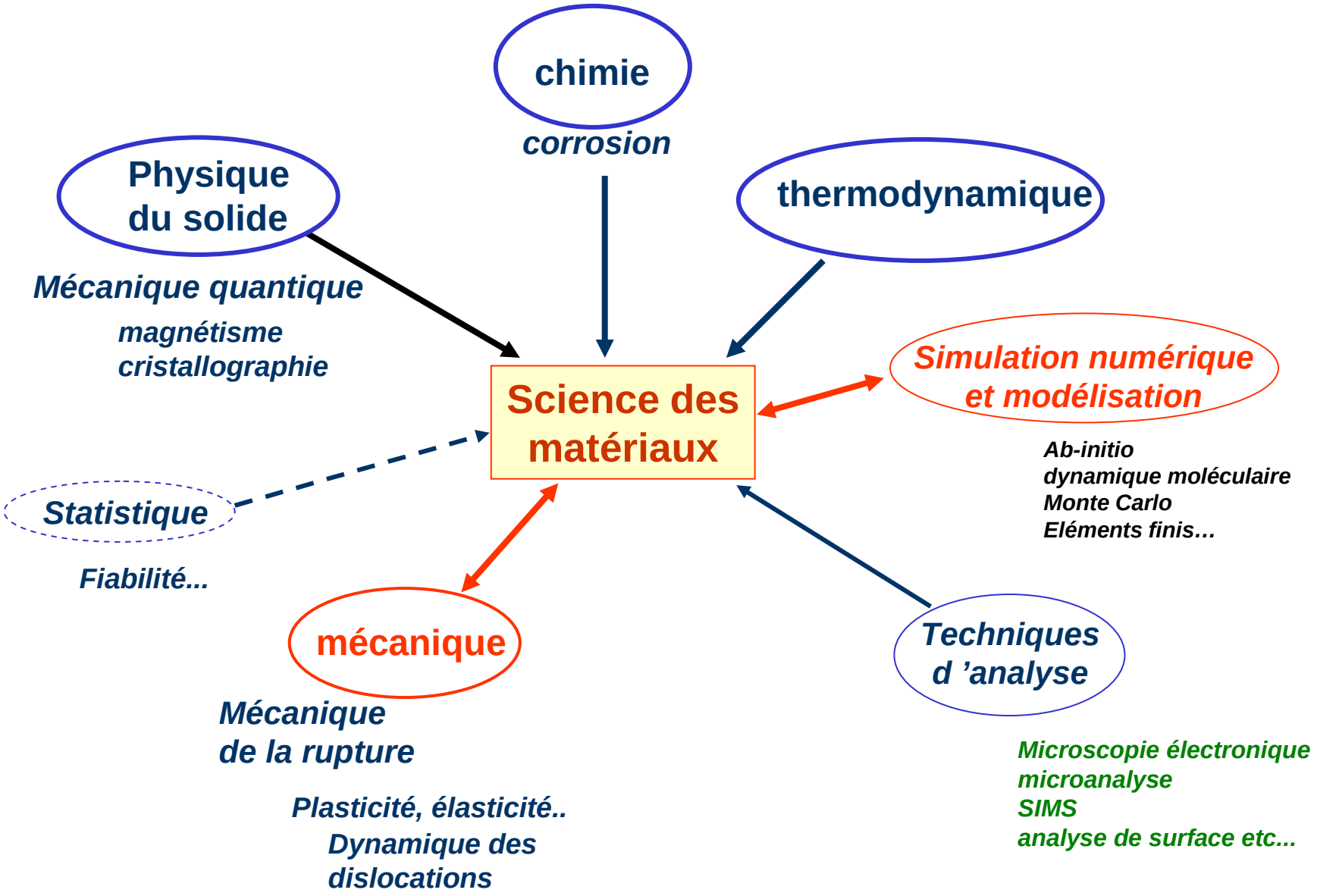


Optimiser l'empilement des grains pour le rendre plus compact en jouant sur la granulométrie des constituants (ciments, granulats, sables) introduction de poudres sub microscopiques (fumées de silice)

Renforcement avec des fibres (de 3 à 11%)
- **augmentation de sa résistance mécanique**
- **grande ductilité (peut se déformer sans se rompre)**



La science des matériaux fait appel à de nombreuses sciences ou techniques…

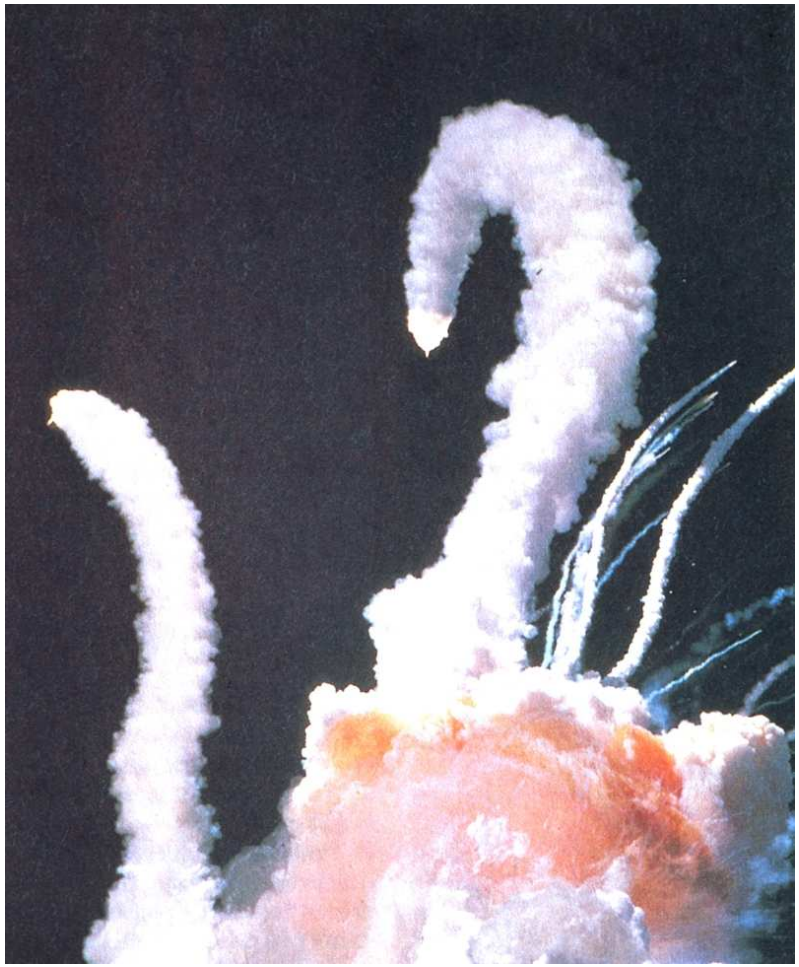


Une bonne connaissance des matériaux et de leurs caractéristiques peut avoir une importance capitale

28 Janvier 1986 - 11h38 – lancement de Challenger

73 secondes après la mise à feu…

Explosion de la navette

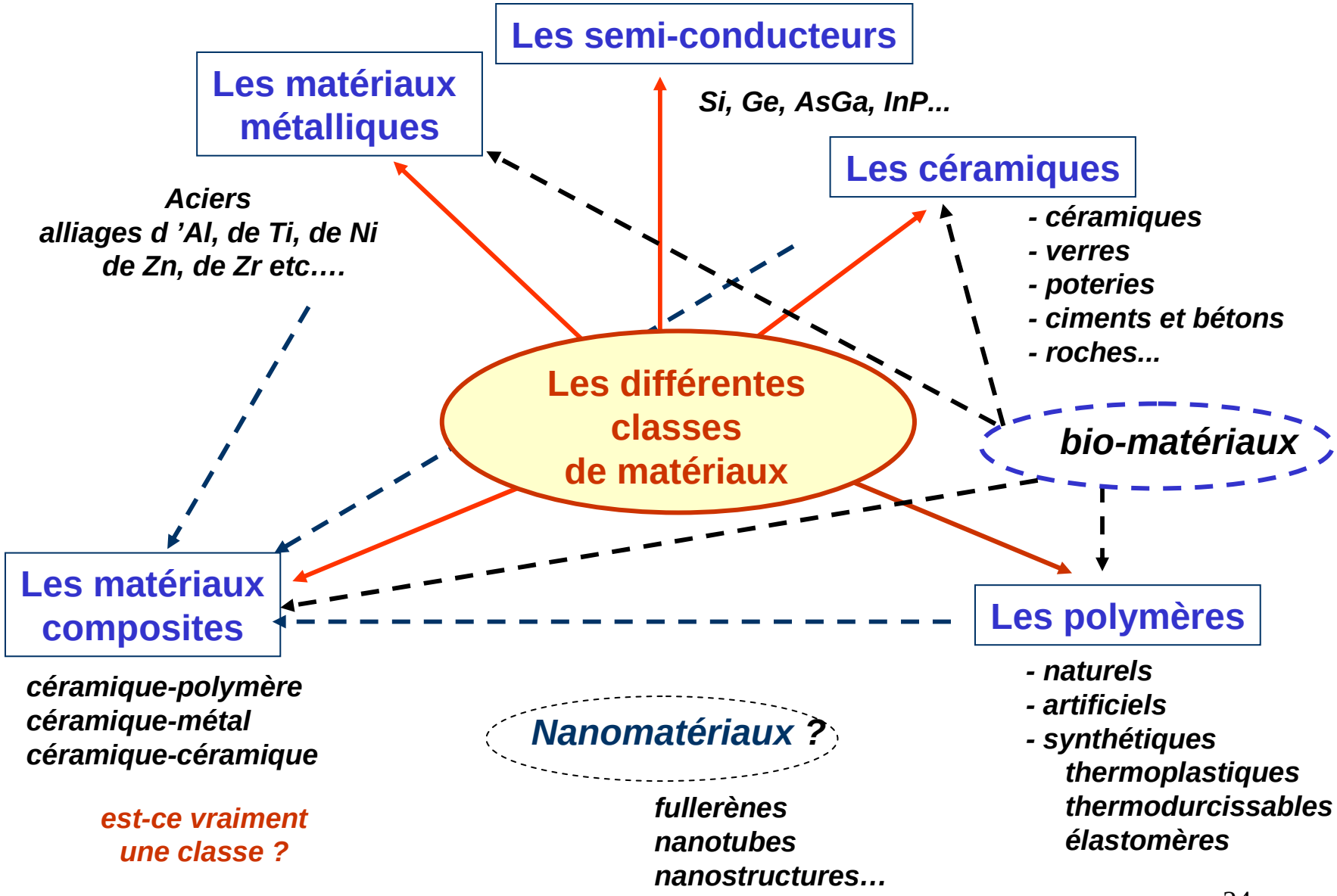


L'origine :
défaillance d'un joint polymère d'étanchéité d'un des boosters à poudre

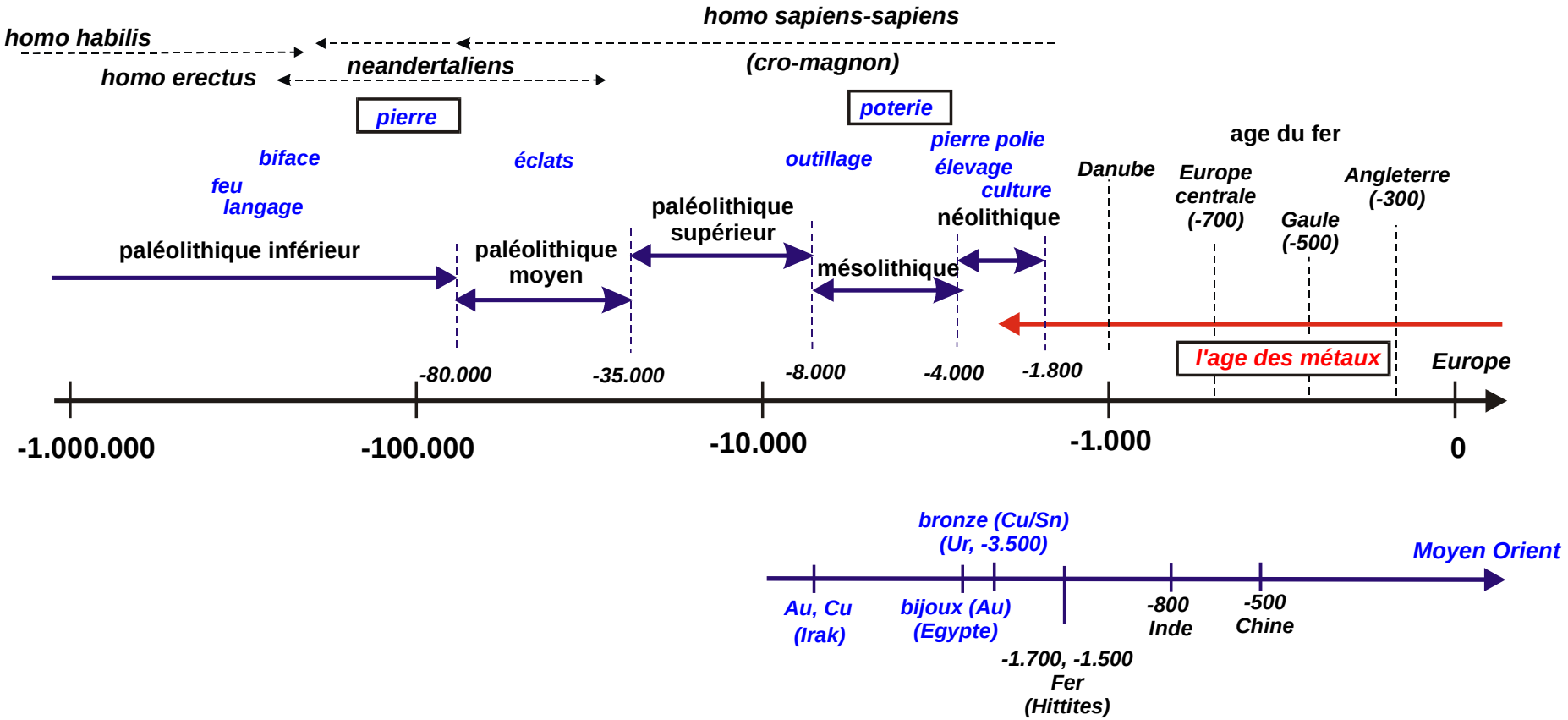
La cause :
durant la nuit la température est descendue jusqu'à -13℃ au niveau des boosters.
Au moment du lancement, elle n'était encore que de -2℃ au niveau des joints… et donc inférieure à la température de transition du polymère…
d'où une perte de sa résilience et de sa souplesse…

Malgré l'avis des techniciens de Morton Thiokol, fabriquant des joints, d'attendre que la température soit supérieure à +12℃, la NASA ordonne le départ !

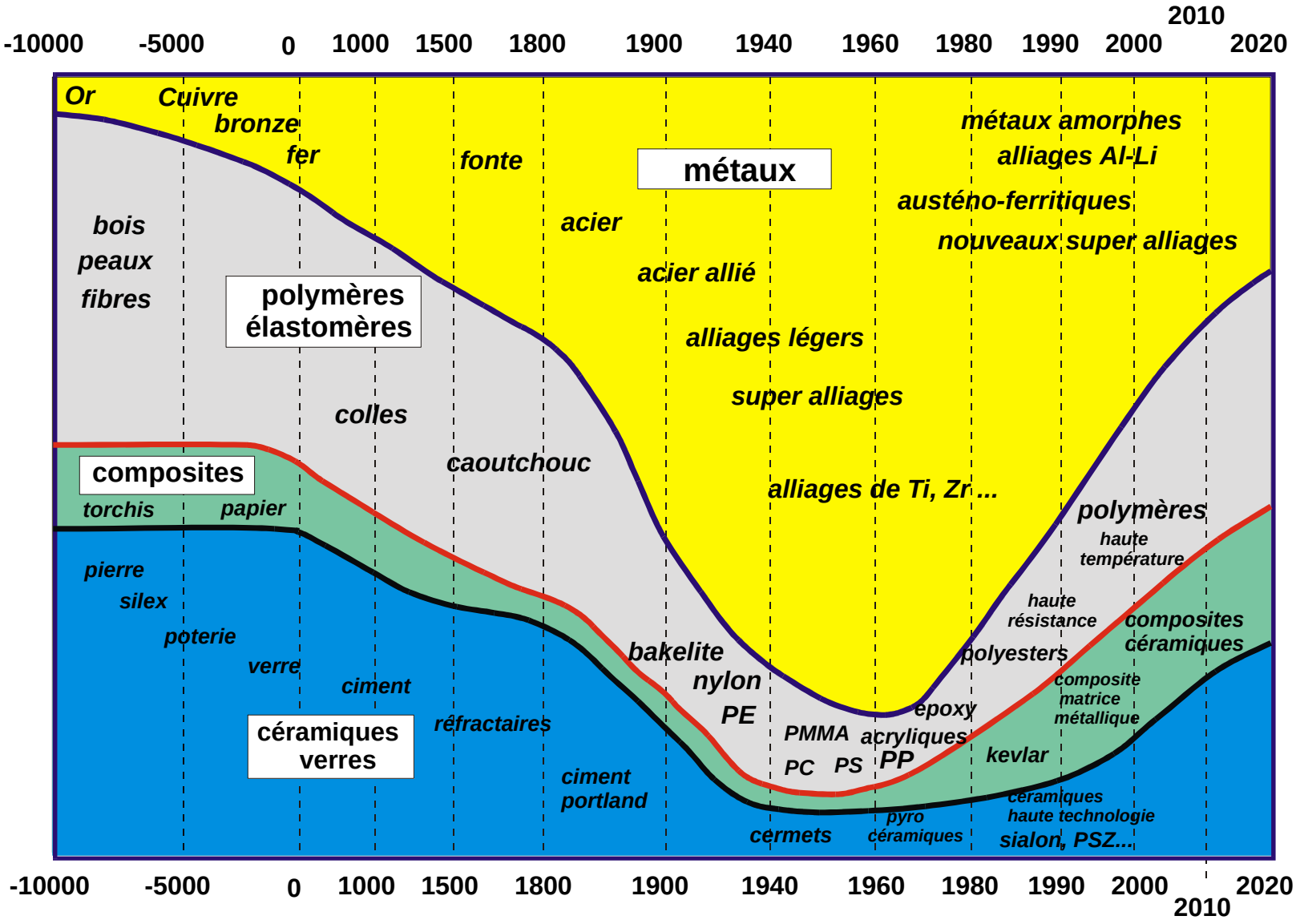
bilan pour un simple joint de quelques $: 7 morts, des millions de $ et un arrêt de 3 ans.


Les semi-conducteurs
Si, Ge, AsGa, InP...
Les matériaux métalliques
Aciers
alliages d 'Al, de Ti, de Ni
de Zn, de Zr etc….
Les céramiques
- céramiques
- verres
- poteries
- ciments et bétons
- roches...
Les différentes classes de matériaux
bio-matériaux
Les matériaux composites
céramique-polymère
céramique-métal
céramique-céramique
est-ce vraiment une classe ?
Nanomatériaux ?
fullerènes
nanotubes
nanostructures…
Les polymères
- naturels
- artificiels
- synthétiques
thermoplastiques
thermodurcissables
élastomères

Petite histoire des matériaux...



Histoire des matériaux



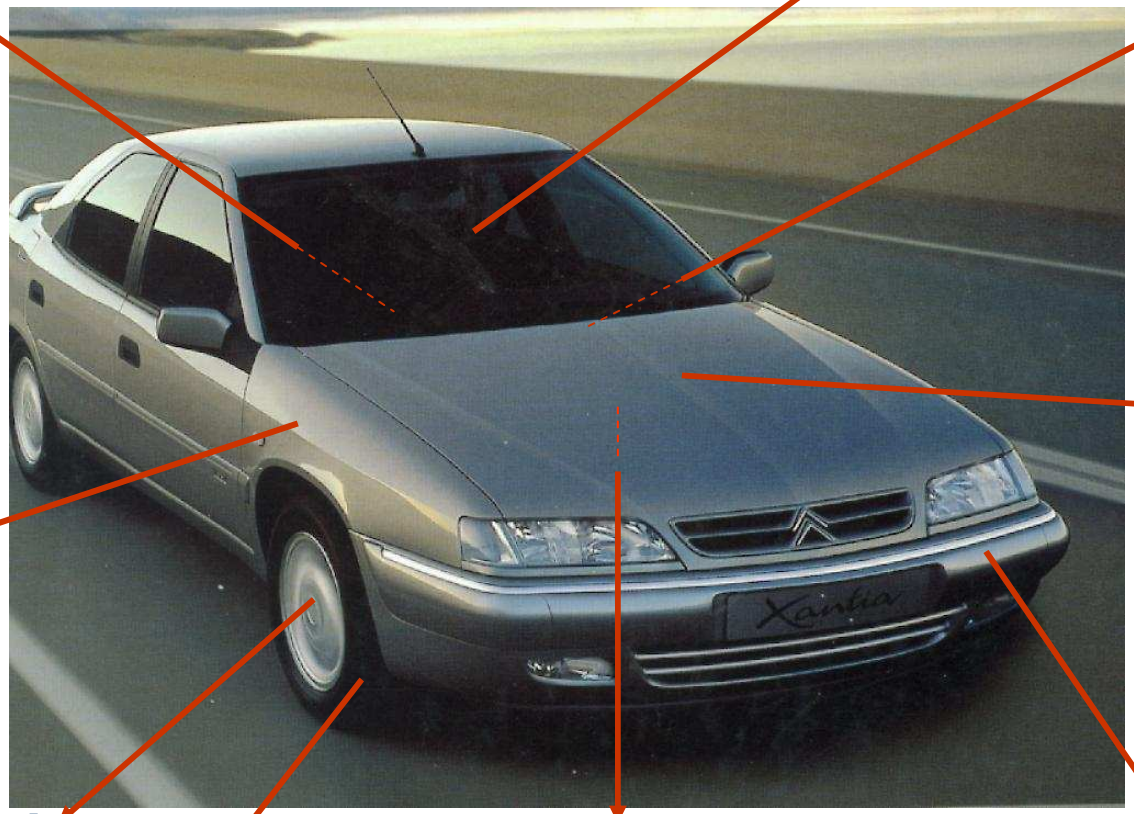
Michael F. Ashby 26
MRS Bulletin - Juillet 1993

Matériaux

- **fonctionnels** → **transmettre de l'énergie**
- **de structure** → **transmettre des efforts**

Les objets de la vie courante sont généralement constitués de très nombreux matériaux différents

quels sont les différents matériaux qui entrent dans la fabrication d'une voiture ?



Pare-brise, vitres, phares : ***verres***

Sièges :
polymères

Électronique
semi-conducteurs

Carrosserie :
métal (acier)
composite

Peinture :
oxydes
(céramiques)

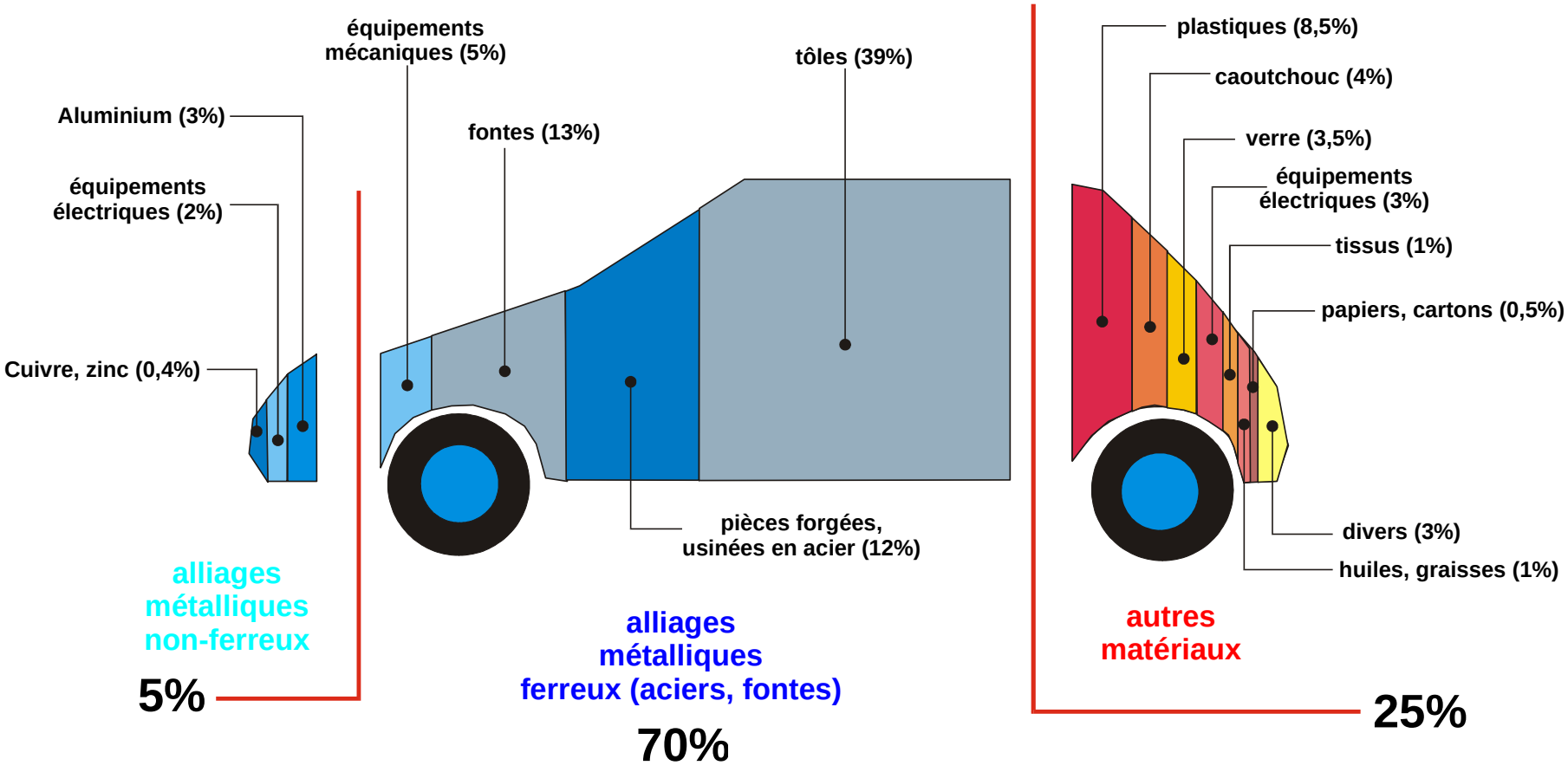
Alliage d 'Al
jante en alliage léger

Pneumatiques : ***polymères***

Moteur :
fonte (Fe ou Al)
acier
céramiques
cuivre
polymères (durites)

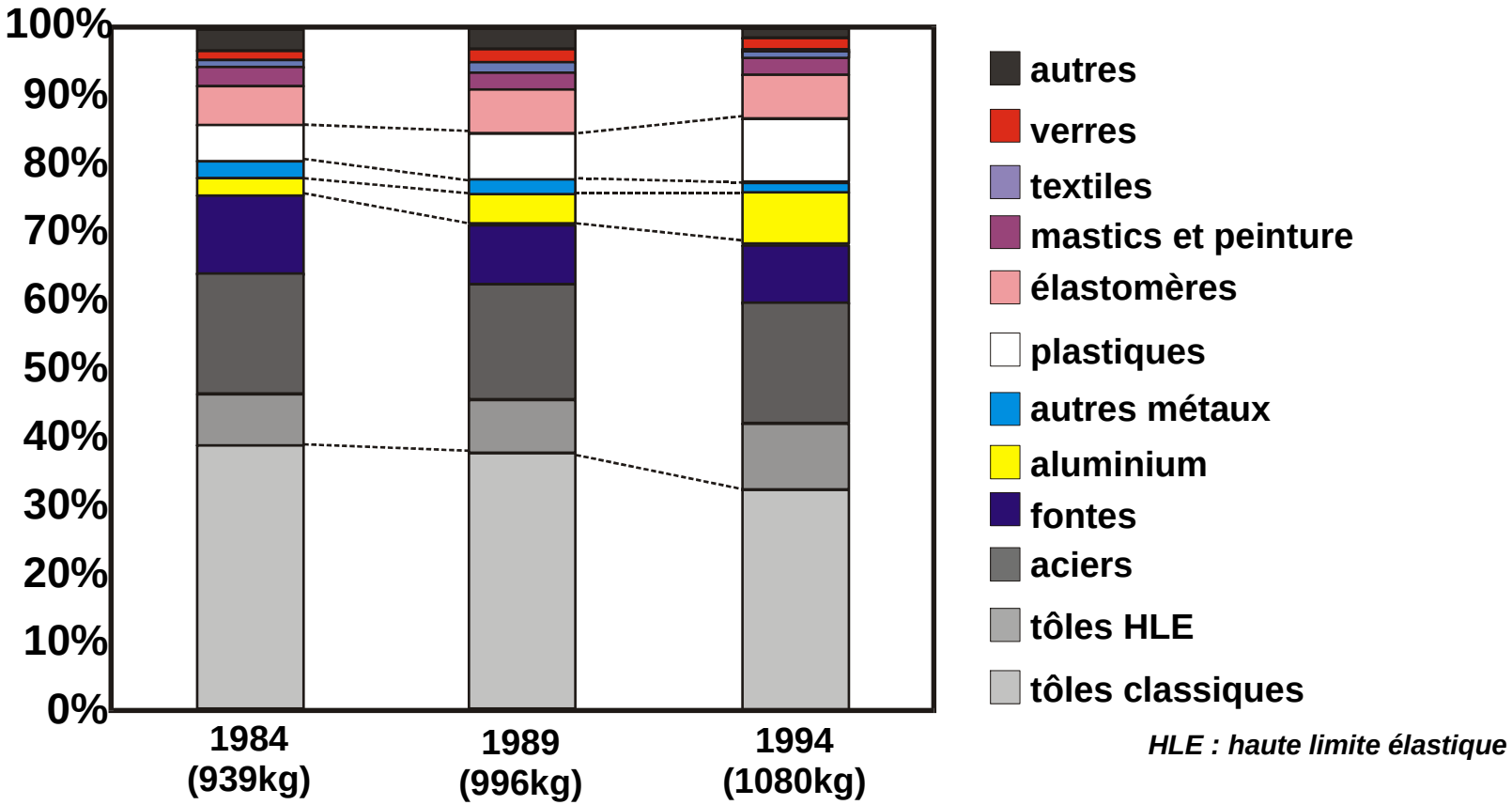
Pare-chocs :
composites

Proportion des divers matériaux dans une voiture



Un moteur est composé d'environ 160 pièces, correspondant à 40 nuances d'acier, 7 nuances de fonte, 7 nuances d'aluminium et 20 nuances de matériaux organiques

Evolution de l'emploi des matériaux (véhicule moyenne gamme)

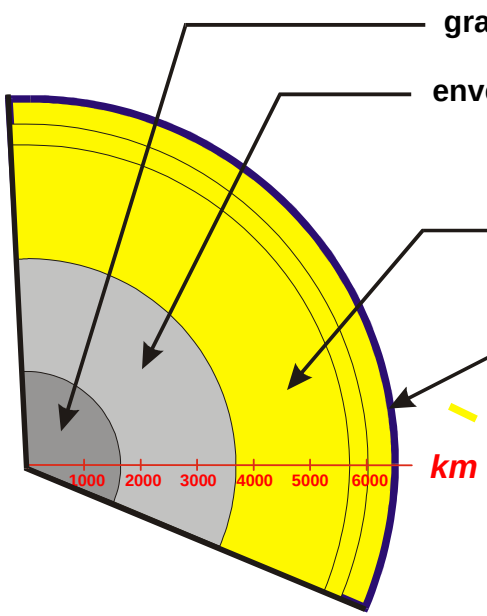


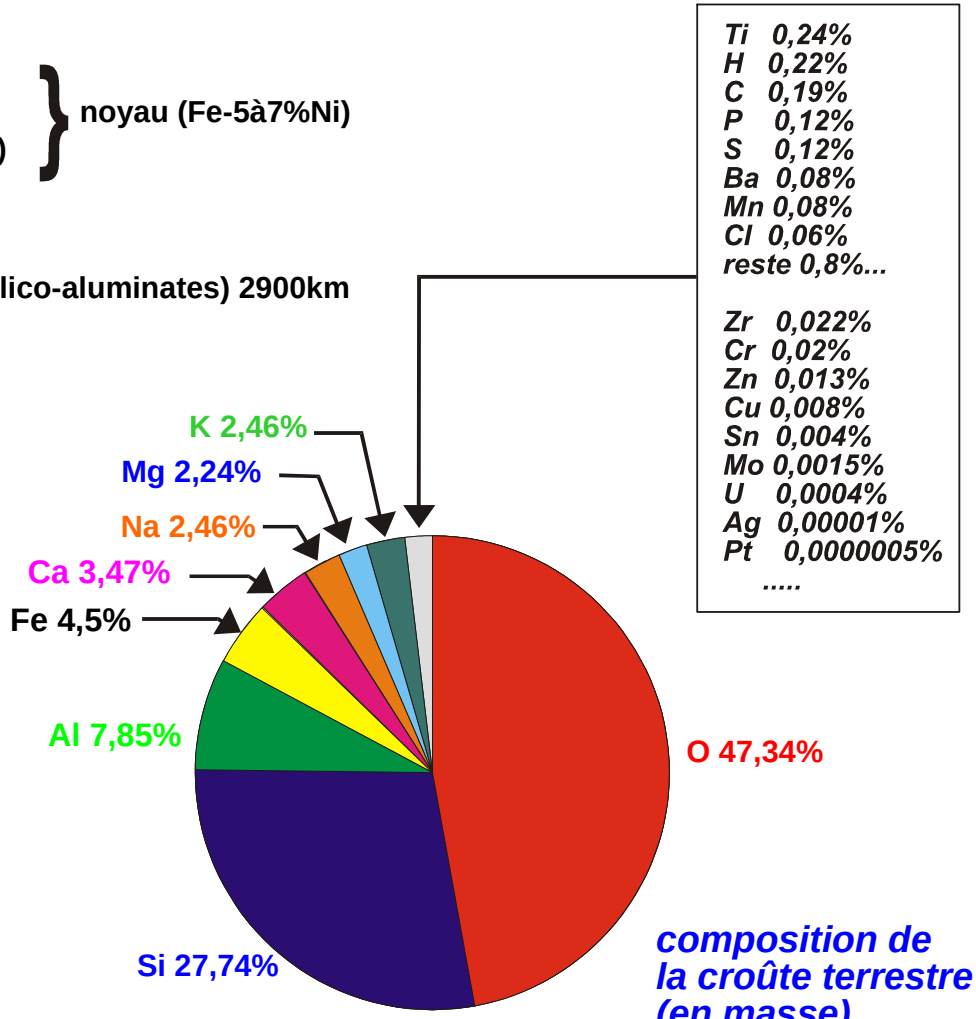
HLE : haute limite élastique

- **diminution des tôles classiques *(mais modérément…)***
- **augmentation des composites**
- **augmentation des plastiques**

la voiture en carrosserie composite n'est pas encore une réalité (coût !)

Composition de la croûte terrestre



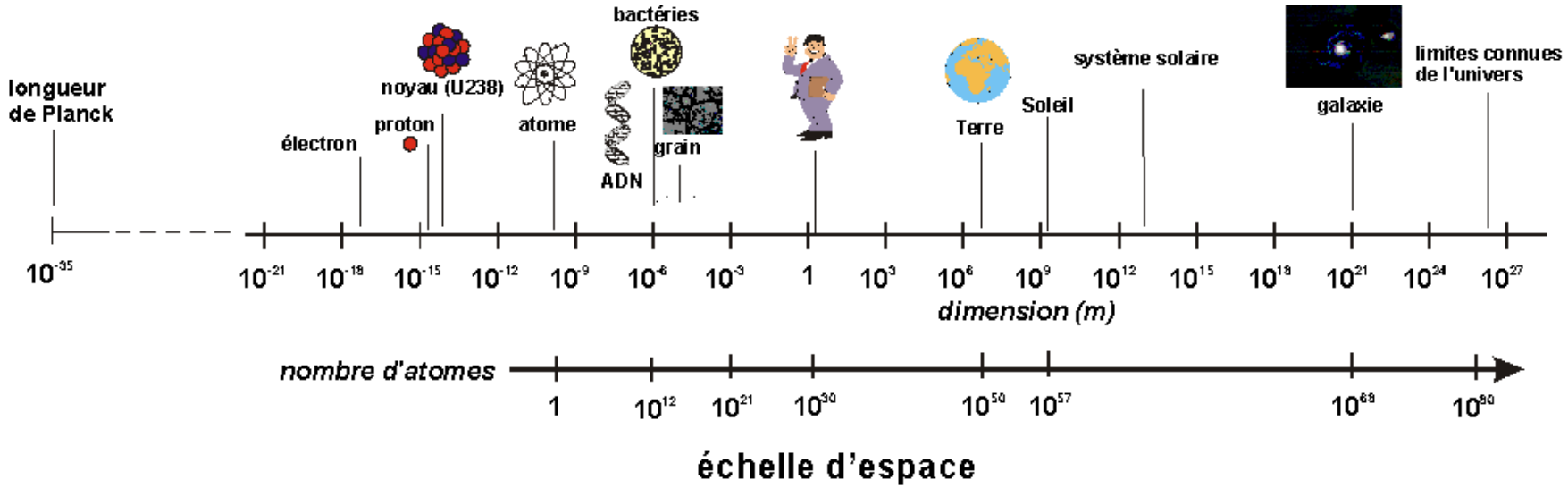


composition de la croûte terrestre (en masse)

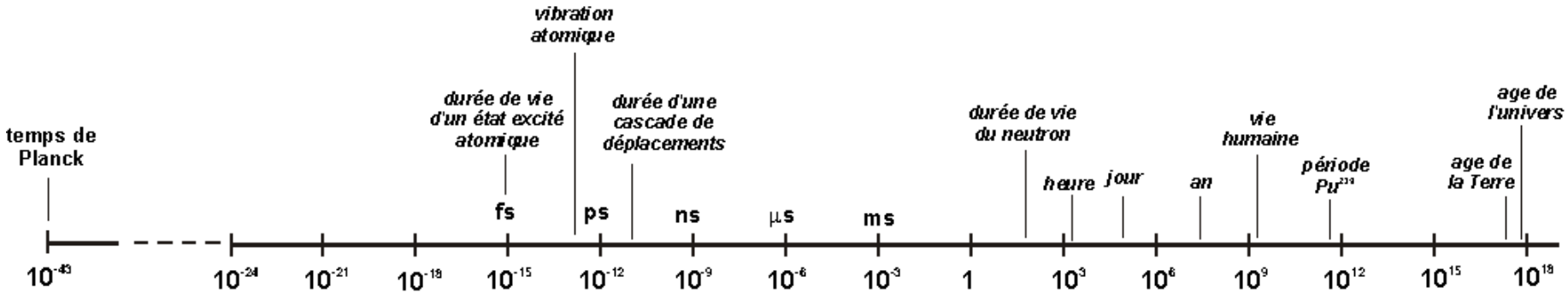
météorites :

- *chondrites (manteau) silicates avec 3 à 7% Fe*
- *sidérites (5%) 92% Fe - 7% Ni (noyau)*
- *lithosidérites (2%) 50% Fe-Ni - 50% silicates*

Échelles de temps et d'espace en physique



échelle d'espace

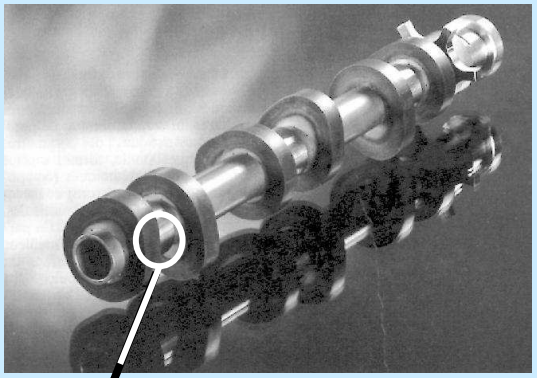


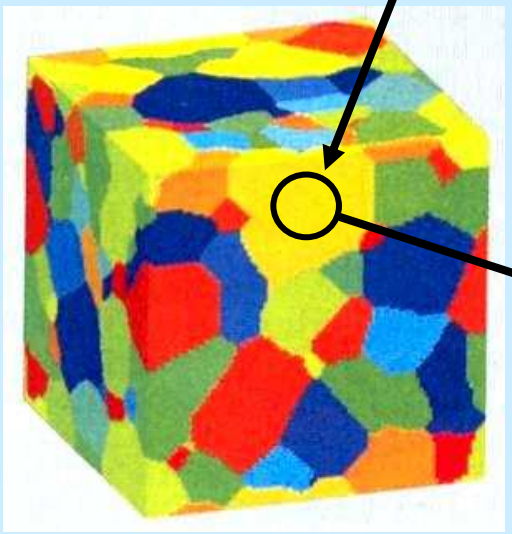
échelle de temps

Rappels sur la structure de la matière

exemple des matériaux métalliques

échelle macroscopique (>mm)



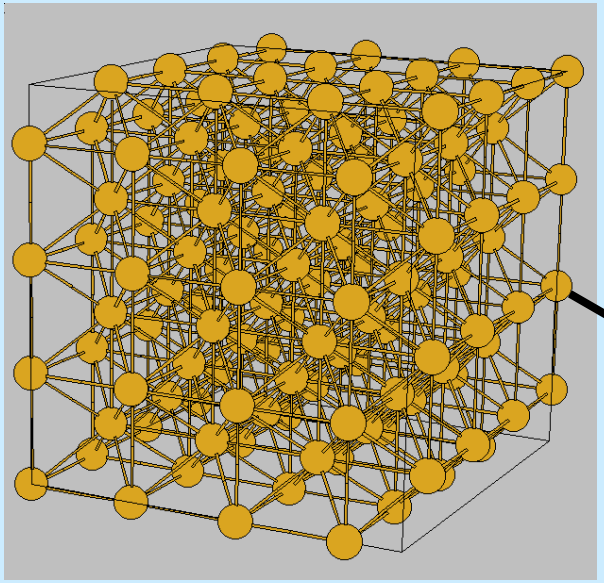


Fer : structure polycristalline

100 µm

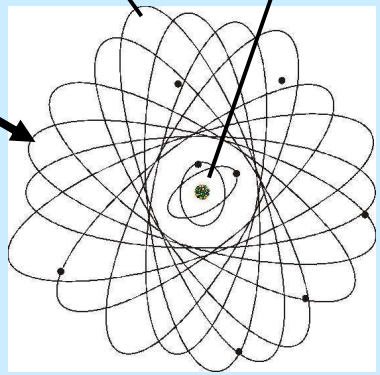
échelle mésoscopique (10 – 100µm)

échelle microscopique (0,1 – 10 µm)



monocristal de Fer (maille cubique centré)

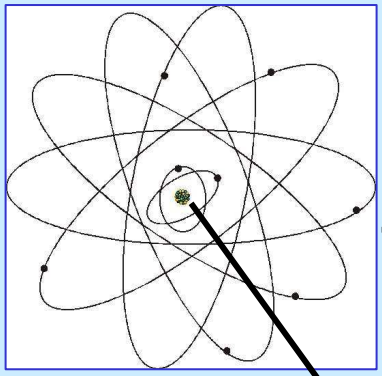
10 Å (1 nm)



atome de fer

1 Å (0,1 nm)

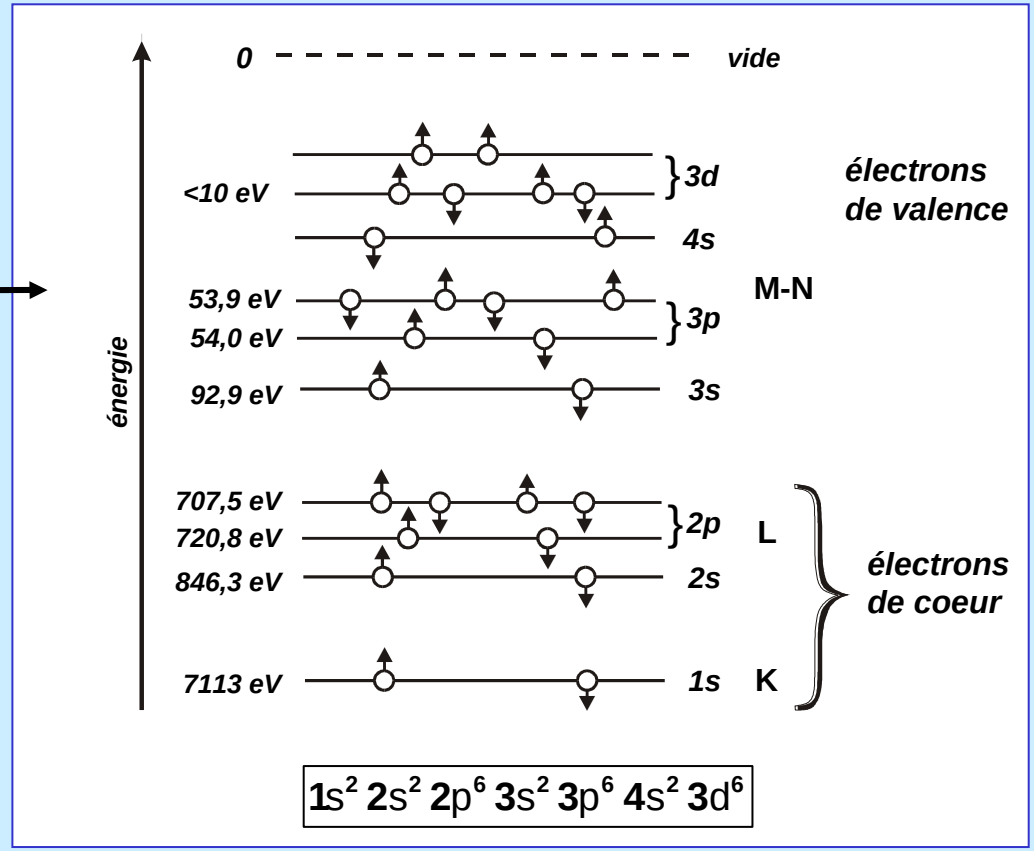
échelle nanoscopique ou atomique (<10nm)



atome

1 Å (10^{-10}m)

structure électronique

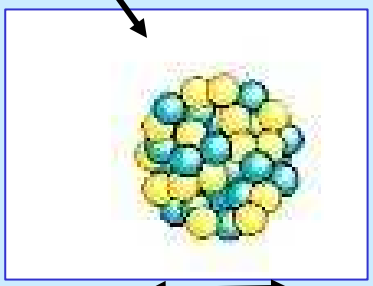


$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6$

structure électronique du Fe

noyau

1 µm (micro) : 10^{-6} m
1 nm (nano) :10^{-9} m
1 pm (pico) : 10^{-12} m
1 fm (femto) : 10^{-15} m
1 F (Fermi)=1 fm
1 am (atto) : 10^{-18} m

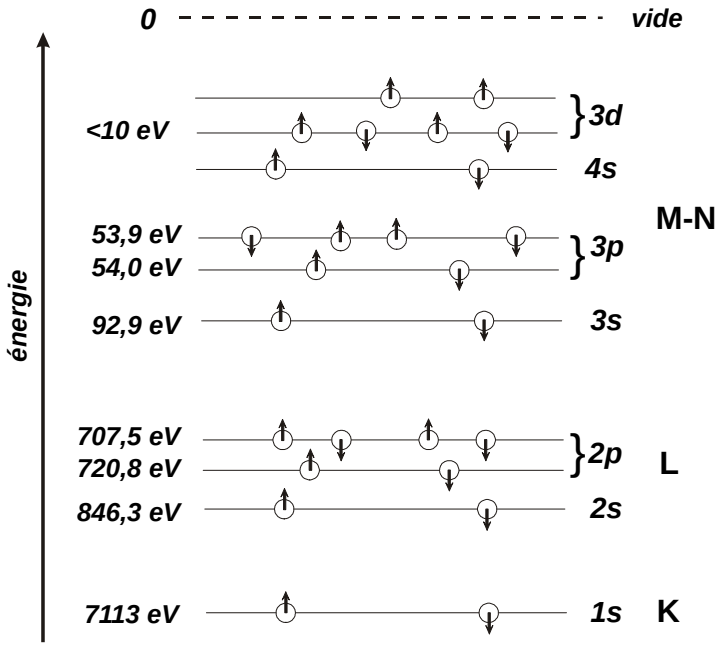


10 fm (10^{-15}m)

noyau Fe :
- 56 nucléons (A)
- 26 protons (Z)
- 30 neutrons

Structure électronique et liaison chimique

Atome isolé



Structure électronique d'un atome isolé (atome de fer, 26 électrons)

1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 4s2 3d6

matériau (ensemble lié d'atomes)

liaison chimique

liaisons fortes

métallique

ionique

covalente

liaisons faibles

électrostatique

hydrogène

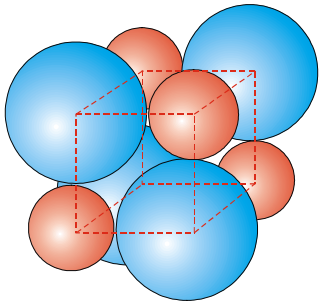
Van der Waals

<u>structure quantifiée</u> : distribution par orbitales électroniques selon le principe d 'exclusion de Pauli (2 électrons au maximum par orbitale)

liaisons fortes

- composés ioniques (NaCl)

échange d'électrons et formation d'ions



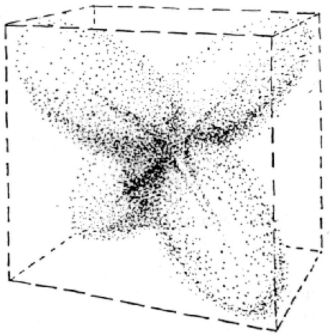
Na^+Cl^-

chaque atome possède une structure électronique saturée

- composés covalents

O2, CH4, macromolécules..

couplage d'orbitales (non saturée) avec mise en commun d'électrons



hybridation des orbitales sp (C, Si, Ge..)

- liaison métallique

mise en commun d'électrons délocalisés formant un gaz d'électrons libres

→ **structure de bandes**

liaisons faibles

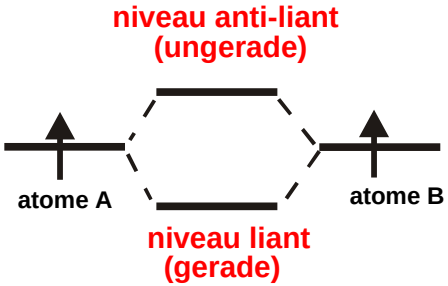
liaison hydrogène

Molécules dipolaires : liaisons intermoléculaires (H-O)

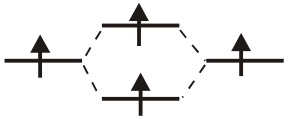
liaison Van des Waals

polarisation moléculaire

molécules



molécule A-B



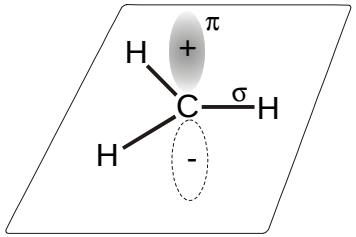
état excité

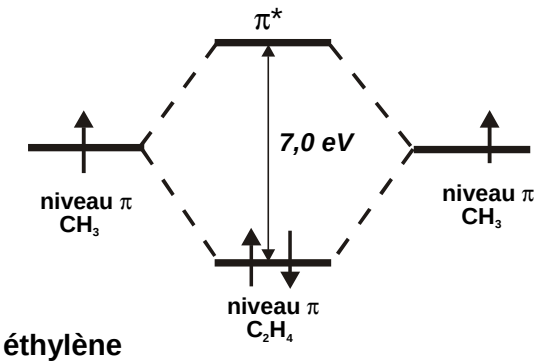
état fondamental

le couplage de 2 orbitales non saturée doit respecter le principe d'exclusion (pas plus de 2 électrons)
***il y a dédoublement des orbitales* :**
-une orbitale de plus faible énergie (assurant la liaison chimique liant ou « gerade»)
-une orbitale de plus grande énergie (anti-liant ou « ungerade »)

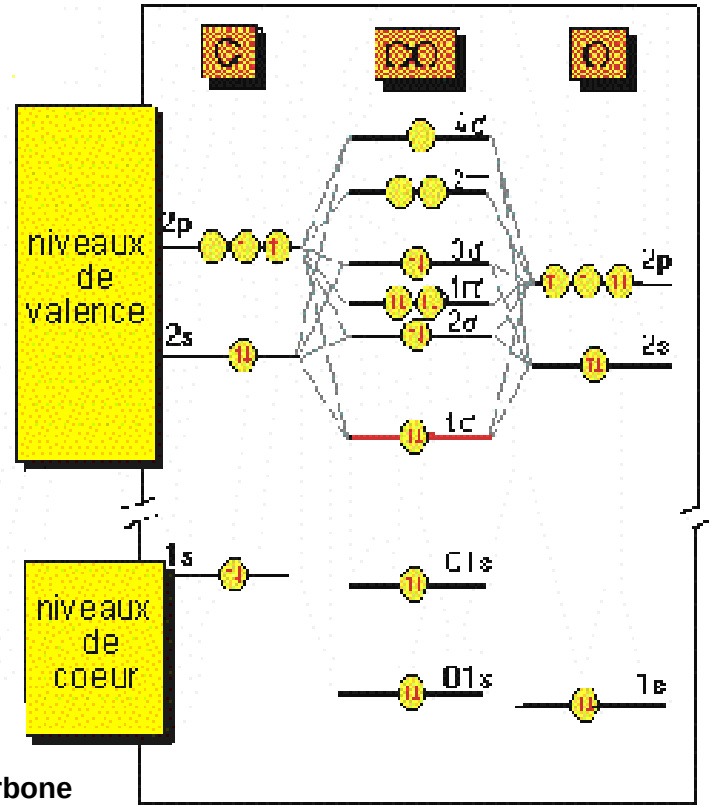
exemples :

radical CH_3





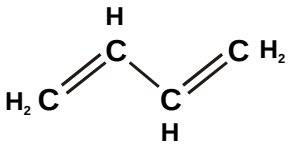
éthylène

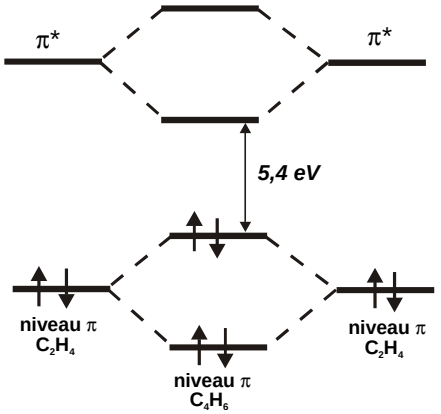


oxyde de carbone

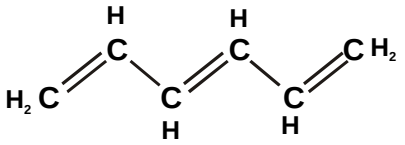
Si on augmente la complexité de la molécule, on multiplie la subdivision des niveaux…

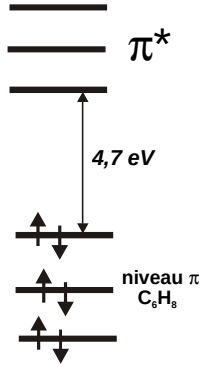
butadiène C_4H_6





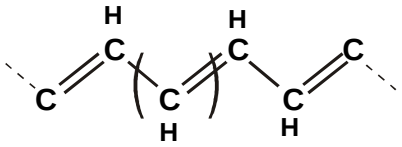
héxatriène C_6H_8



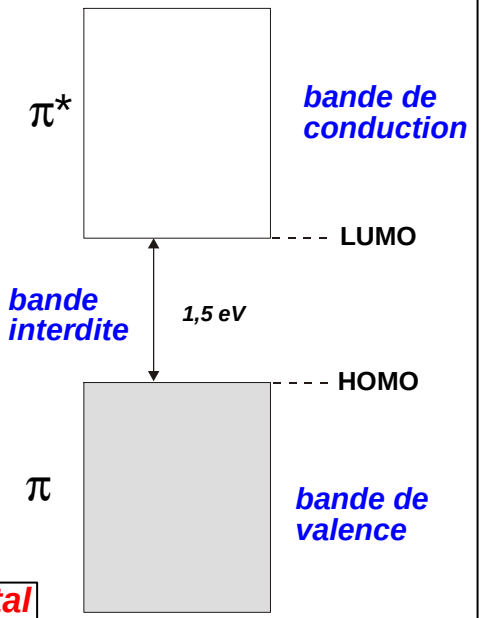


Dans le cas d'un macromolécule (polymères), la subdivision est telle que les niveaux deviennent indiscernables et forment des « bandes »

polyacétylène $(CH)_x$



structure de bande

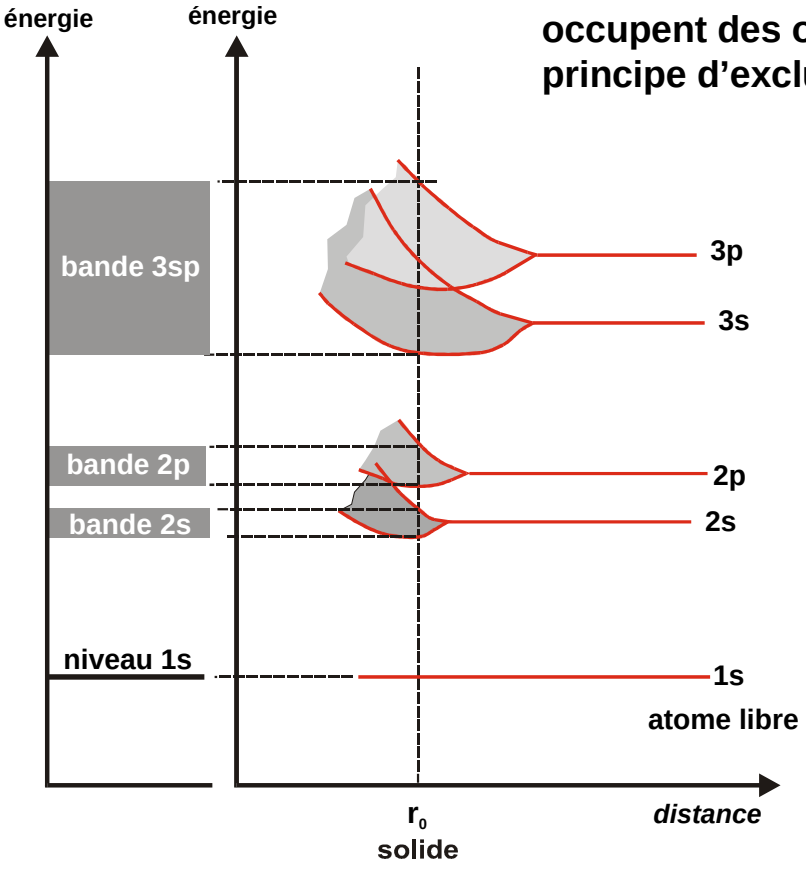


LUMO : Low Unoccupied Molecular Orbital

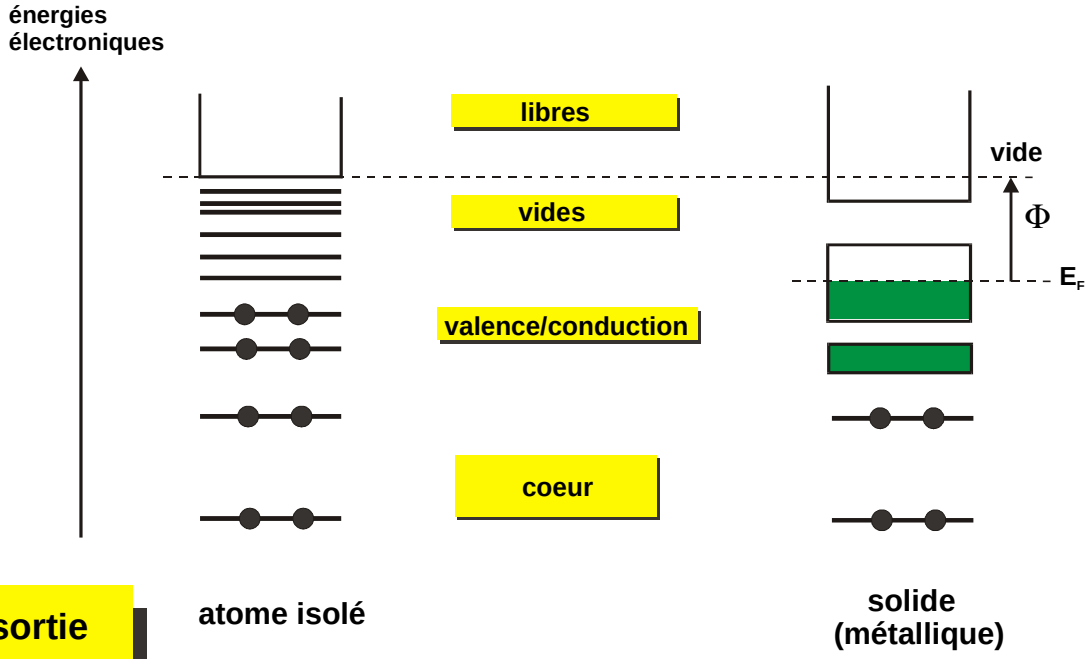
HOMO : High Occupied Molecular Orbital

Cristaux

Dans un cristal, les atomes sont proches et reliés les uns aux autres. Si les électrons de cœur restent individualisés (et donc sur des orbitales individuelles), les électrons externes (de valences ou proches) occupent des orbitales communes : pour résoudre le problème du principe d'exclusion, subdivision et formation de bandes



On peut distinguer les cristaux à liaison covalente (diamant, Si, Ge…) et les cristaux à liaison métallique.



Φ travail de sortie
E_F niveau de Fermi
E_g "gap"

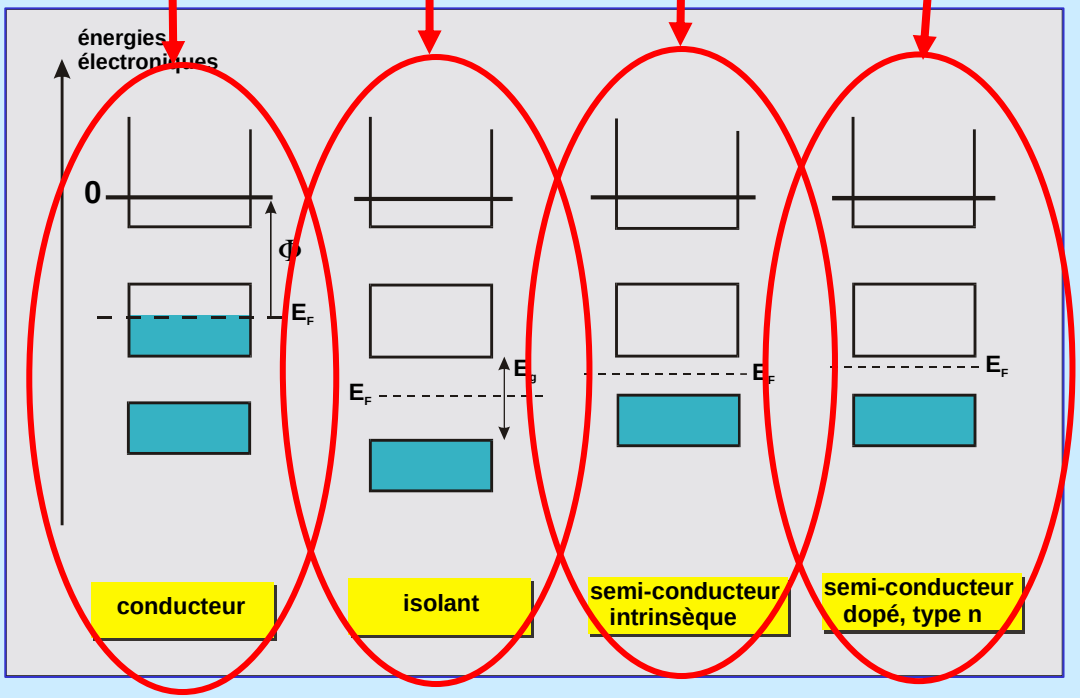
Dans les matériaux cristallins, les orbitales liées aux électrons de valence se subdivisent et forment des bandes de niveaux (bande de valence et bandes de conduction)

1) Dans un métal, la bande de conduction est en partie remplie, ce qui permet aux électrons de se déplacer facilement sur des niveaux libres inoccupés

2) Dans un isolant, la bande de valence et pleine, la bande de conduction vide mais ces 2 bandes sont séparées par une large bande interdite (5 à 10 eV)

3) Dans un semi-conducteur, la structure de bande est celle d'un isolant, mais la largeur de la bande interdite est beaucoup plus étroite (0,5 à 2 eV)

La présence d'impuretés facilitent le transfert des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction

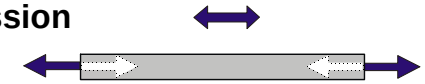


Endommagement et rupture des matériaux

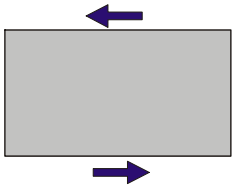
Définition des type de contraintes appliquées :

sollicitations simples

traction-compression

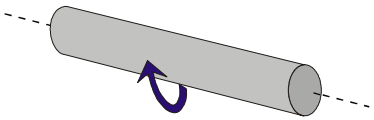


cisaillement

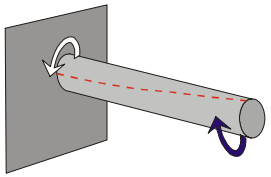


flexion plane

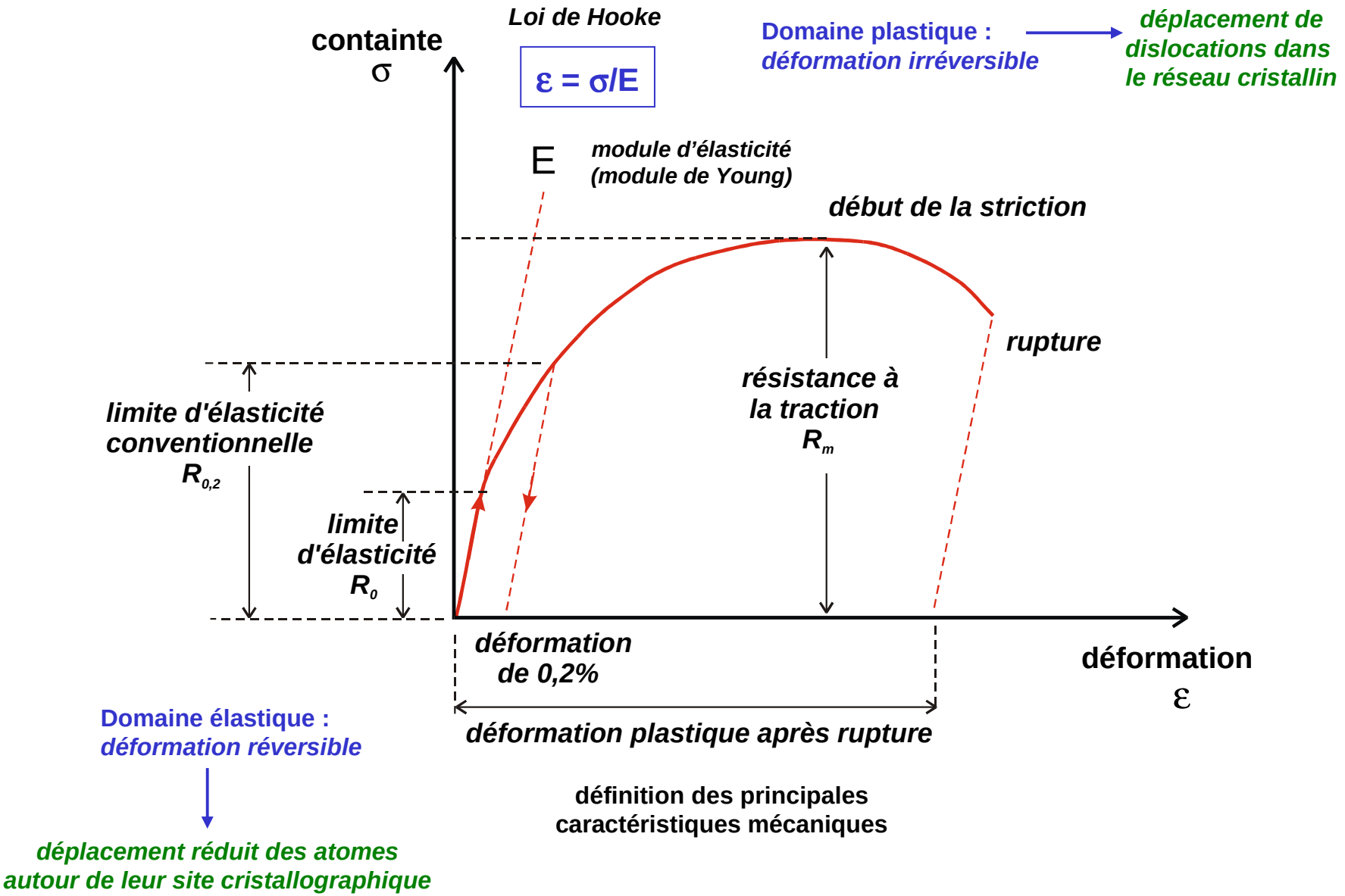
flexion rotative



torsion

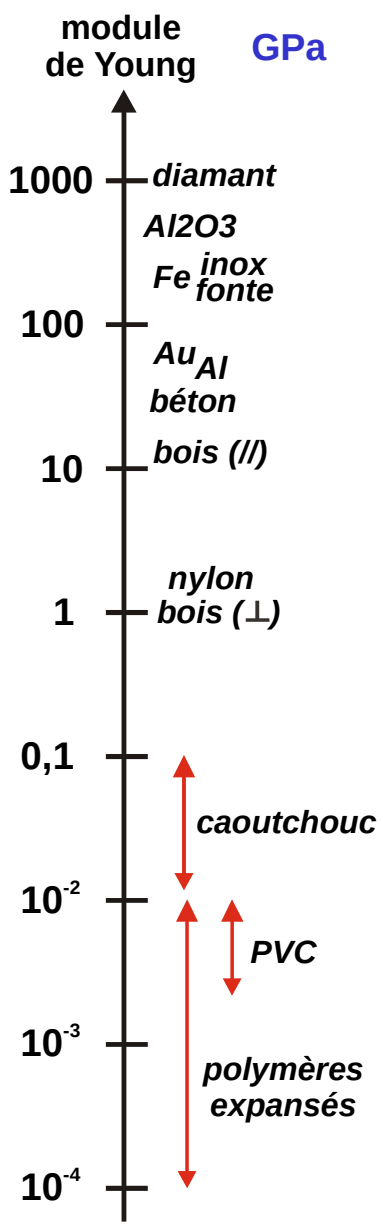


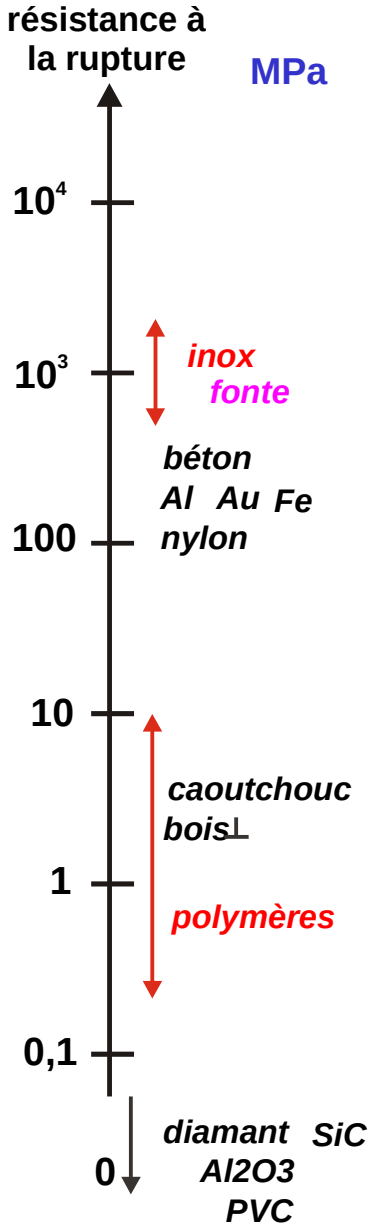
***autres caractéristiques* :**
- **ténacité (résistance au déchirement)**
- **résilience (résistance au choc)**



définition des principales caractéristiques mécaniques

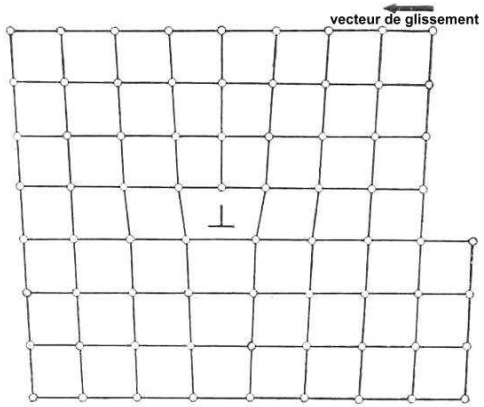
Echelles des valeurs (module de Young résistance à la rupture) pour divers matériaux





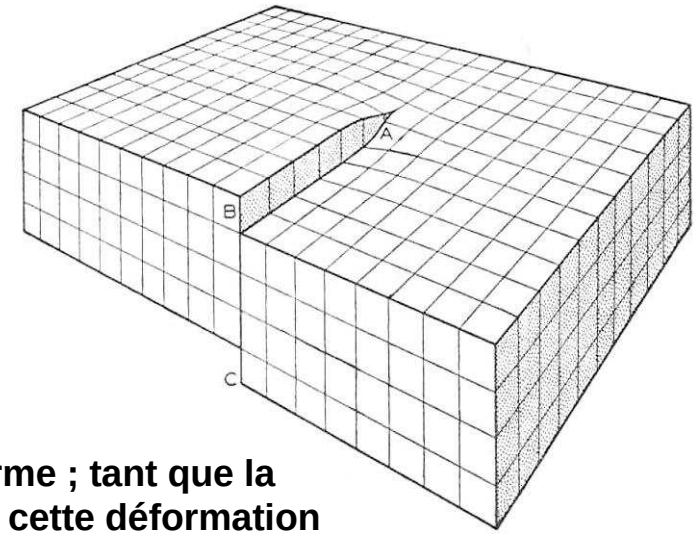
Origine de la déformation plastique et du durcissement

La déformation plastique est due à la création et au déplacement de défauts cristallographiques : *les dislocations…*

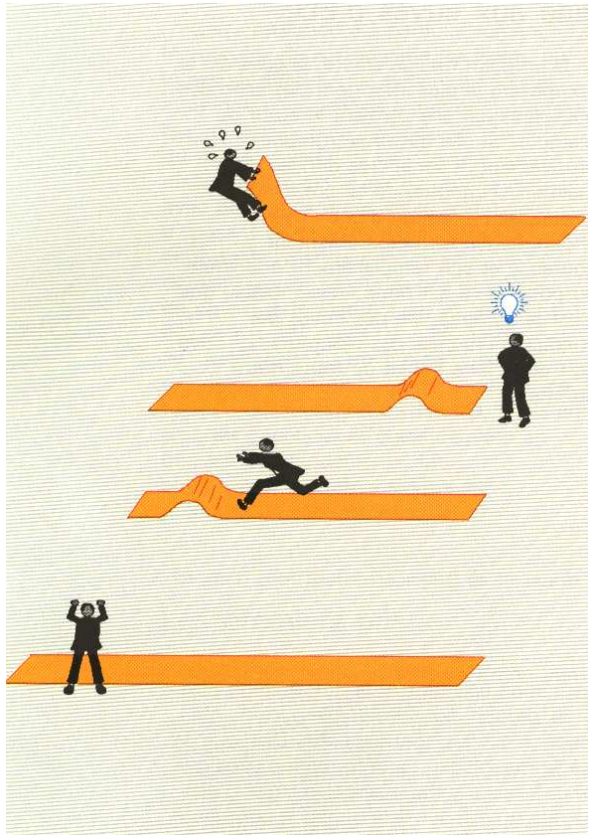


dislocation « coin »

dislocation « vis »

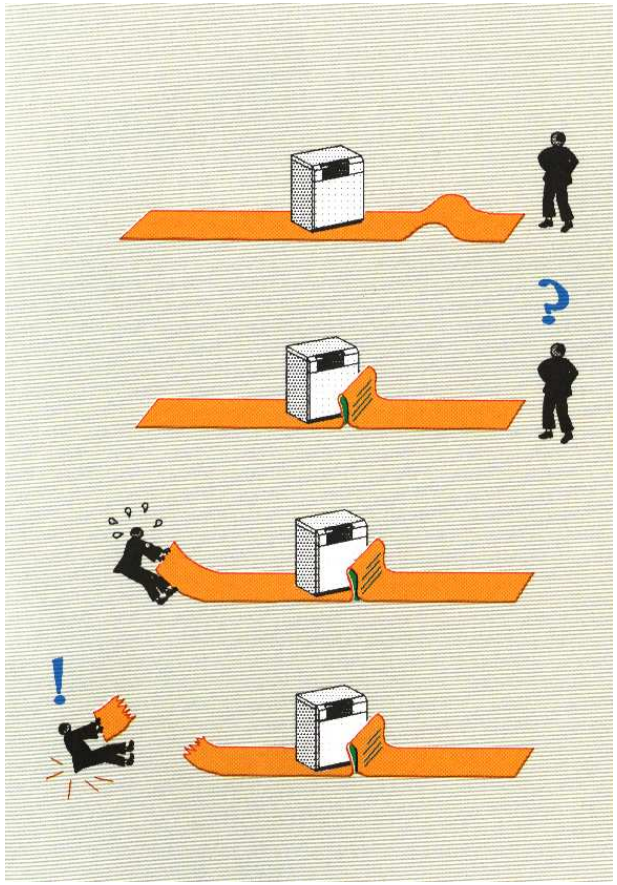


Sous l'action d'une contrainte, le cristal se déforme ; tant que la contrainte reste en dessous d'un certain niveau, cette déformation reste réversible (déformation élastique), les liaisons atomiques restant intactes…
Au delà d'une certaine valeur (limite élastique), des liaisons se rompent localement et une dislocation apparaît.
Le défaut se propage ensuite dans le cristal jusqu'à l'émergence, laissant une déformation permanente (déformation plastique).

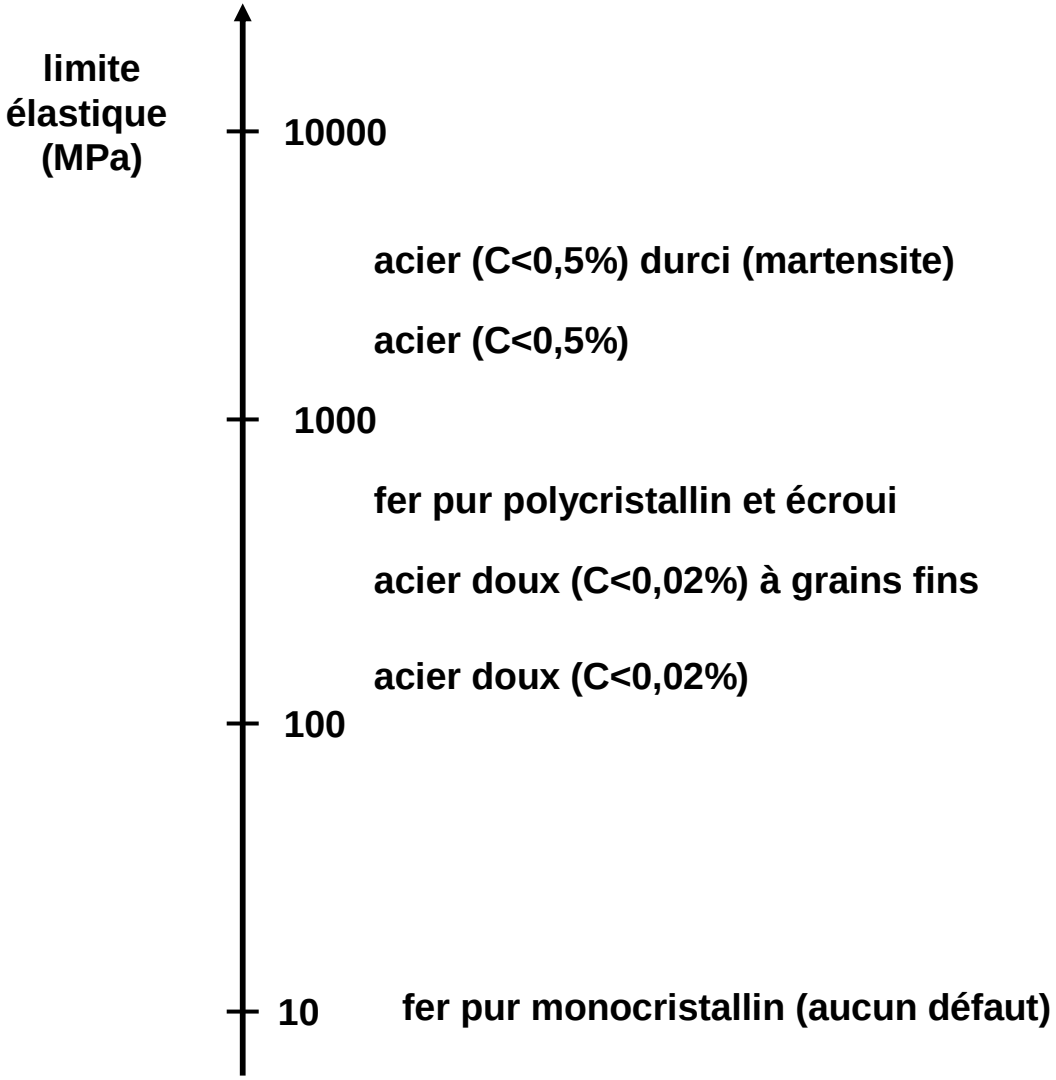


Il est en effet plus simple de créer une petite déformation et de la propager que de déplacer l'ensemble des atomes simultanément..
(Cf déplacement de la chenille ou d'un tapis)…

Tout obstacle qui s'oppose au déplacement de la dislocation entraîne une augmentation de la limite élastique, il y a « durcissement »…
Ce durcissement pouvant conduire à la rupture s'il devient trop important

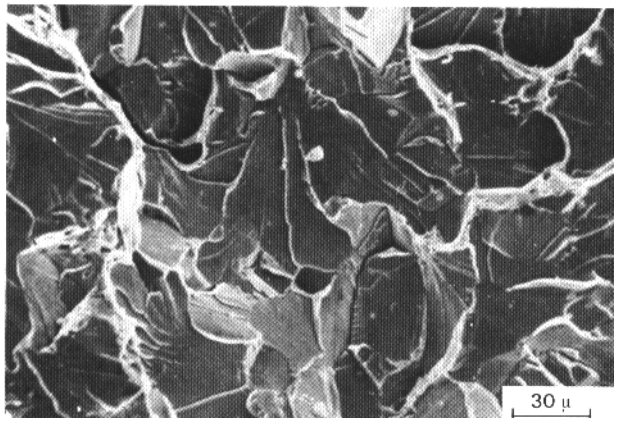


Pour un matériau donné, la limite élastique dépend de la facilité avec laquelle les dislocations peuvent se déplacer ou au contraire être bloquées…
des atomes en substitution ou en insertion, des précipités, des inclusions, d'autres dislocations… sont autant d'obstacles au déplacement d'une dislocation

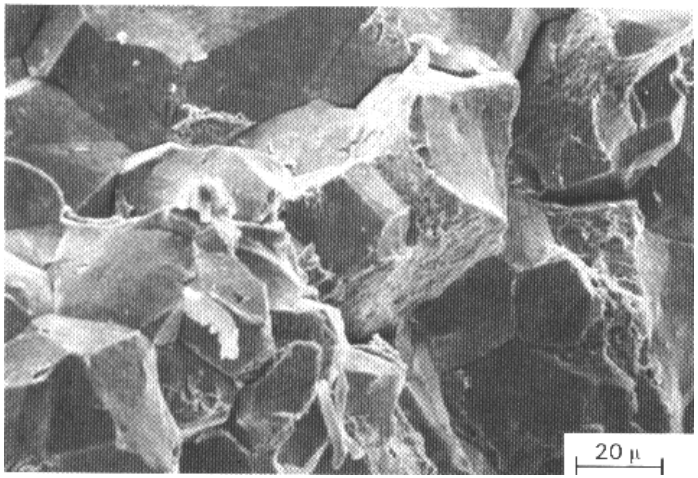


sollicitations simples

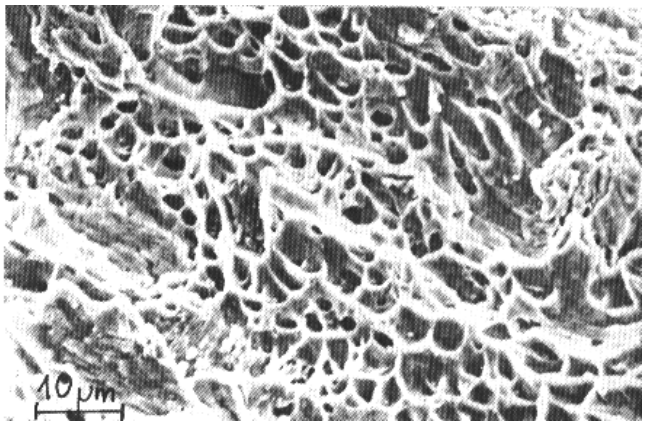
quelques types de ruptures simples dans les métaux



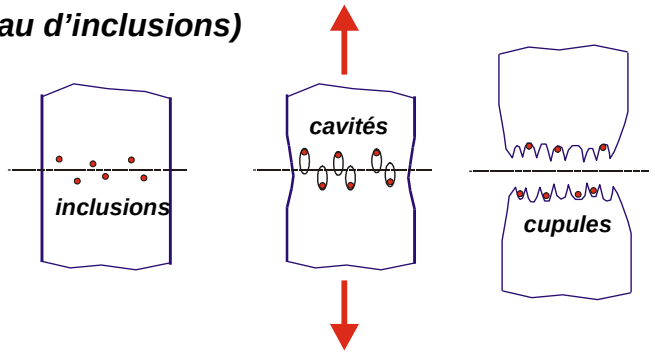
rupture par clivage
(rupture selon certains plans cristallographiques)
métaux, minéraux



rupture fragile
(rupture au niveau des joints de grains)



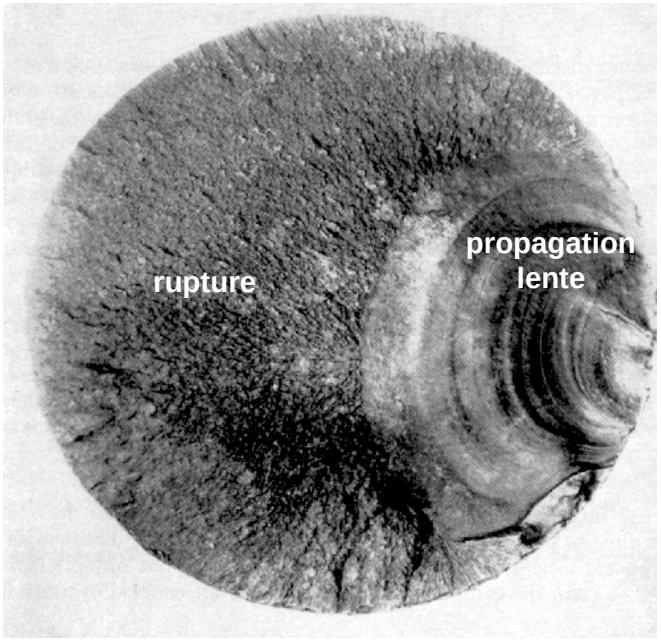
rupture ductile
(rupture au niveau d'inclusions)



sollicitations complexes

fatigue

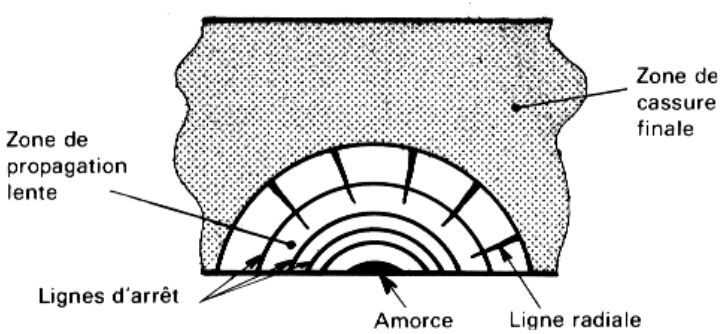
concerne tous les types de matériaux…

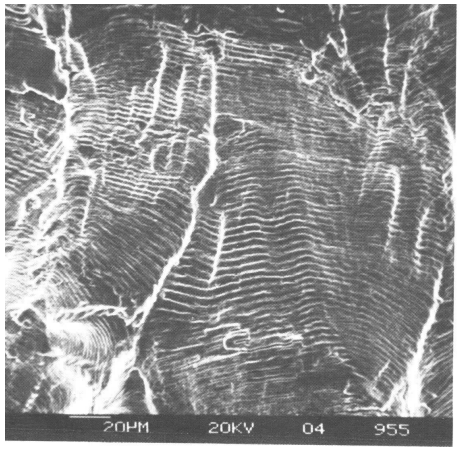


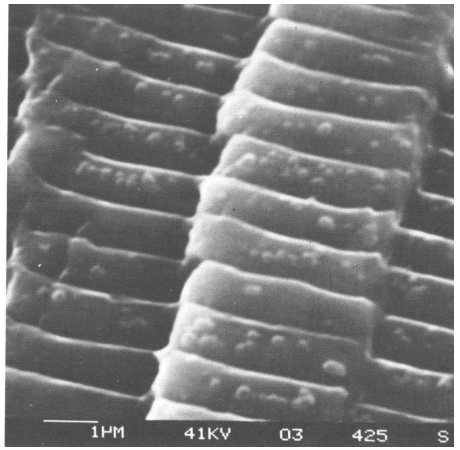
<u>Sollicitations répétées sous contrainte faible</u>
(inférieure à la contrainte de rupture)

- **Amorçage local possible d'une fissure (surintensité de contrainte)**
- **propagation de la fissure à chaque application de la contrainte**
- **consolidation du matériau à chaque arrêt**
- **reprise de la propagation avec décalage (« stries »)**
- **rupture rapide dès que la surface restant ne permet plus de résister…**

amorce





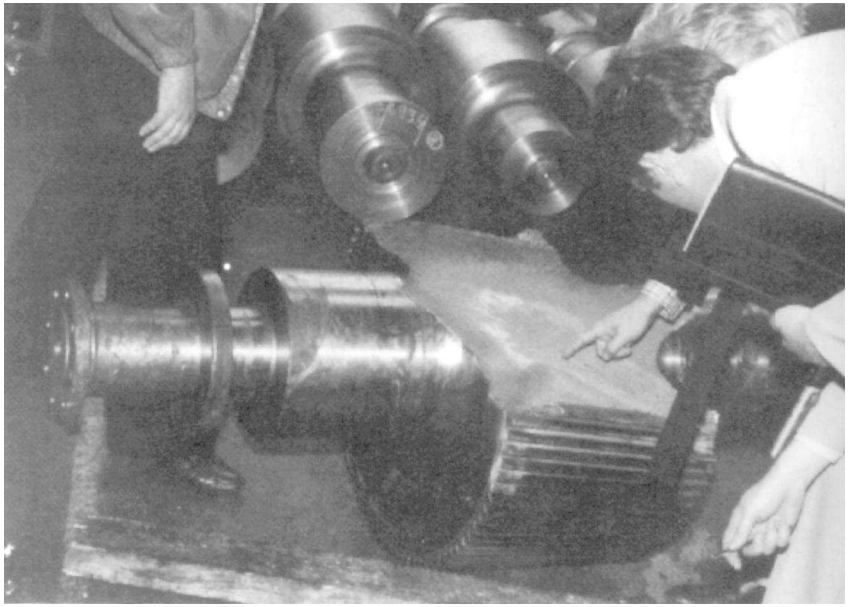


exemple de rupture de fatigue

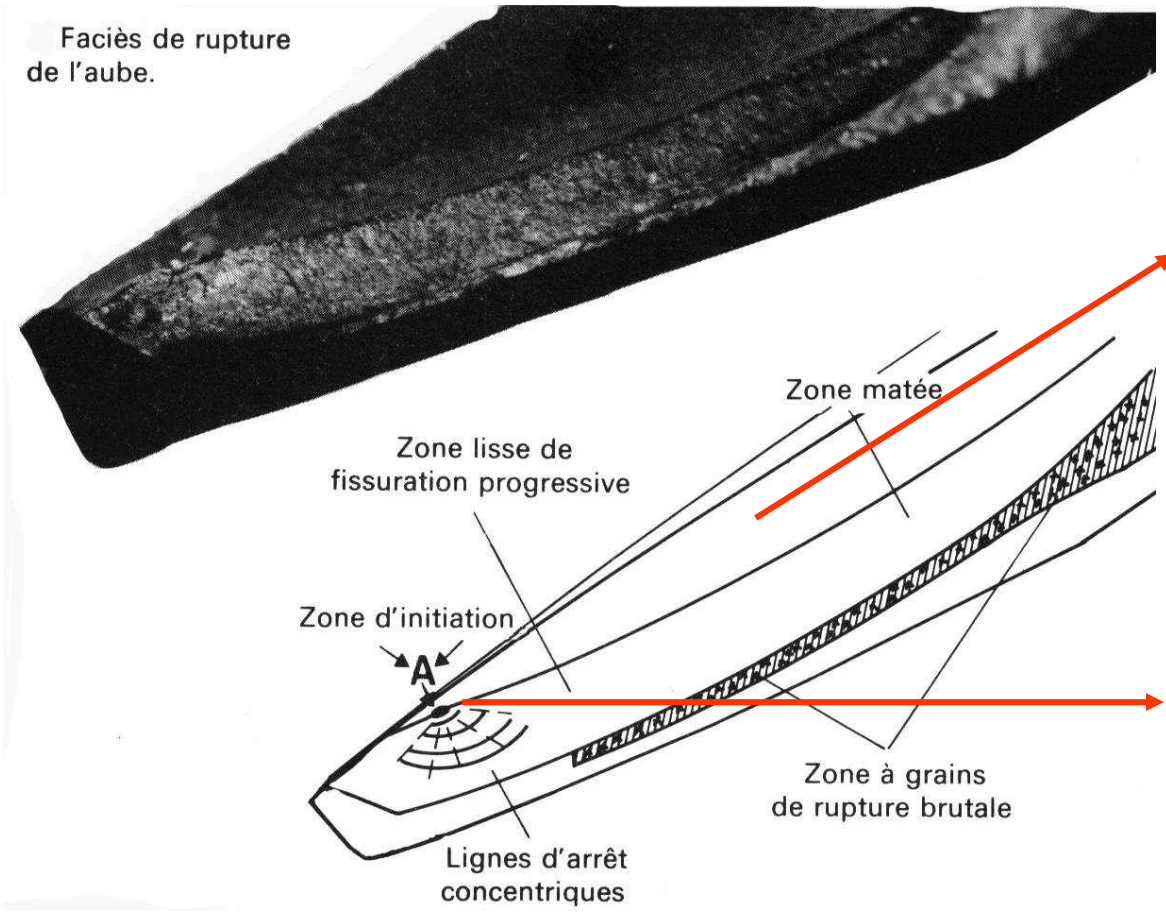
fuselage d’un Boeing 737 (1988)

des ruptures similaires eurent lieu sur les premiers jet (Comet), les fissures de fatigue ayant pris naissance au niveau des hublots

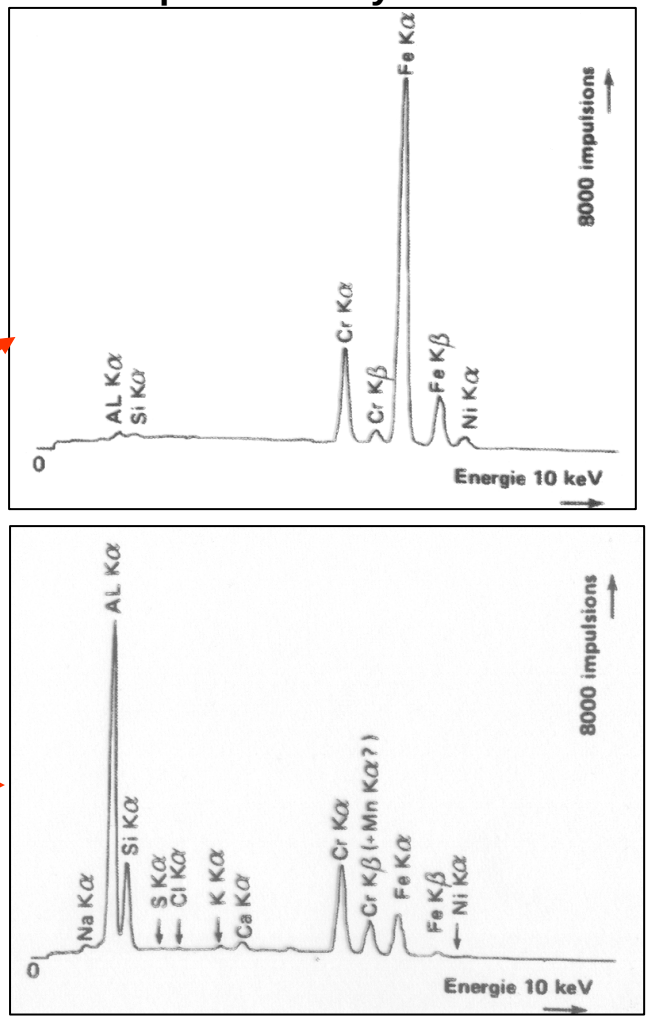
rupture d’une roue d’engrenage lors d’un essai de survitesse (fatigue en flexion rotative)



rupture d'une aube de turbine en acier moulé



spectre de rayons X



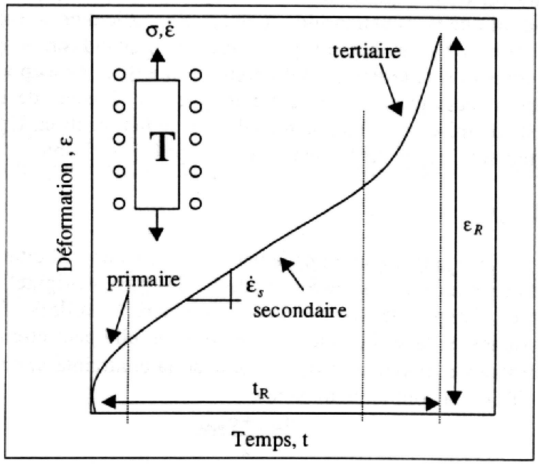
la fissure a pris naissance au niveau d'une inclusion d'oxyde (silico-aluminate) appartenant au moule ayant servi à la fabrication de l'aube.

cette particule a fragilisé la pièce, une fissure est apparue, s'est propagée puis lorsque la section de l'aube est devenue insuffisante pour supporter la contrainte la rupture s'est produite…

fluage

- contrainte faible et constante
- température élevée (>500°C)
- durée importante (ans)

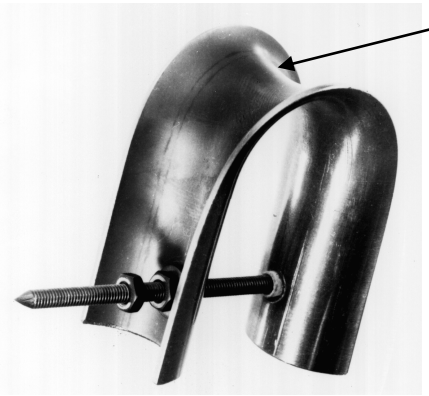
→ ***rupture par fluage***

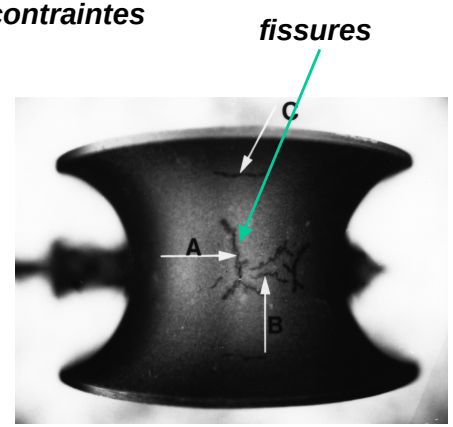


corrosion sous contrainte

- une contrainte appliquée ou interne
- un milieu corrosif particulier

→ ***simultanément*** → ***fissuration***



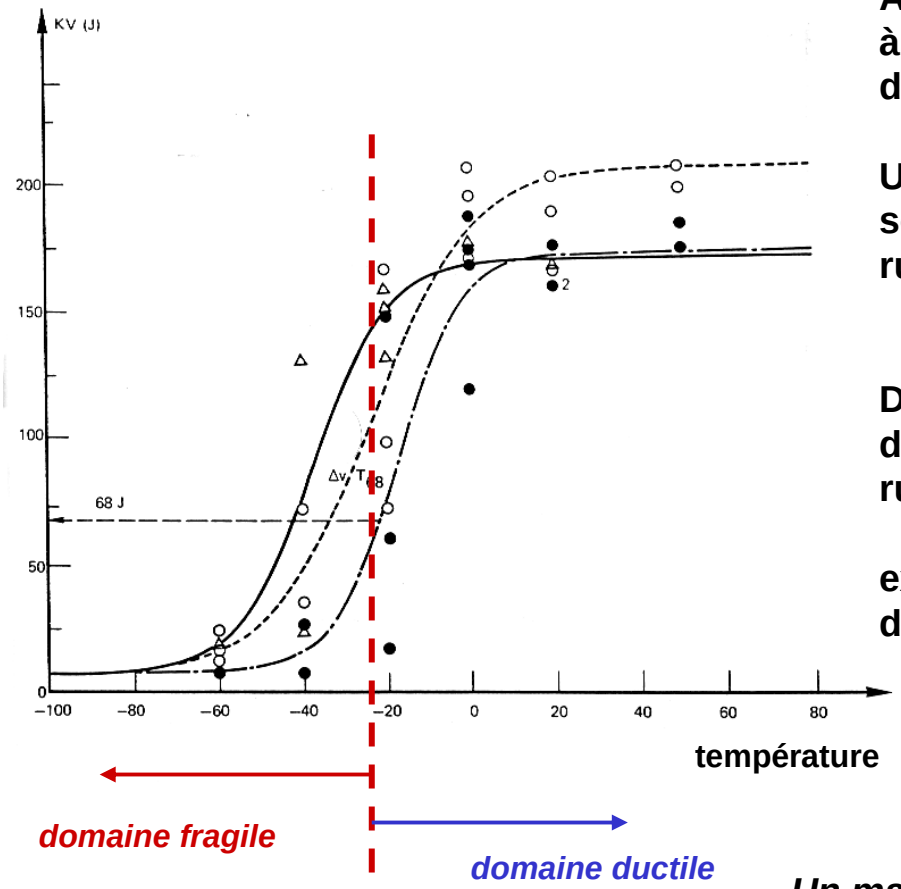


éprouvette en « selle de cheval » (tube en alliage de Ni) pour l'étude de la corrosion sous contrainte
- **contraintes internes résiduelles**
- **milieu : eau**

tube de générateur de vapeur fissuré en service par CSC dans sa partie coudée (contrainte)

Cas des aciers ferritiques (aciers courants) : la fragilisation par le froid…

résilience
(résistance aux chocs)



Après une utilisation prolongée à haute température, la température de transition augmente plus ou moins.

Un retour à la température ambiante sous tension peut provoquer une rupture brutale !

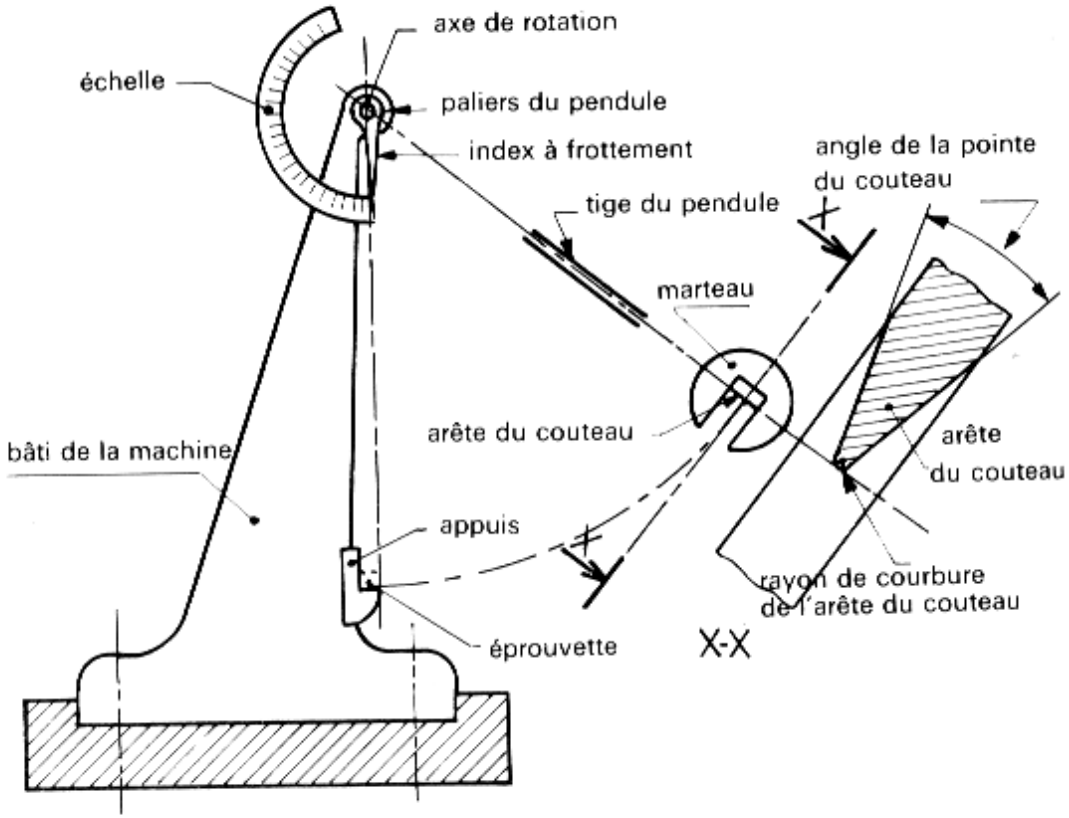
De même, un séjour dans des conditions de froid intense peut provoquer une rupture.

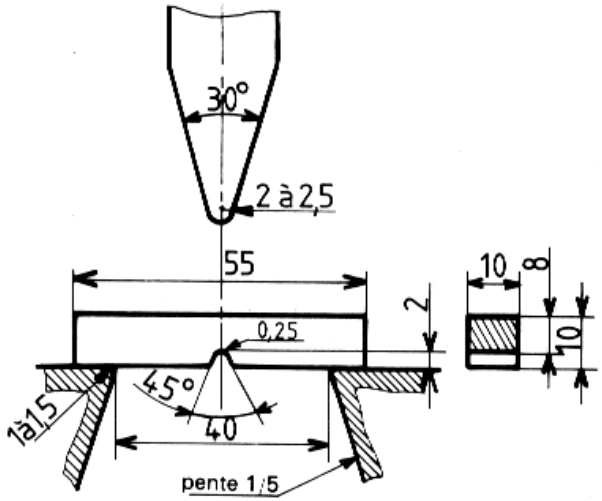
exemple : un Liberty-Ship dans le port de Mourmansk en 1943

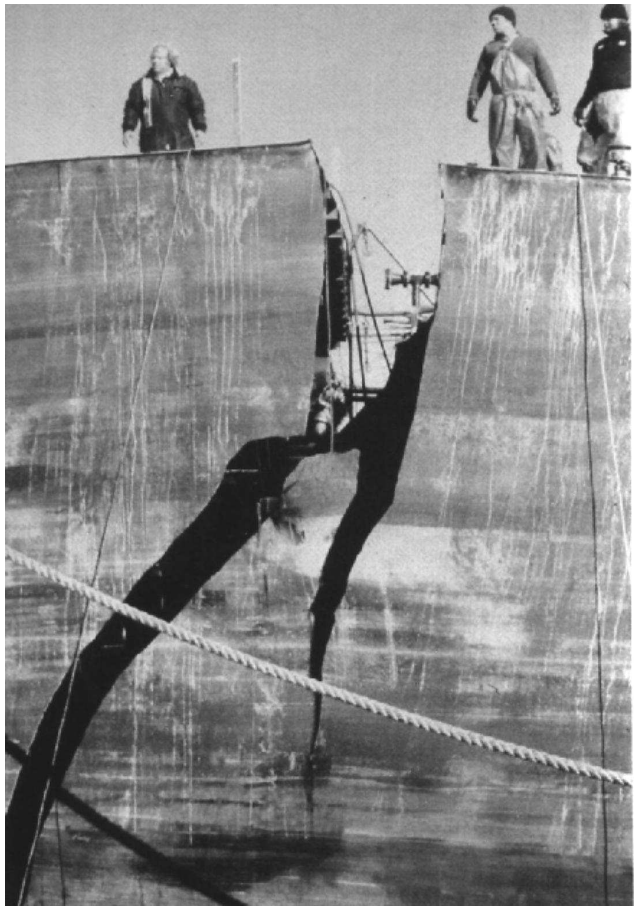
Un maintien prolongé à haute température peut provoquer pour certaines nuances d'aciers ferritiques une augmentation progressive de la température de transition

- variation de la résilience, de la température de transition ductile-fragile

essais de résilience (essais Charpy)







rupture d’une barge aux USA durant un hiver violent

rupture d’un câble de soutien du pont de Sully-sur-Loire durant l’hiver 85, ayant entraîné la chute du pont

Les matériaux métalliques

QU'EST-CE QU'UN METAL ?

C'est un élément qui possède :

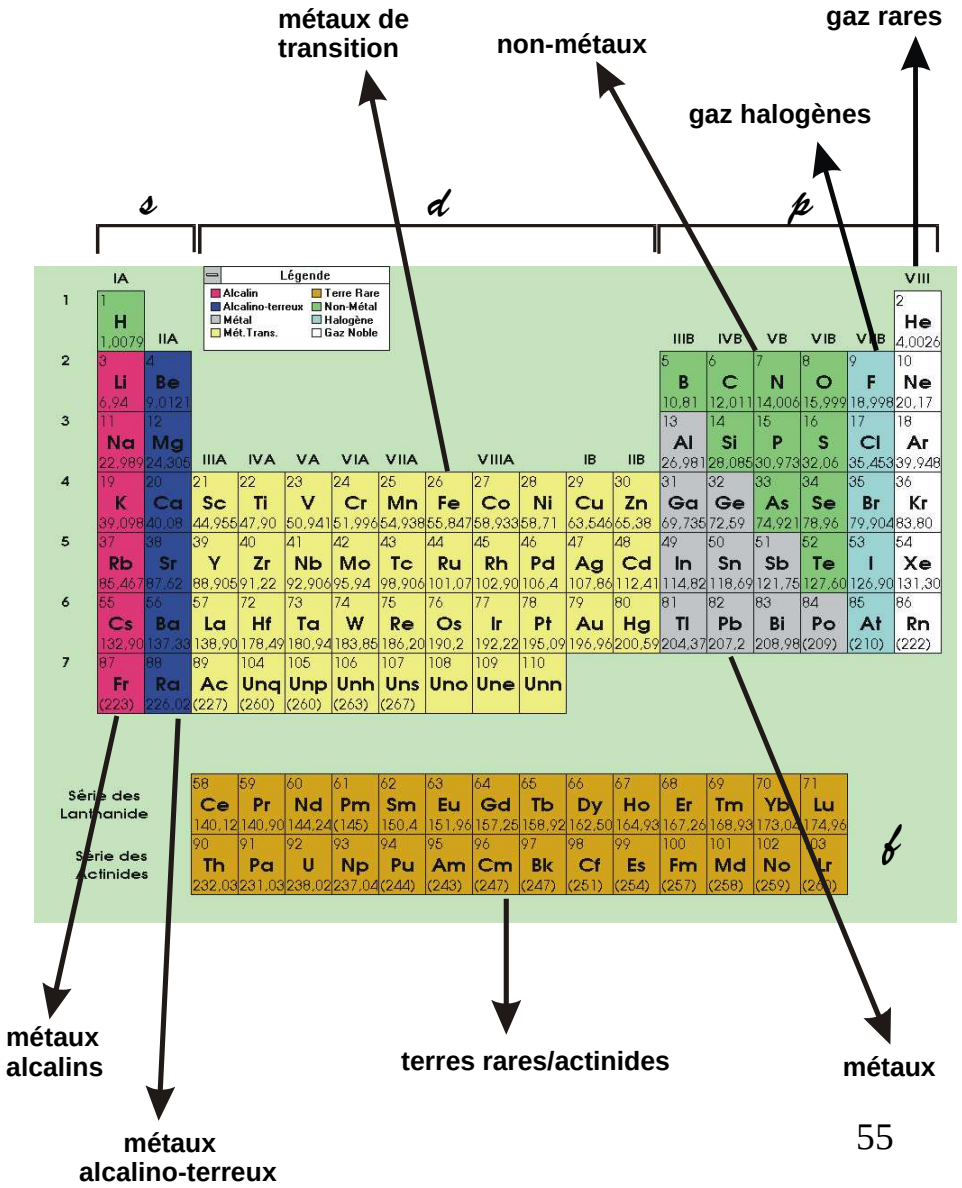
- un éclat particulier, "l'éclat métallique"
- une très bonne conductibilité, thermique et électrique
- de bonnes propriétés mécaniques :
  - * dureté
  - * ténacité (résistance au déchirement)
  - * malléabilité
  - * ductilité (étirable)
- électropositifs, forment avec l'oxygène un ou plusieurs oxydes basiques

Métaux nobles (Au, Ag, Pt) peu oxydables

Métaux alcalins (Na, K,...)
Métaux alcalino-terreux (Mg, Ca...) } ***très réactifs chimiquement***

Métaux de transistions (Ti, Fe, Ni,..)
remplissage de la sous couche d

Actinides (Th, U, Pu ...)



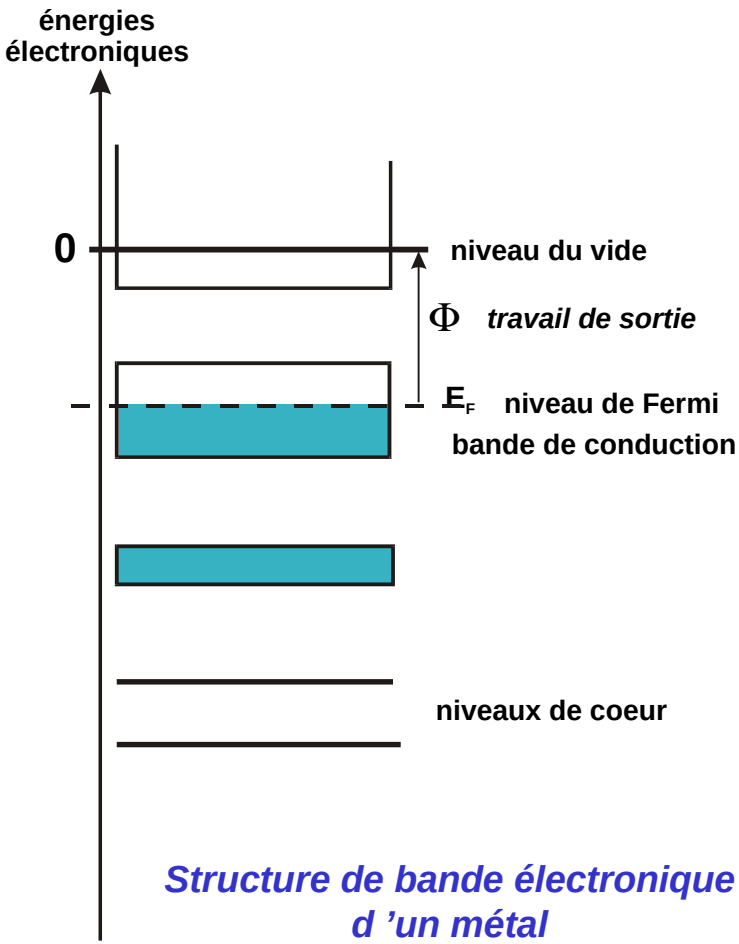
Les matériaux métalliques

Production mondiale annuelle (millions de tonnes) :
- **acier : 700 à 800**
- **aluminium : 47**
- **cuivre : 13,5**
- **nickel : 1**

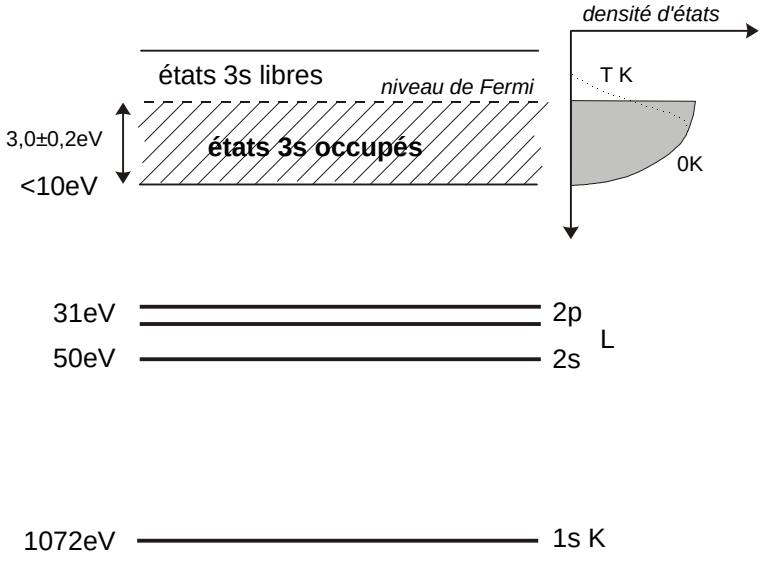
Avantages :
- ***bonnes propriétés mécaniques***
- ***conductibilité électrique et thermique***
- ***abondance et coût***
- ***adaptabilité***

Inconvénients :
- ***corrosion***
- ***densité élevée pour la plupart***
  (Al 2,7 – Ti 4,5 - Fe 7,9 – U 18,9)
- ***mauvaise tenue aux hautes températures...***

Structure électronique des métaux



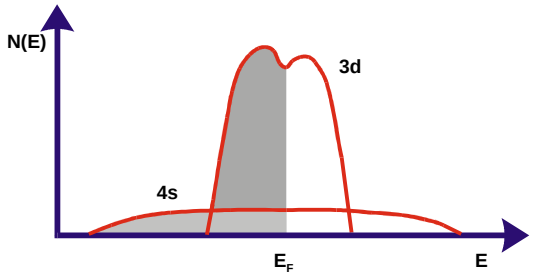
Structure de bande électronique d 'un métal



Structure électronique du Na

métaux de transition :

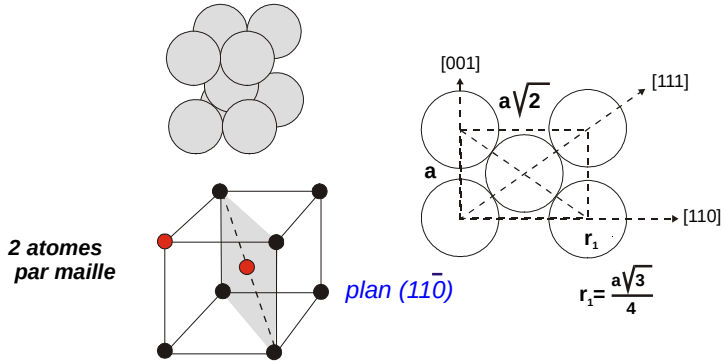
chevauchement des bandes 3d et 4s



Métaux de transition

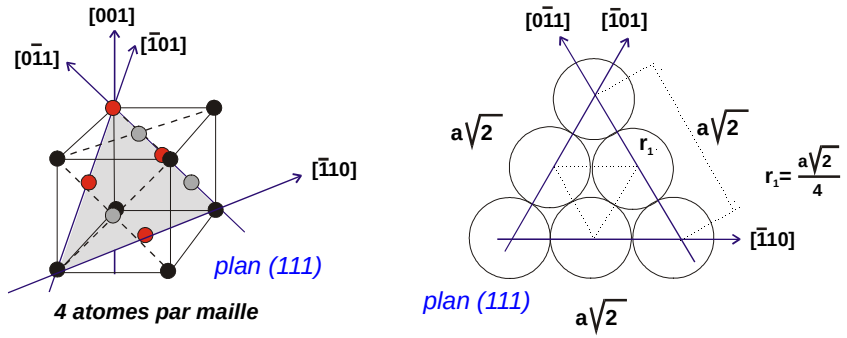
Structure cristallographique des métaux

Structure cristalline essentiellement cubique



réseau cubique centré (cc ou bcc)

Feα, Tiβ, Mo, Ta, V, Cr, W, Nb, Zrβ



réseau cubique faces centrées (cfc ou fcc)

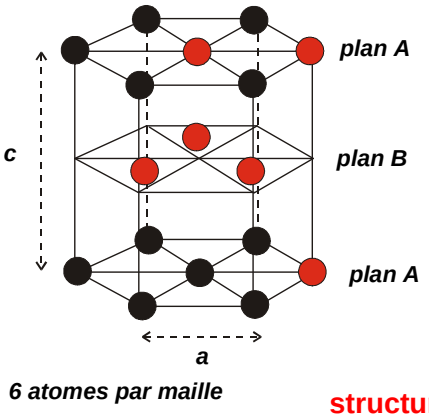
Cu, Au, Ag, Feγ, Ni, Co, Ir, Pt, Al, Pb...

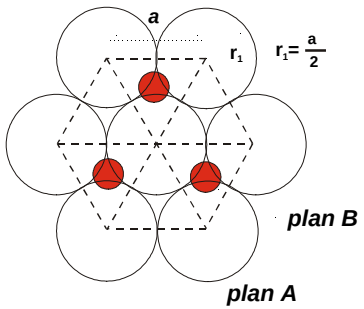
A,B,C,A,B,C ...

Structures compactes

A,B,A,B..

Mg, Zn, Cd, Zrα, Tiα...





structure héxagonale compacte (hc)

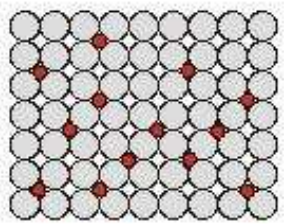
Structure microscopique des métaux (la « microstructure »)

monophasée ou multiphasée

métal pur, alliage

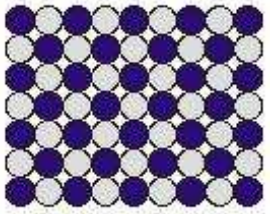
solution solide

insertion

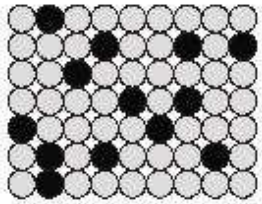


atomes de petites taille (carbone dans l'acier)

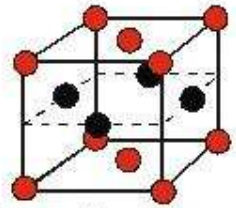
substitution



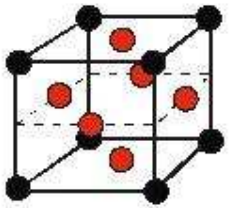
ordonnée



désordonnée



type AuCu



type AuCu3

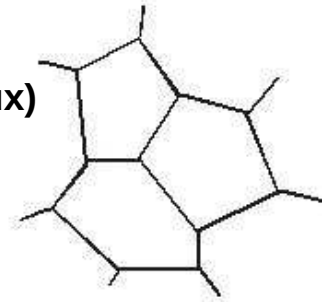
différentes structures ordonnées

monocristallin

polycristallin

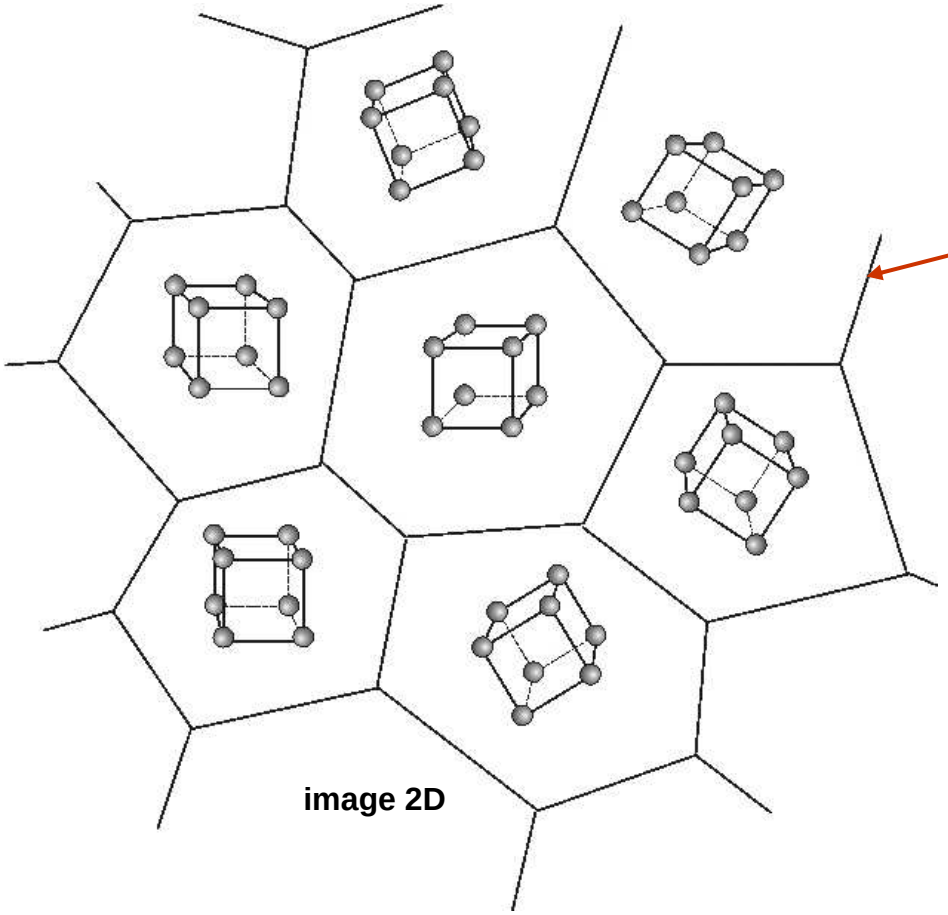
grains (monocristaux)

joints de grains



Structure en « grains »

(petits domaines monocristallins de structure identique mais d'orientations différentes)



Séparés par une surface (« joint de grains »

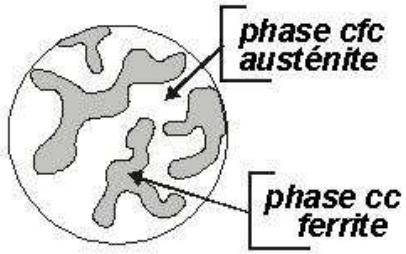
image 2D

monophasée ou multiphasée

un alliage peut contenir naturellement des inclusions et des précipités

alliage multiphasé

exemple : aciers austénoferritiques ou « duplex »



précipités

carbures, borures, nitrures, carbo-borures…

$M_{23}C_6$, M_7C_3, Fe_3C…

composés définis

Ni_3Al (γ')

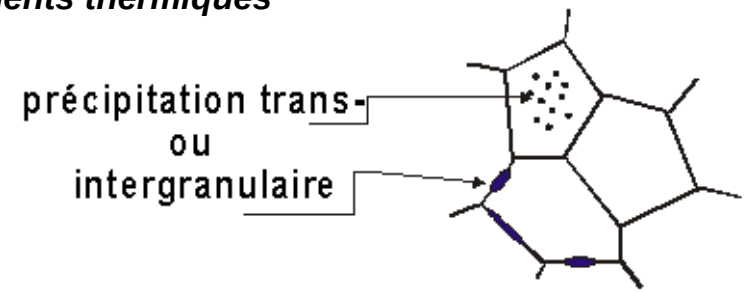
phases inclusionnaires

inclusions :
oxydes, sulfures

- **introduites lors de l'élaboration**
- **insensibles aux traitements thermiques**

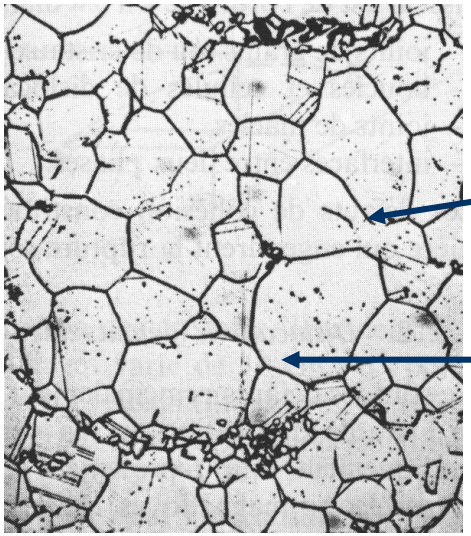
ont souvent une influence néfaste

précipitation ou remise en solution lors des traitements thermiques



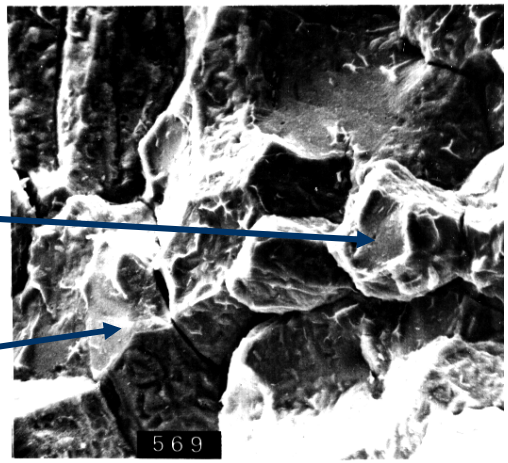
rôle pouvant être bénéfique ou néfaste

Structure microscopique des métaux



Structure en « grains »

joint de grains

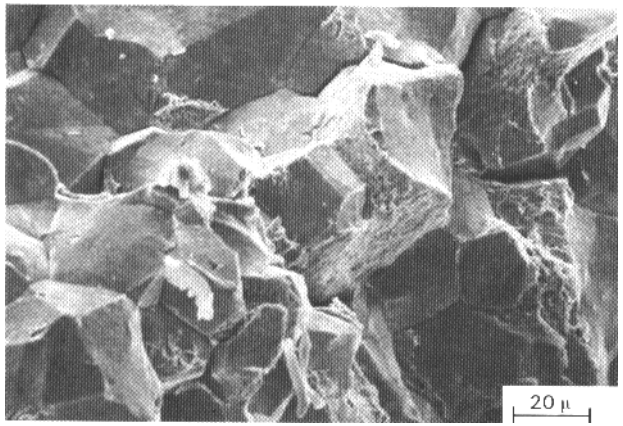


Grains observés en microscopie optique (micrographie)

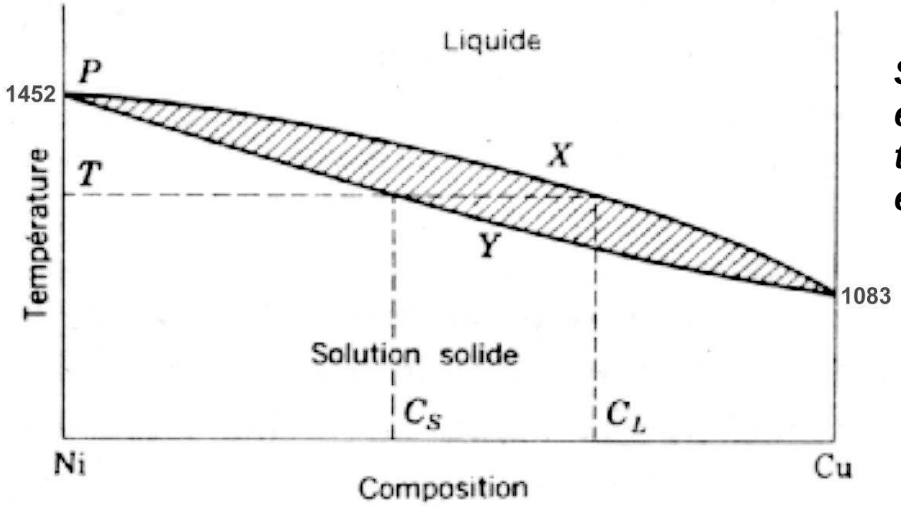
Grains observés en microscopie électronique à balayage (surface : joints de grains)

Dimension d 'un gain : de quelques µm à quelques mm

Présence de nombreuses inclusions (oxydes) ou précipités (carbures, sulfures, nitrures) intergranulaires ou transgranulaires

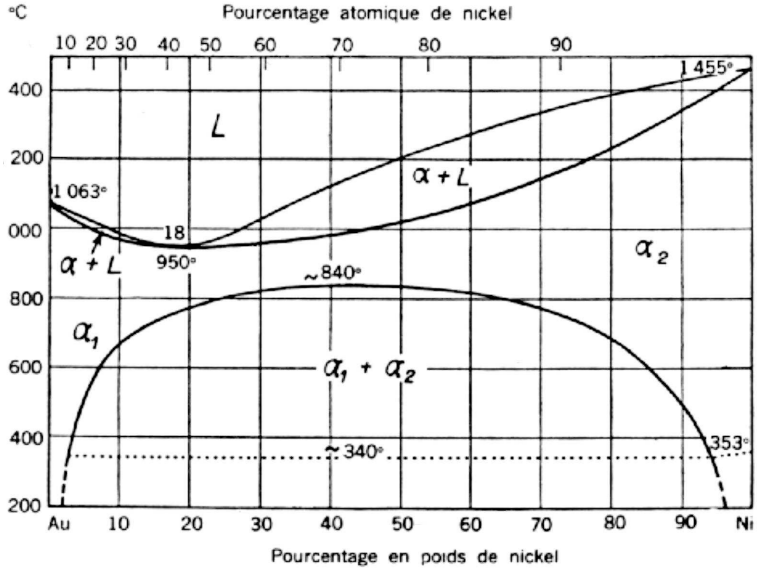


Les alliages métalliques peuvent présenter plusieurs phases, formes allotropiques…
en fonction de la température ou de la composition
(diagrammes de phases à l'équilibre)



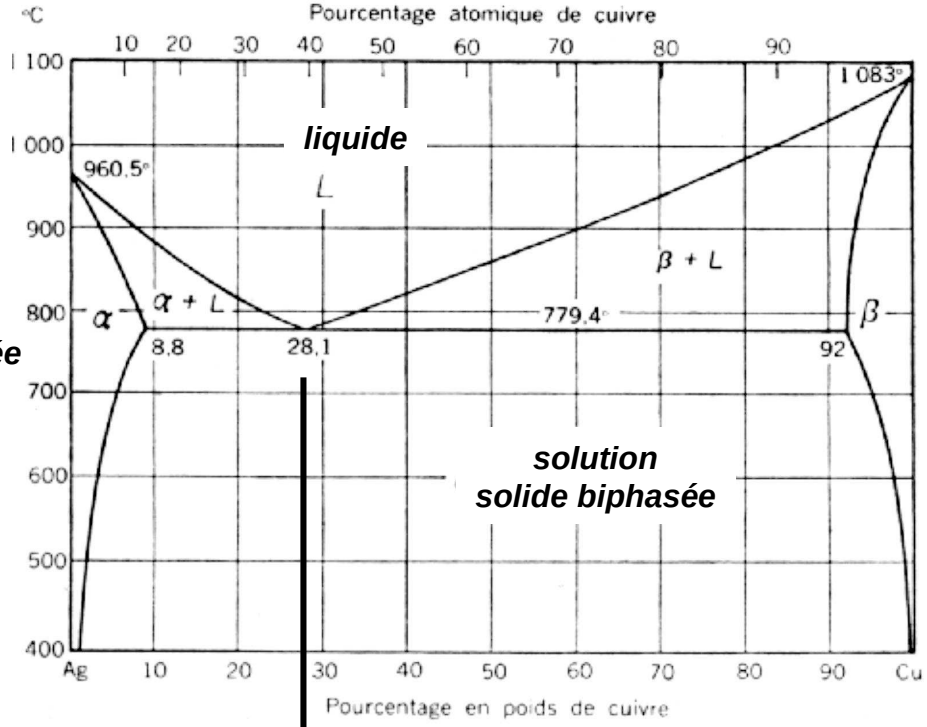
les deux métaux sont totalement miscible :
solution solide monophasée

Si la différence de taille entre les atomes A et B est inférieure à 15%, il y a possibilité de miscibilité totale…
entre 15 et 30% il peut y avoir miscibilité partielle



les deux métaux sont totalement miscible au dessus de 840°C : solution solide monophasée
mais présente une démixtion en dessous : solution biphasée

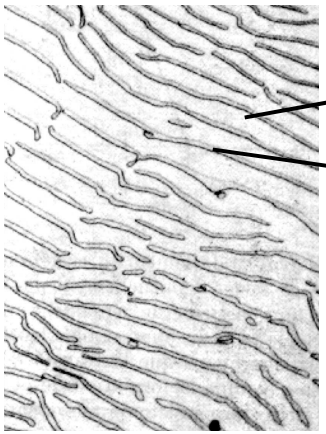
Si la différence de taille dépasse 30% il ne peut y avoir de miscibilité… il y a une limite de solubilité et apparition de 2 phases (ou plus)



solution solide monophasée

solution solide monophasée

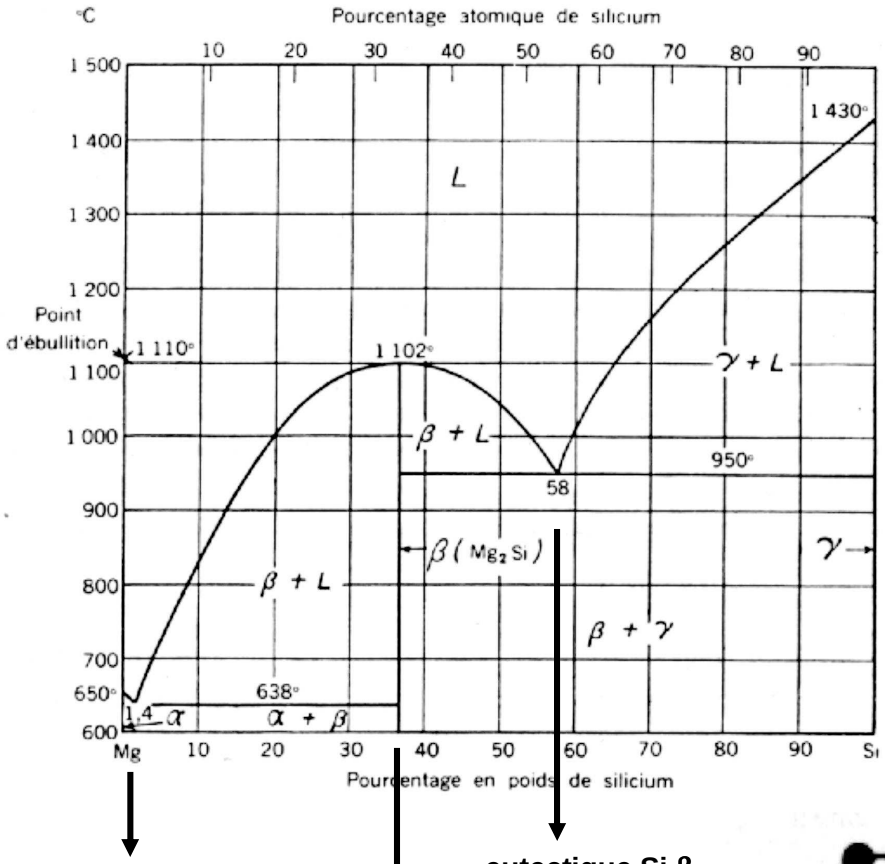
composition eutectique



phase α

phase β

<u>eutectique</u> : alliage qui se comporte comme un corps pur (le passage liquide-solide se fait à une seule température, plus faible que les températures de fusion des deux métaux purs



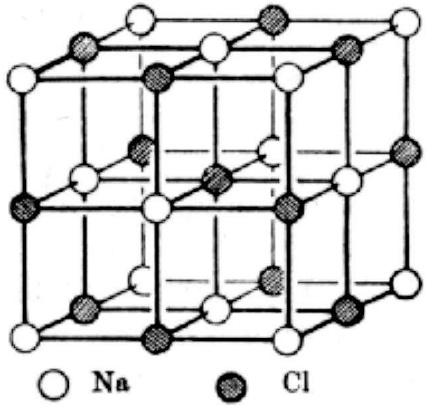
eutectique Mg-β

eutectique Si-β

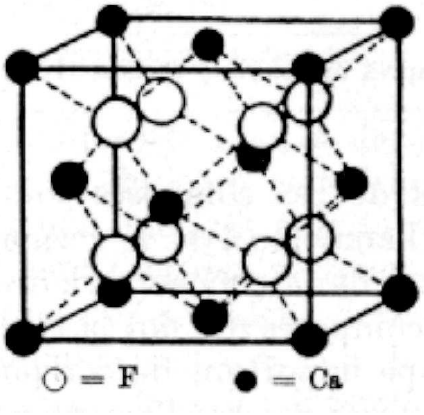
formation de composés définis (solution ordonnée)

Il peut apparaître
- des surstructures (les atomes A et B sont ordonnés)
- des phases intermédiaires de type A_xB_y
soit des composés intermétalliques (liaison métal)
soit des composés semi-métalliques (liaison ionique ou covalente)

Ces phases sont plus ou moins stœchiométriques



type NaCl



type CaF2

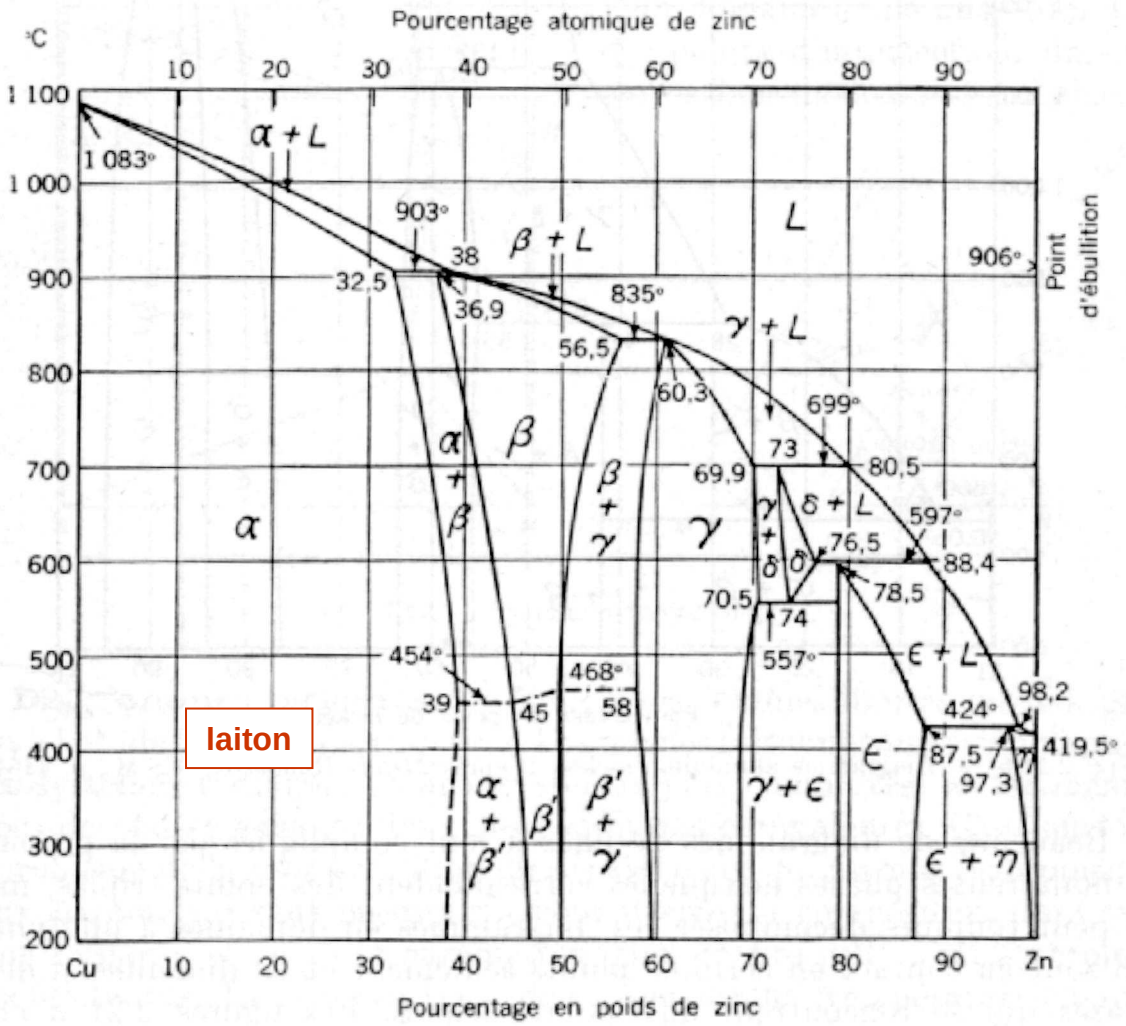
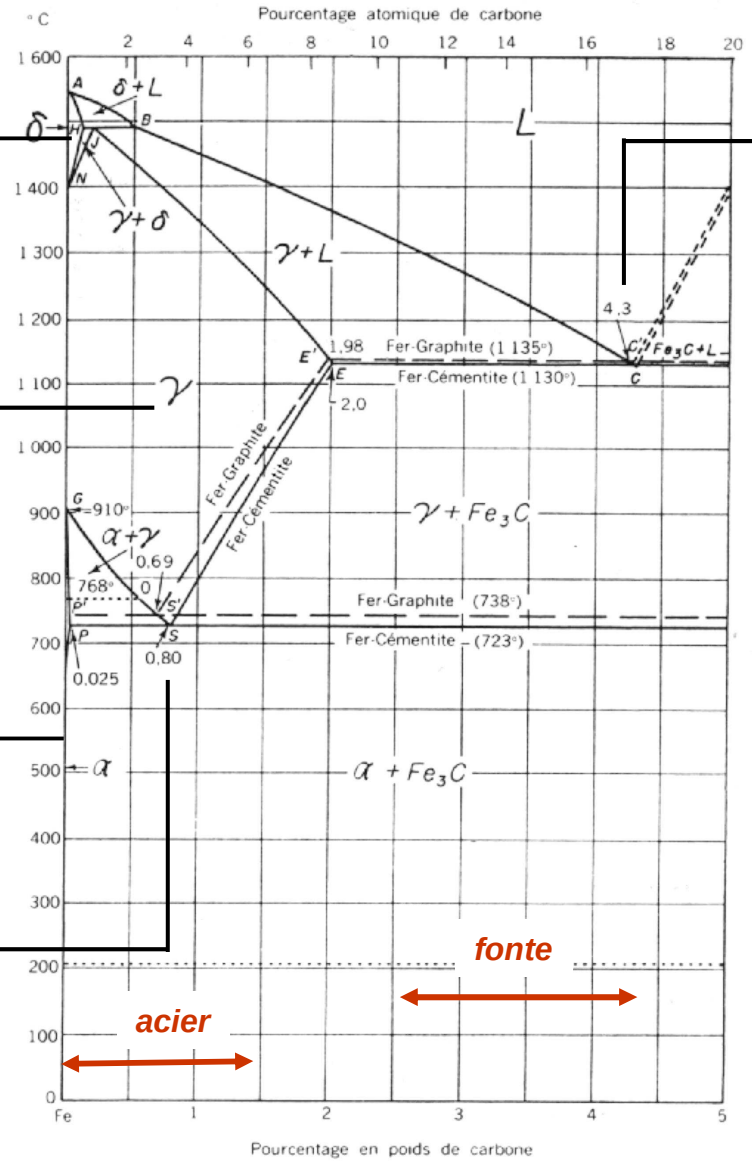


diagramme de phases de l'alliage Cu-Zn

Pour certains alliages, le nombre de phases peut être très important

Un alliage très important : l'alliage Fe-C



ferrite δ (cubique centré)

austénite γ (cubique faces centrées)

ferrite α (cubique centré)

eutectoïde Fe-Fe3C (perlite – 0,77%C)

eutectique (4,30%C)

cémentite (Fe3C – 6,7%C)

le fer présente plusieurs formes allotropiques :

-cubique centré à basse température (<912℃)
- cubique faces centrées entre 912 et 1394℃
- cubique centré entre 1394 et 1538℃

- **aciers (C< 1,5%)**

la présence de carbone durcit le fer mais en lui conservant une certaine ductilité et un bon comportement mécanique…

C<0,8% : aciers de construction

0,8%< C <1,5% : aciers de coupe

très nombreuses applications

- **fonte (C> 2,5%)**

la plus forte teneur en carbone abaisse le point de fusion (fonderie) mais rend l'alliage plus dur et plus cassant…

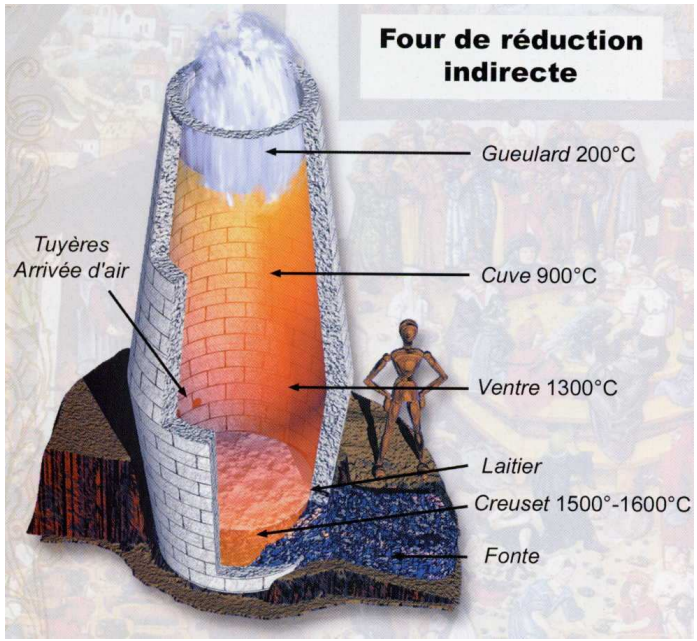
applications limitées

production de l'acier

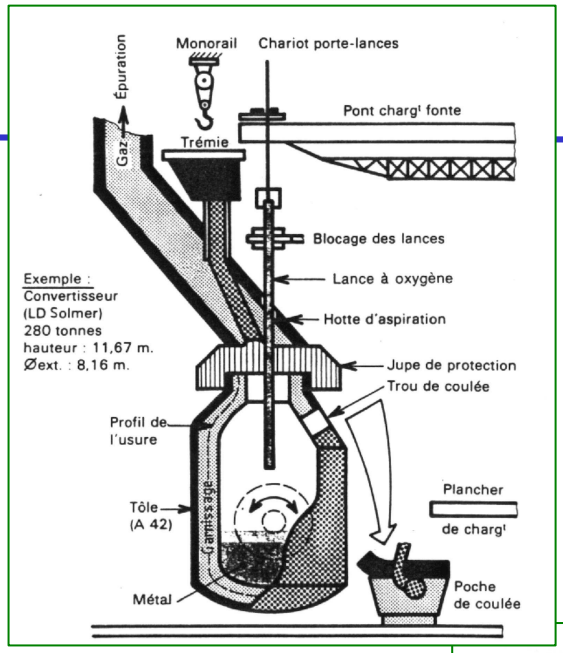
réduction

minerai de fer (oxydes) → **fonte liquide riche en C**

haut fourneau



oxydation

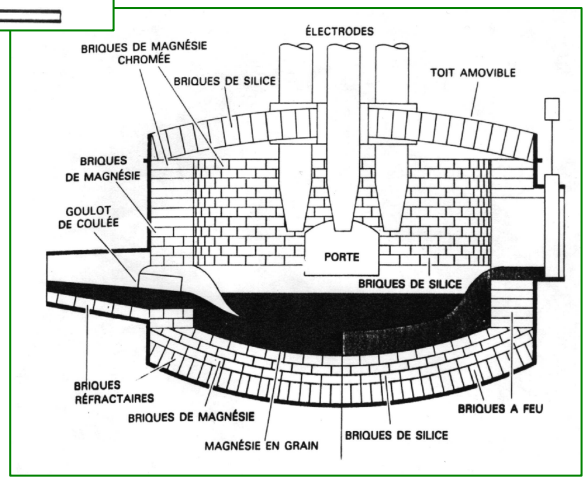


convertisseur

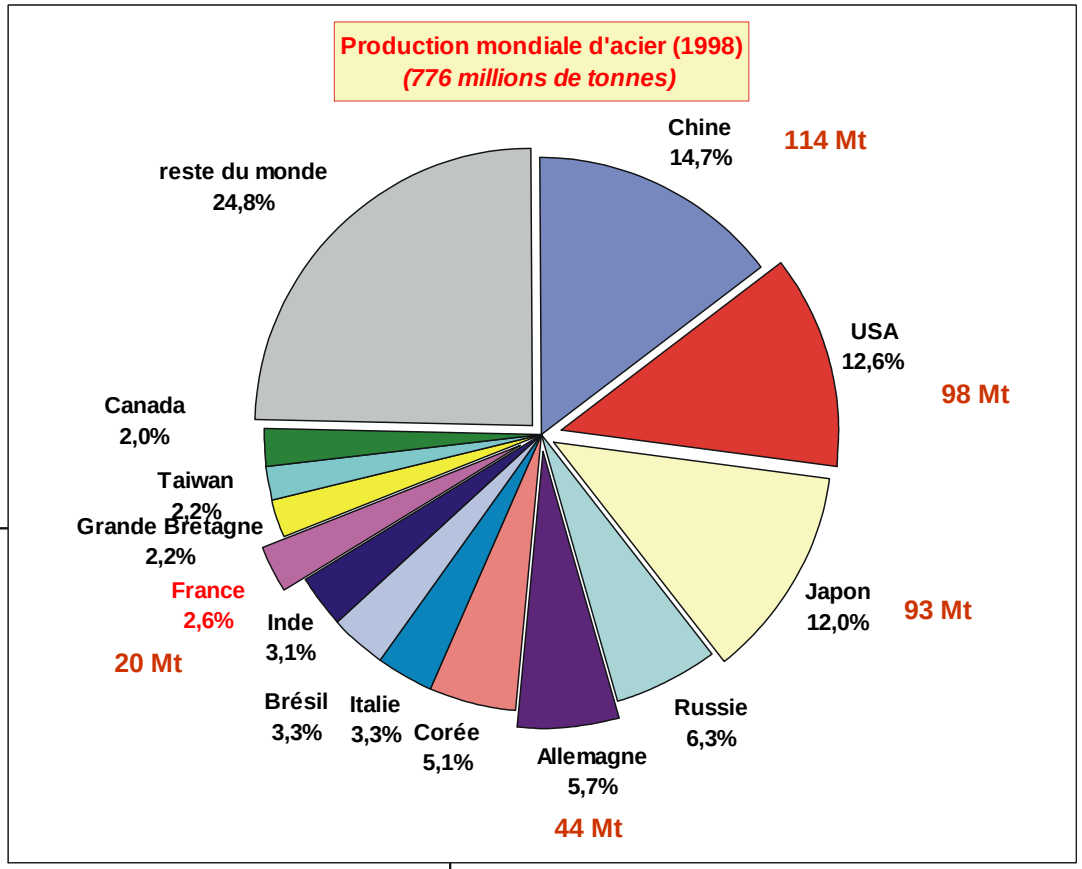
Acier

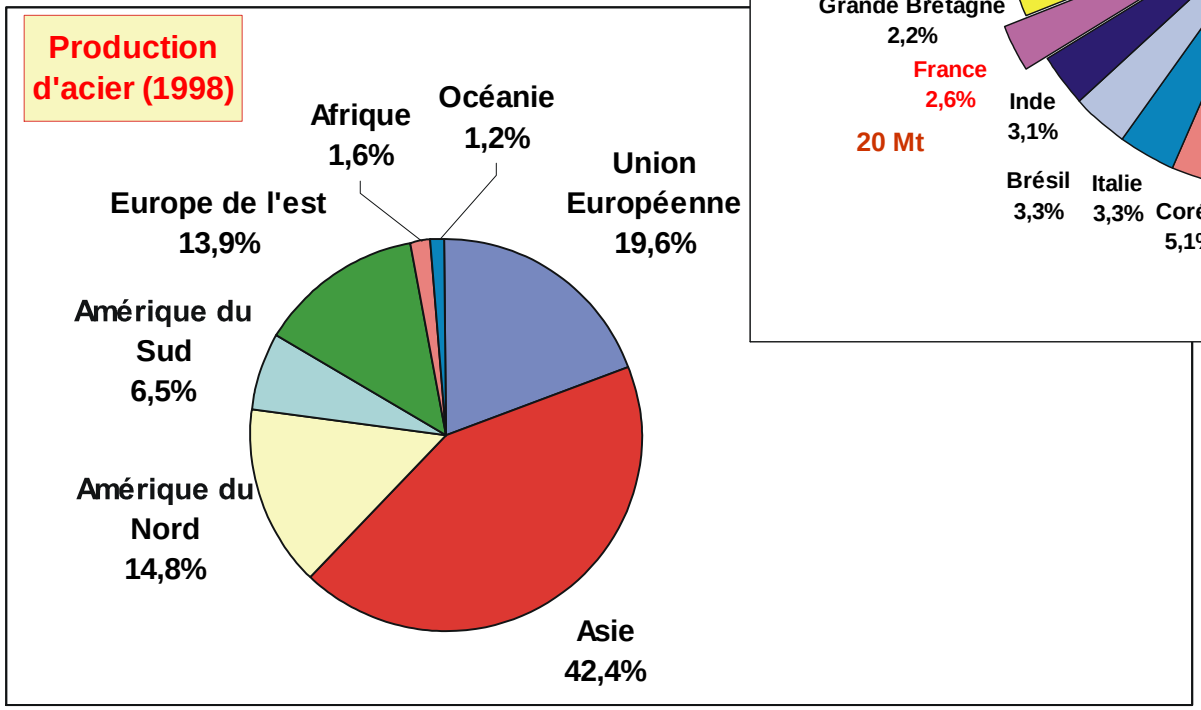
aciérie électrique

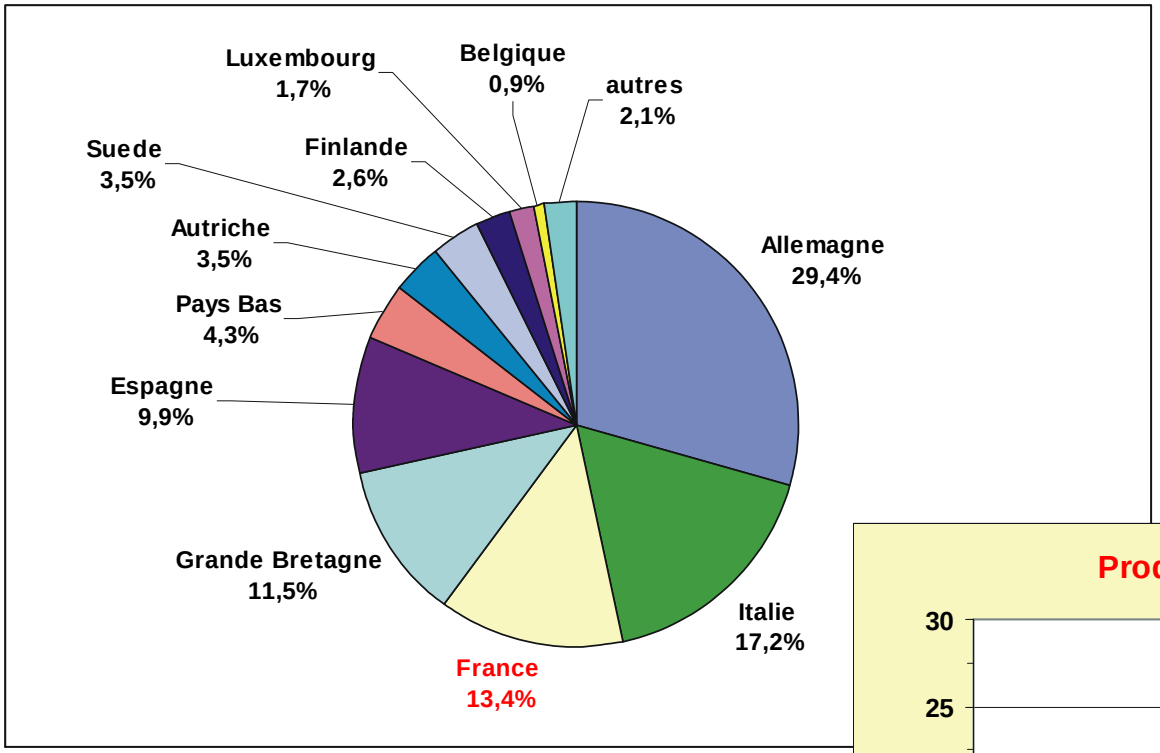
ferrailles



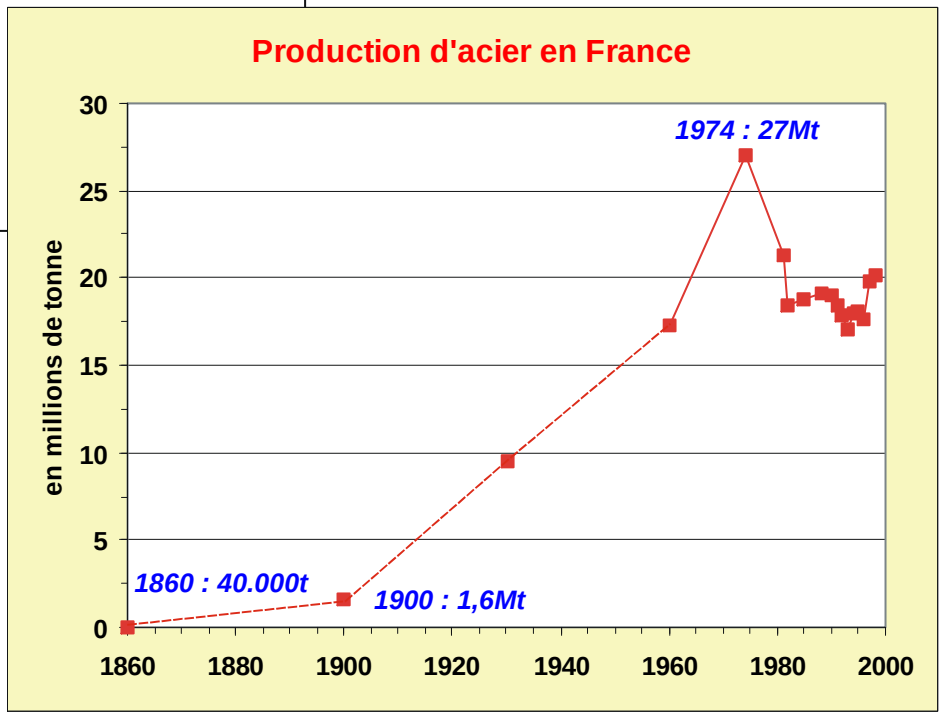
Production d'Acier dans le monde (1998)







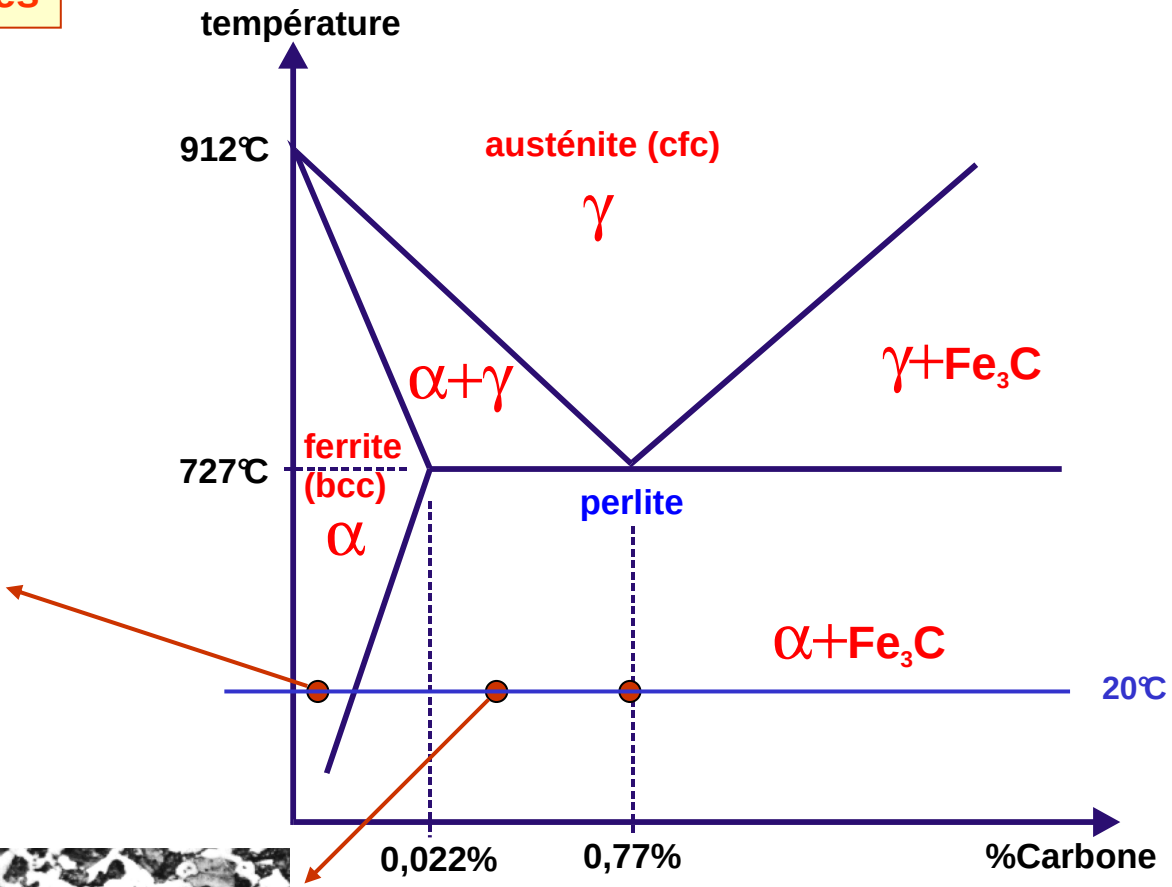
Production d'acier dans l'Union Européenne (total1998 : 150 Mt)



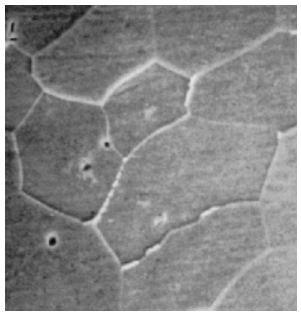
Evolution de la production française d'acier, de 1960 à 1998

Les aciers et les traitements thermiques

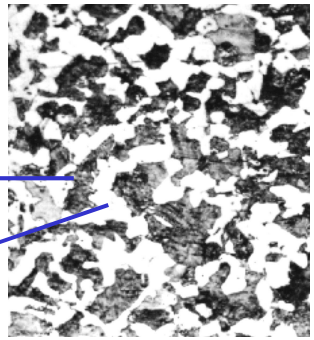
appliqués depuis la plus haute antiquité

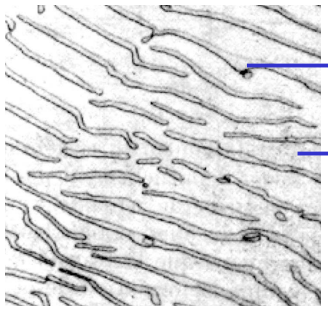


ferrite (solution solide monophasée Fe+C)



acier hypoeutectoïde (structure biphasée de ferrite et de perlite)



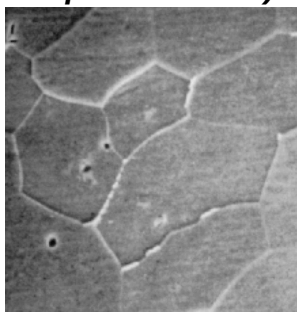


ACIERS FERRITIQUES : Les traitements thermiques

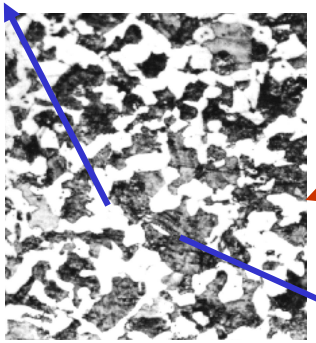
Pour les aciers présentant une transformation allotropique (changement de phase à haute température)

but : adapter par des traitements thermiques appropriés (chauffage et refroidissement) les propriétés physico-mécaniques du matériau :
microstructure, dureté, fragilité, limite élastique

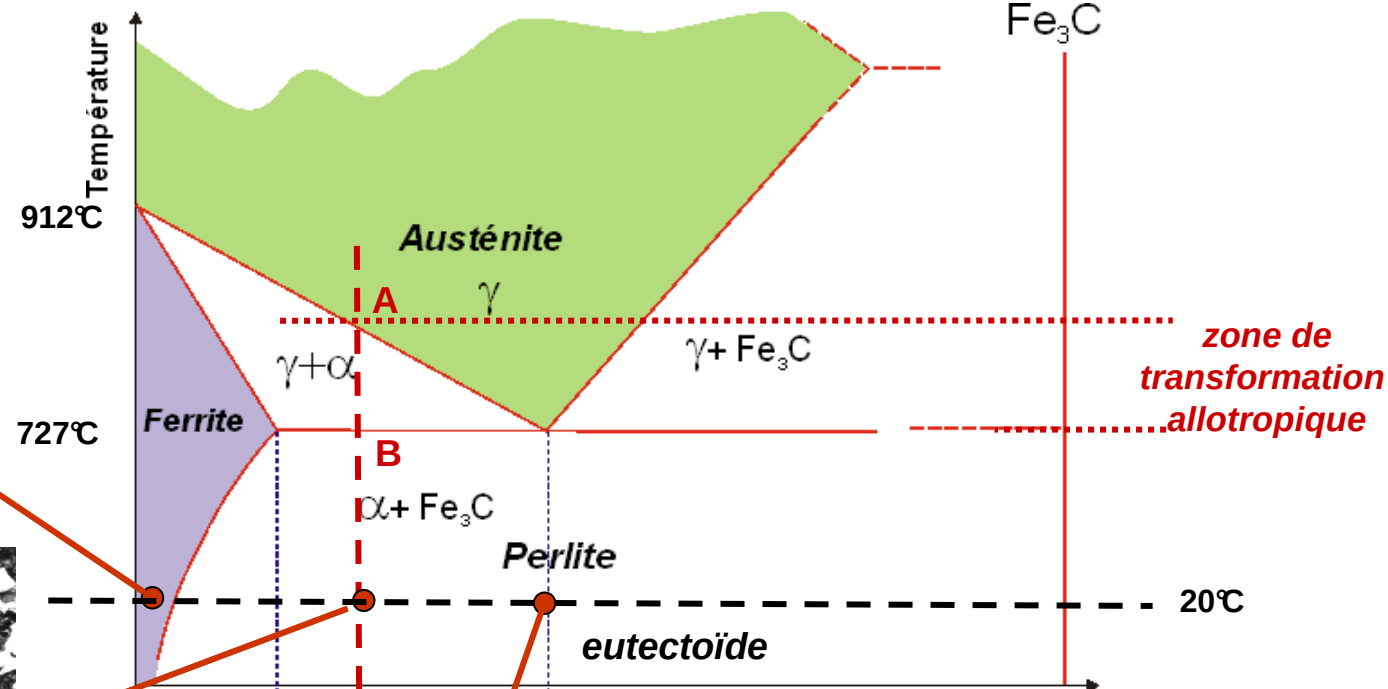
ferrite (solution solide monophasée Fe+C)



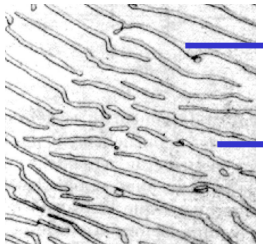
Ferrite



acier hypoeutectoïde (structure biphasée de ferrite et de perlite)



x%



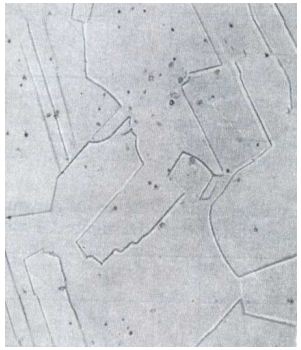
Fe3C

Ferrite

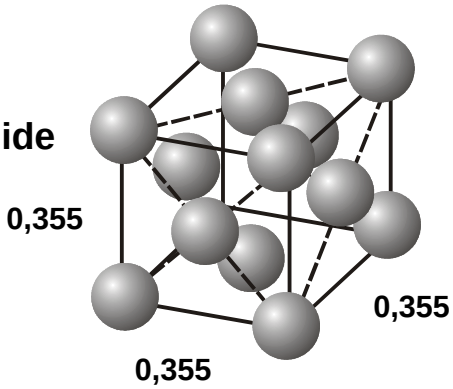
Perlite

1- L'Austénitisation

« remise à zéro » de l'acier



austénite :
structure Fe cfc
et carbone en solution solide
interstitielle



très forte solubilité du carbone dans la ferrite (=> 2%)

température

800-900℃

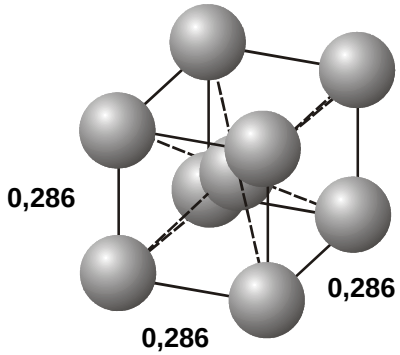
Chauffage et maintien à un température supérieure de 50℃ à la température de fin de transformation

zone de transformation allotropique
α (bcc) ➔ γ (cfc)

décomposition des carbures ➔ mise en solution du carbone

725℃

structure :
ferrite (Fe bcc)
et
cémentite
(Fe_3C)



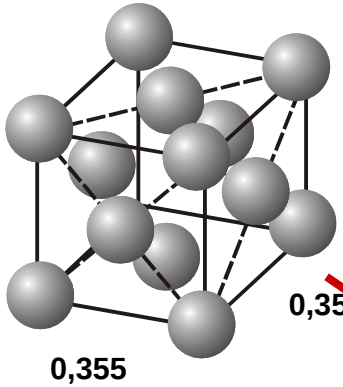
très faible solubilité du carbone dans la ferrite (<20ppm)

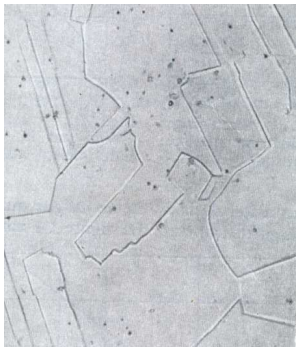
bcc : cubique centré

cfc : cubique faces centrées

2 – Refroidissement lent

austénite :
structure Fe cfc
et carbone en solution solide interstitielle





température

refroidissement lent
(four éteint)
(100℃/heure)

800-900℃

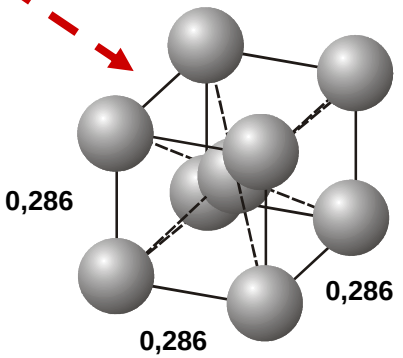
zone de transformation allotropique
γ (bcc) ➔ α (cfc)

carbone en solution ➔ précipitation (carbures)

725℃

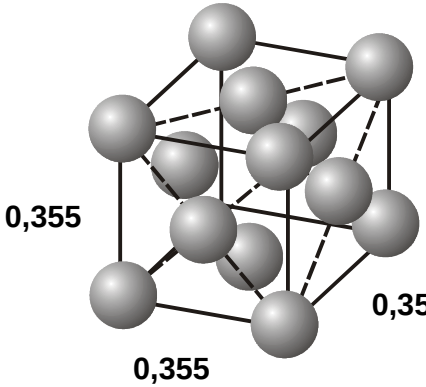
le carbone a le temps de diffuser hors de la maille bcc et de précipiter sous forme de carbure Fe3C

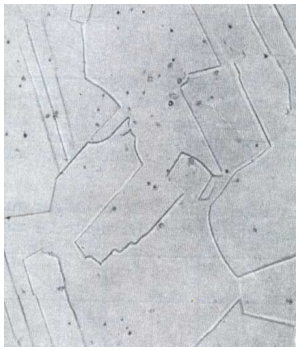
structure :
ferrite (Fe bcc)
et
cémentite
(Fe_3C)



3 – Refroidissement rapide (trempe)

austénite :
structure Fe cfc
et carbone en solution solide interstitielle





température

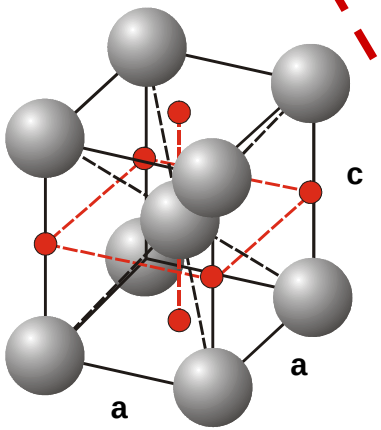
800-900℃

refroidissement rapide (eau) (100℃/seconde)

zone de transformation allotropique
γ (bcc) ➔ α (cfc)

725℃

structure :
ferrite (Fe bcc) sursaturée en carbone (martensite)



le carbone n'a le temps de diffuser hors de la maille bcc :
➔ structure bcc sursaturée en C et déformée (maille quadratique)

La martensite est très dure et fragile

4 – Revenu

la martensite est souvent trop dure et donc trop fragile.
pour réduire cette fragilité on réchauffe à une température inférieure (50°C)
à la température de changement de phase

725°C

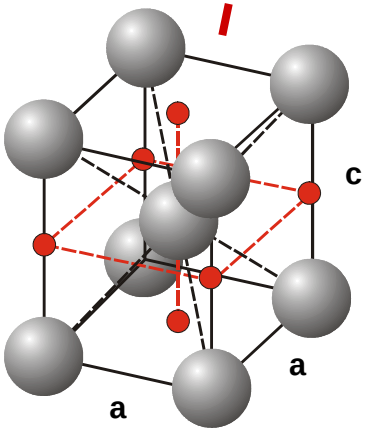
température

maintien à haute température (sans transformation de phase)
puis refroidissement assez rapide (air/eau)

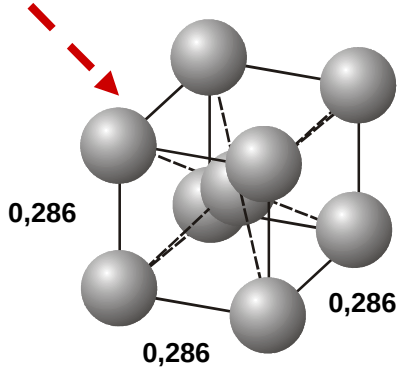
400-500°C

disparition partielle de la martensite :
le carbone a le temps de diffuser
hors de la maille quadratique…
on retrouve une structure bcc et une précipitation
de carbures

structure :
ferrite (Fe bcc)
sursaturée en
carbone
(martensite)



structure :
ferrite (Fe bcc)
et
cémentite
(Fe_3C)



Adoucissement de l'acier
en fonction de la durée de maintien
et de la vitesse de refroidissement

Les différentes classes d'alliages métalliques

Métaux			*Exemples d'Applications*
Métaux Ferreux	Aciers	Aciers haut carbone	Outils de coupe, roulements, arbres de transmission…
		Aciers moyen carbone	Construction mécanique, Industrie automobile, structures, engrenages, bielles
		Aciers bas carbone	Construction mécanique Structures
		Aciers Alliés	Automobile, structures, réservoirs de pression, tubes…
	Aciers Inoxydables	Aciers Inoxydables Austénitiques	Structures en environnement corrosifs, structures off shore, canalisations, Construction navale, Génie chimique…
		Aciers inoxydables ferritiques	Structures en environnement corrosif, génie chimique
		Aciers inoxydables martensitiques	Structures en environnement corrosif, génie chimique
		Aciers inoxydables durcis par préc.	Structures en environnement corrosif, Génie chimique
	Fontes	Fontes grises	Cylindres, pistons, blocs moteurs…
		Fontes malléables	Constructions mécaniques
		Fontes nodulaires	Tubes, pompes, broyeurs…
		Fontes austénitiques	Industrie chimique
		Fontes alliées	Constructions mécaniques résistantes à l'abrasion

Fe-C (C<1,5%)

Fe-C – (Cr, Mn, Mo, V…)

faiblement allié : ΣM<5%
Allié : M > 5%

Fe – 16à25%Cr – 6à22%Ni

Fe – 16à30%Cr

Fe – 12à17%Cr –C>0,1%

Fe-C (C>2,5 %)

Alliages légers	Alliages d'Aluminium	Alliages de Corroyage	Aéronautique, Emballage Bâtiment, Transport Construction mécanique Automobile
		Alliages de moulage	
	Alliages de Magnésium	Alliages de moulage	Automobile, aéronautique
		Alliages de corroyage	Sports, Automobile, Aéronautique
	Alliages de Titane		Aéronautique Industrie Chimique

TA6V (Ti, 6%Al, V),
TA8DV (Ti, 8%Al, Mo, V)

Alliages de Cuivre		Cuivre	Conducteurs Electriques
		Bronzes	Echangeurs de chaleur, Industrie chimique, Moules Environnement maritime
		Laitons	Connecteurs de tubes, ressorts, réservoir de pression

Le cuivre : oligo-élément vital pour la vie (hémoglobine)
les hommes en consomment *5000 tonnes par an*

Alliages de Nickel			Aéronautique (moteurs) Outillage, Monnaie

- **Les alliages de zinc**
  fonderie : zamak (4%Al-1%Cu-0,05%Mg)

- **Les alliages de Zirconium**
  - **gainage du combustible nucléaire**
    Zircaloy4 (Zr, 1,5%Sn, 0,2%Fe, 0,1%Cr)
    M5 (Zr-1%Nb)
  - **industrie chimique**

Nouveaux alliages :

- **Al-Li**
- **alliages à mémoire de forme**
- **verres métalliques (amorphe, trempe hyper-rapide de 10^5 à 10^8 °C/s)**

On sait réaliser des films minces de 50 µm d'épaisseur et de quelques cm de large
Ces matériaux amorphes ont des propriétés particulières (magnétique, électrique, supraconductivité..)
Certains alliages peuvent avoir d'excellente caractéristiques mécaniques. Ils sont de plus parfaitement isotropes.

Les éléments constituants:
- **métaux nobles : Au, Pd**
- **métaux de transition I et II groupes : Fe, Ni, Zr, Nb…**
- **terres rares : Gd**
- **métaux simples : Ca, Al..**
- **métalloïdes : Si, P, C, B..**

Groupe I :Au-Si
Groupe II : métaux de transition $Nb_{40}Ni_{60}$
Groupe III : métaux simples $Ca_{65}Al_{35}$

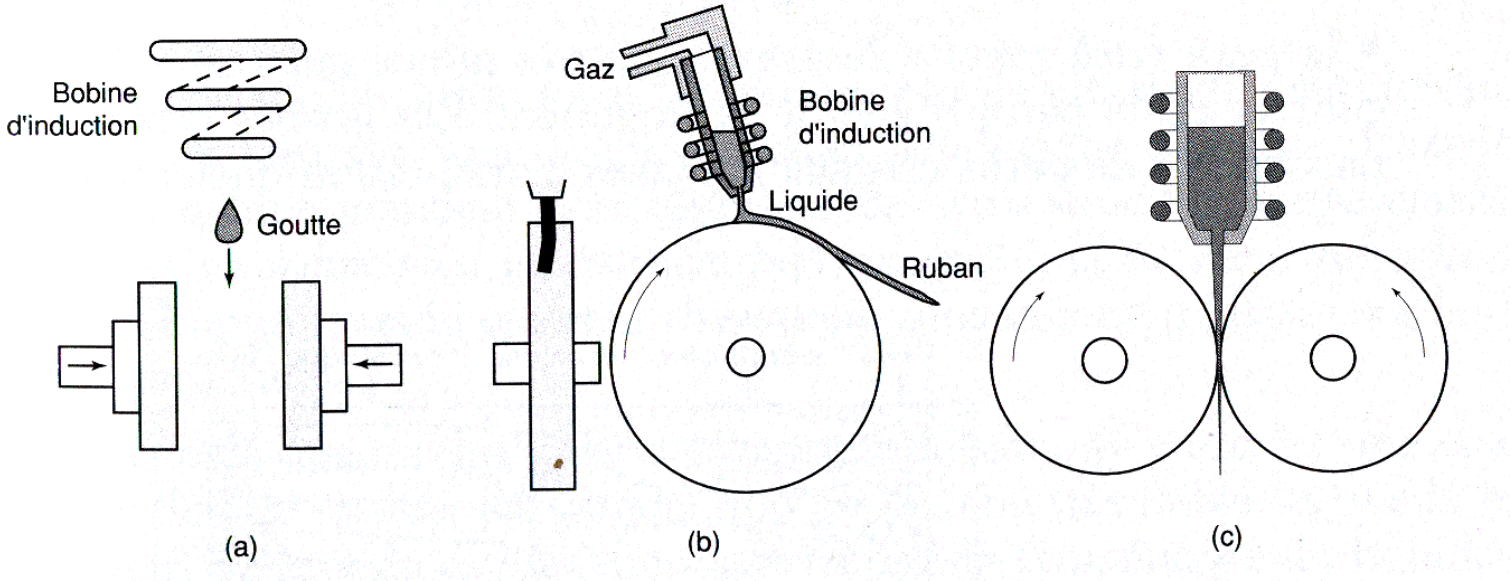
un alliage commercialisé : $Ni_{40}Fe_{40}P_{14}B_6$ → blindage magnétique, noyau de transformateur..

Solidification ultra-rapide (>10^6 °C/s)

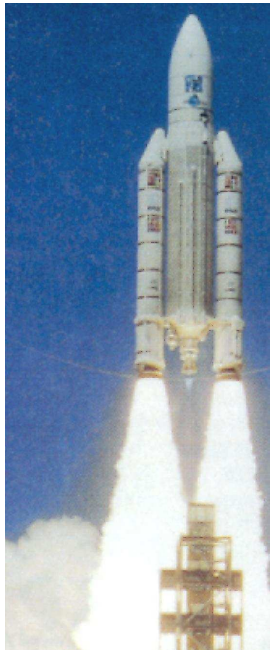
- **cristallisation extrêmement fine (submicronique ou nanométrique)**

$$D \approx R^{-m}$$ ***(R vitesse de refroidissement)***

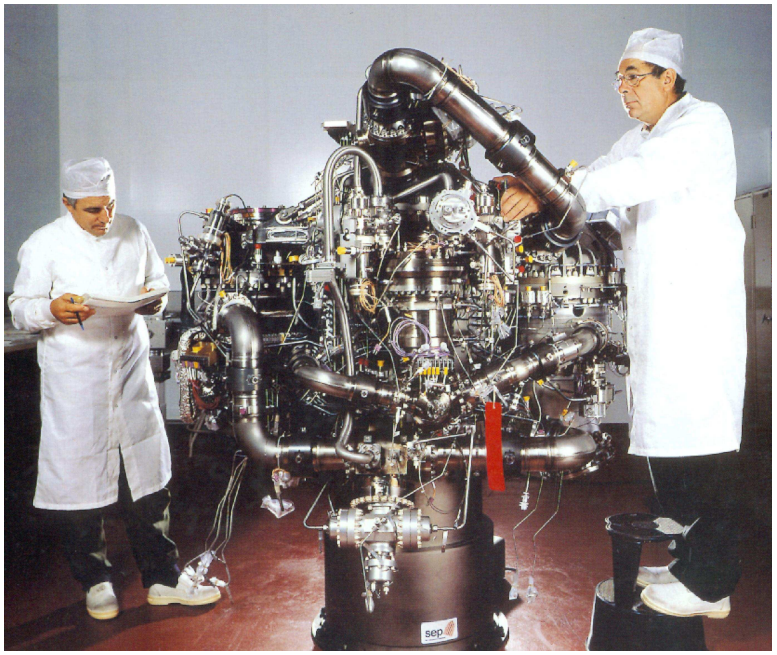
- **formation de composés intermétalliques métastables**
- **formation de phases amorphes (verres métalliques)**



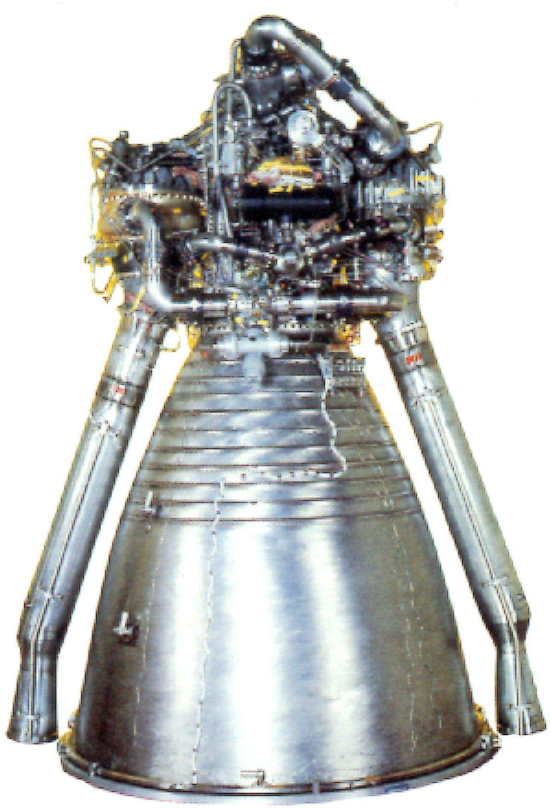
a – écrasement entre 2 plaques
b – solidification sur une roue tournante (« melt spinning »)(vitesse de 10 à 60 m/s)
c – solidification entre 2 roues tournant en sens inverse



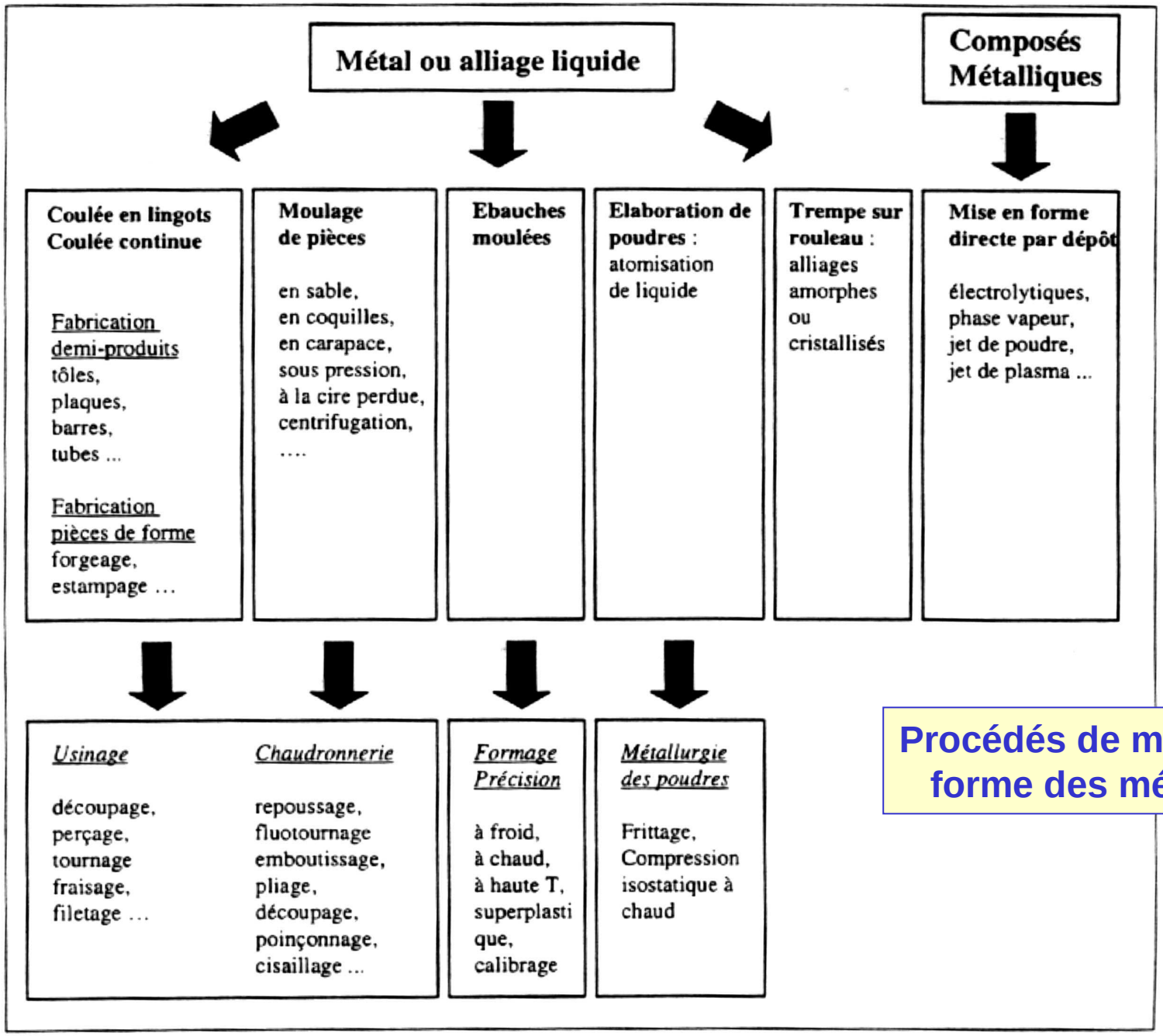
Moteur cryogénique Vulcain (Ariane V)



pompes cryogénique
(O2 et H2 liquide : -252℃)



tuyère
(plusieurs milliers de ℃)

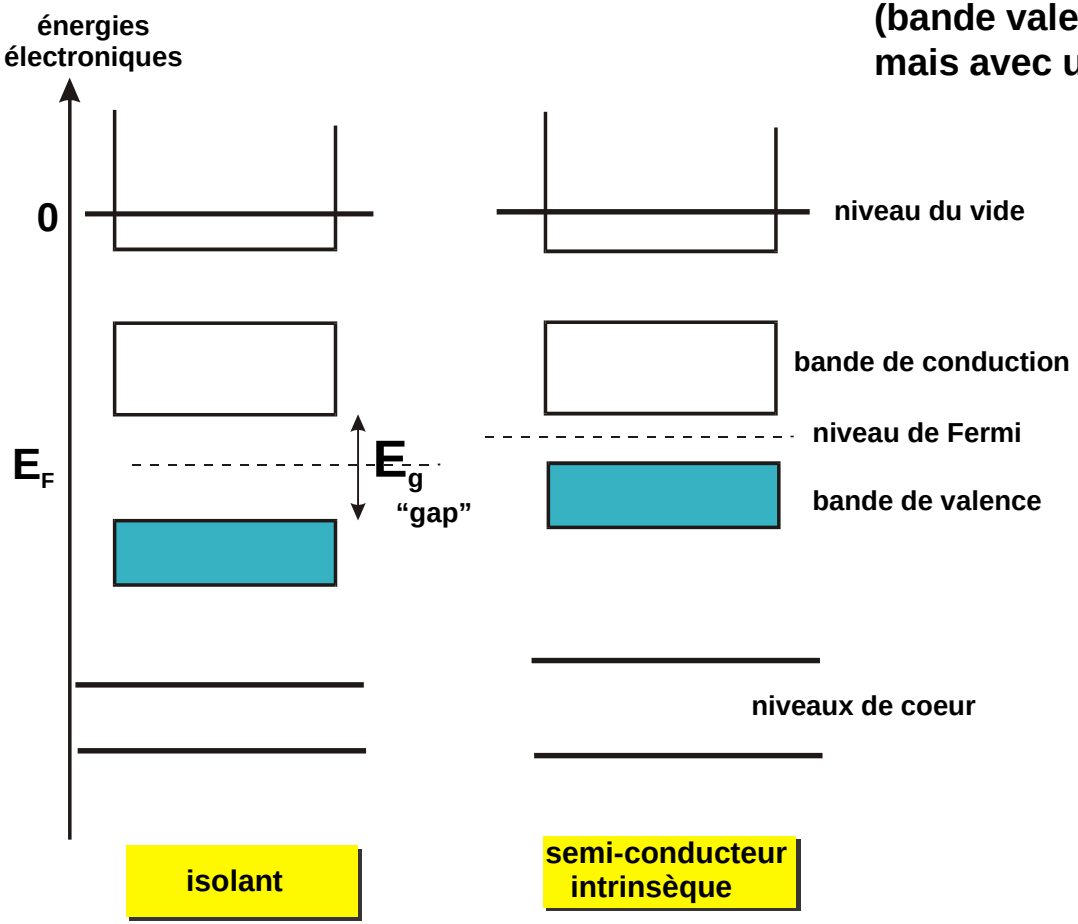


Procédés de mise en forme des métaux

Les matériaux semi-conducteurs

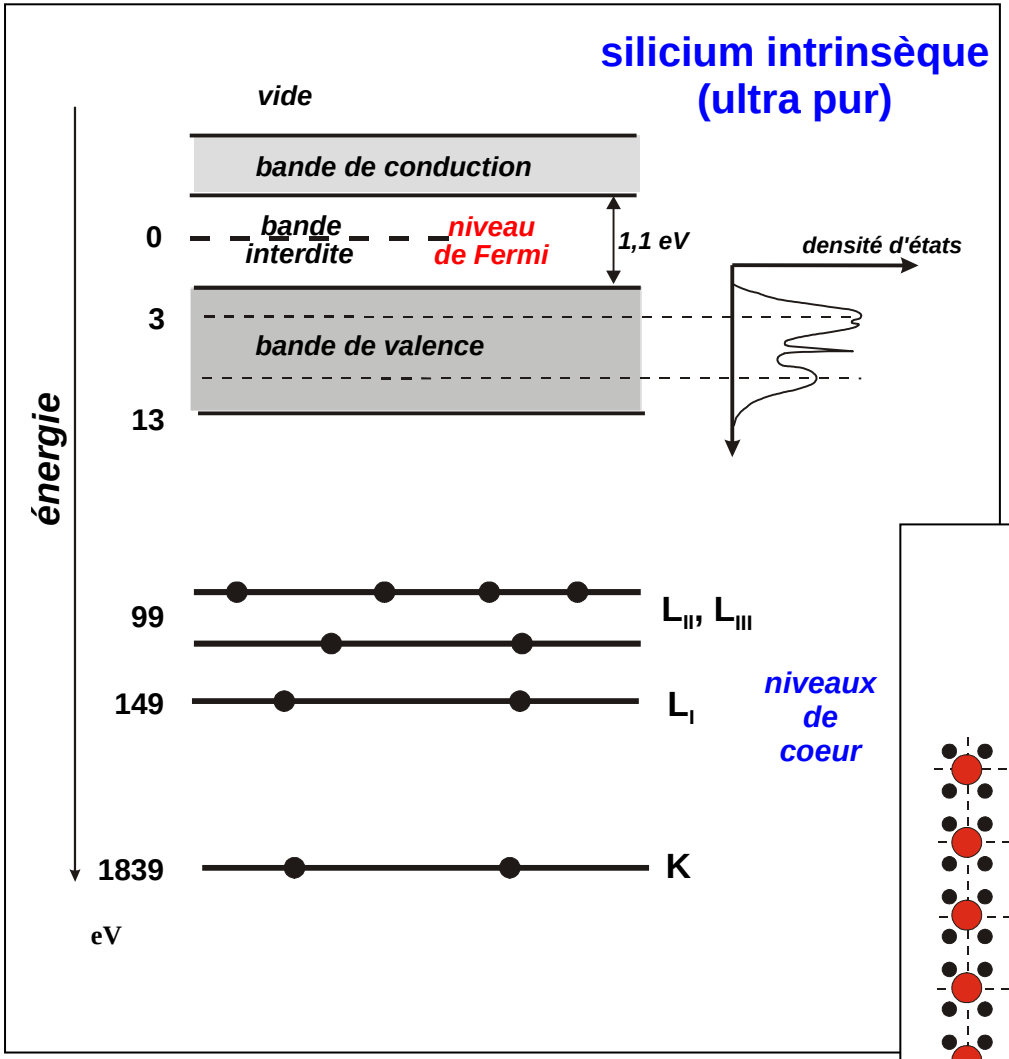
Ils ont pris une importance considérable ces dernières années

Structure électronique

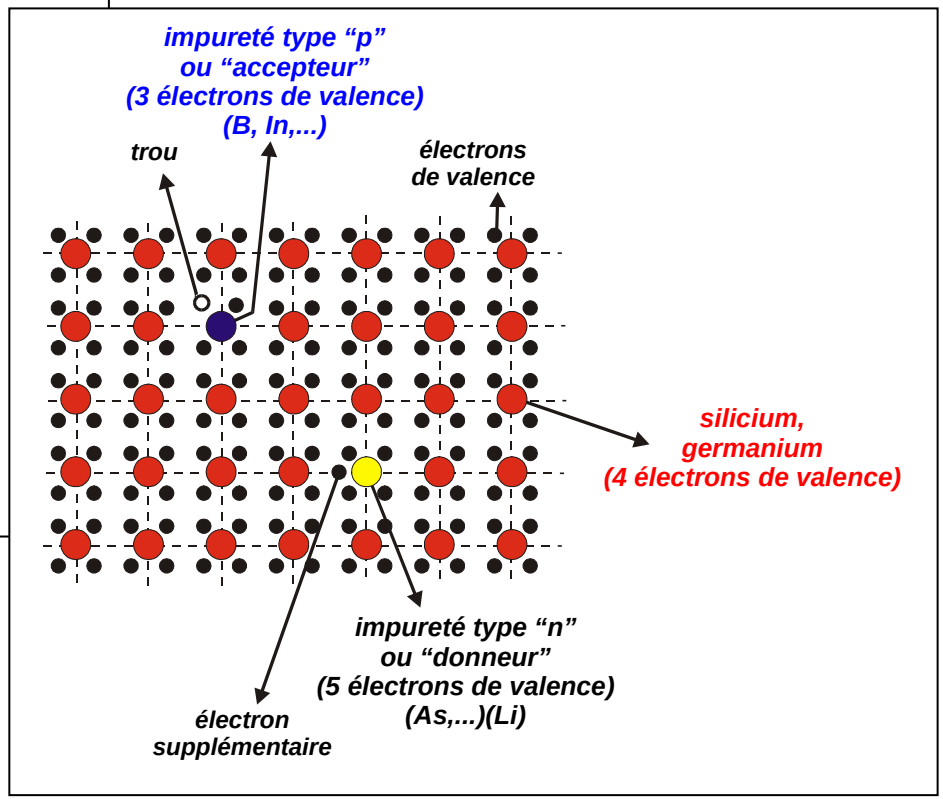


Structure électronique d'un isolant (bande valence pleine, bande de conduction vide) mais avec un gap beaucoup plus faible

largeur de la bande interdite (gap)	
C (*diamant*)	5,4 eV
AsGa	1,52 eV
Si	1,14 eV
Ge	0,74 eV



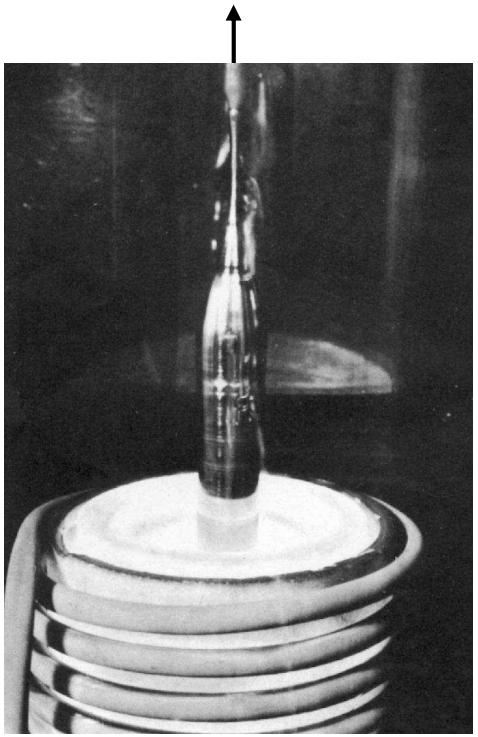
Le « dopage » (substitution d 'atomes de Si par d'autres atomes ayant un nombre d'électrons de valence différent) permet de modifier le comportement du semi-conducteur



Préparation d ’un monocristal pur (Si ou Ge)

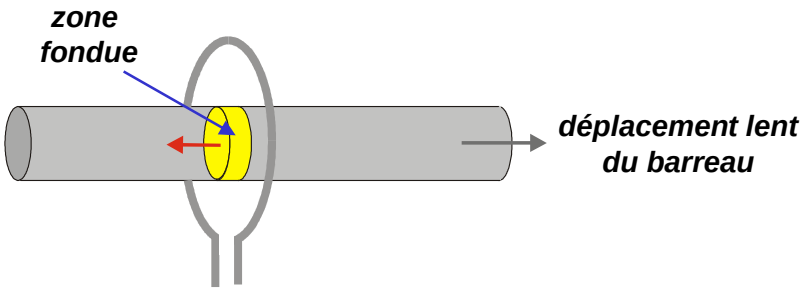
1) fabrication d ’un monocristal

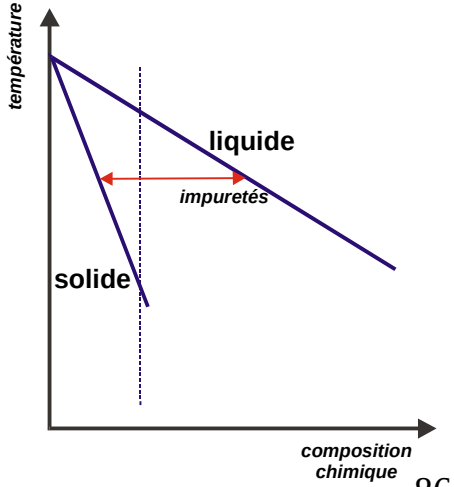
méthode de Czochralski



Le semi-conducteur purifié est fondu sous vide dans un creuset en silice, sous induction.
On met en contact un germe (petit monocristal d ’orientation choisie) et on le remonte très lentement. Le monocristal grossira progressivement par croissance épitaxiale à partir du bain liquide (et ceci durant plusieurs heures).
On obtient une « carotte » qui, découpée en fines tranches de quelques dixièmes de mm, les « wafer ») servira à la réalisation des circuits de microélectronique, cellules photovoltaïques…

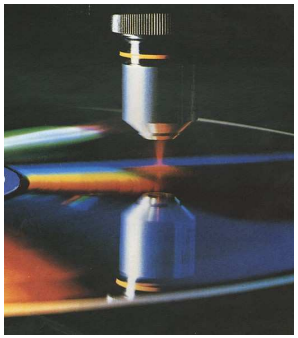
2) purification par fusion de zone





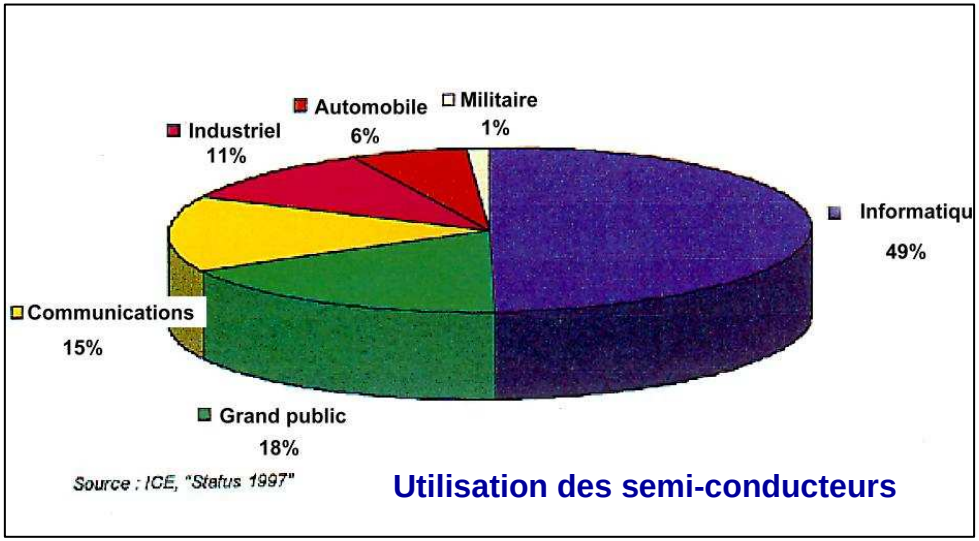
La zone liquide est plus riche en impuretés qu’elle draine au fur et à mesure de son déplacement. Par balayages successifs, on arrive à une pureté de 11x9 (99,999999999% soit 10^{-11} ou 10ppt d’impureté).

Applications :



- diodes laser

Lecteur de CD,
de CD-ROM, DVD etc...



Utilisation des semi-conducteurs

- cellule photo-voltaïque

batterie solaire (espace)

- détecteurs solides de particule

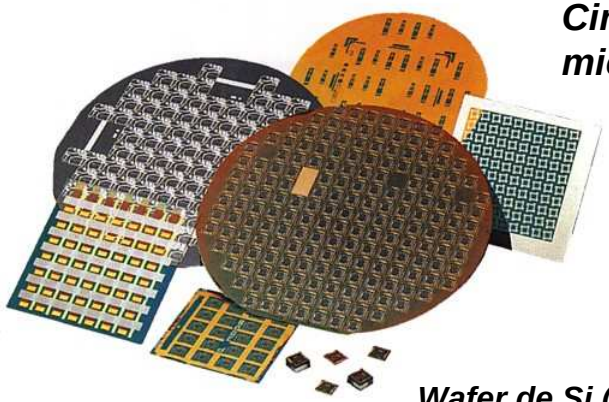
Rayons X, rayons g, électrons

Diodes Si(Li), Ge...

Diode Si(Li)
(détecteur de rayons X)

- micro-informatique

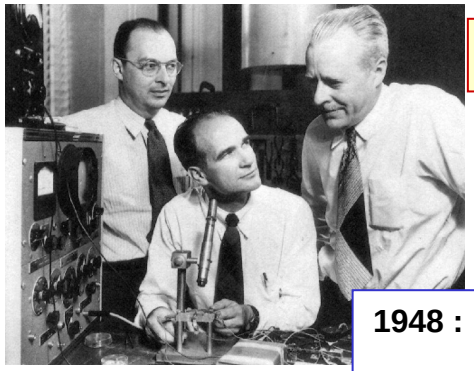
Circuits intégrés,
microprocesseurs...



Wafer de Si (microprocesseurs)

- le présent : Si et Ge
- le futur immédiat : AsGa, InP
- le futur : SiC ?

Les microprocesseurs



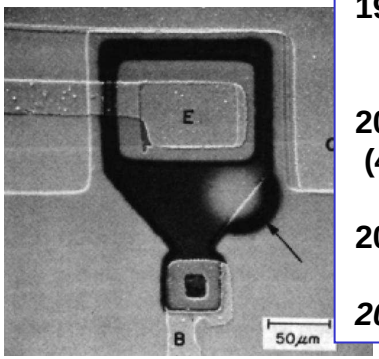
1948 : invention du transistor

1970 : 1er microprocesseur
Intel 4004 (2300 transistors)

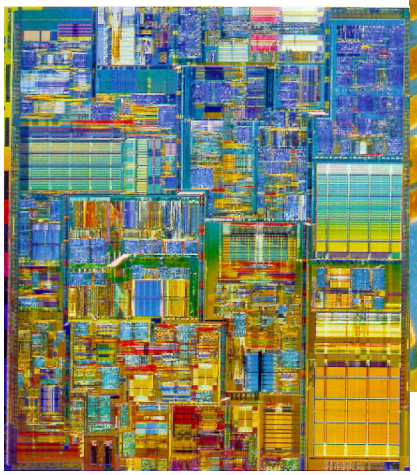
2001 : Pentium 4
(45 millions de transistors)

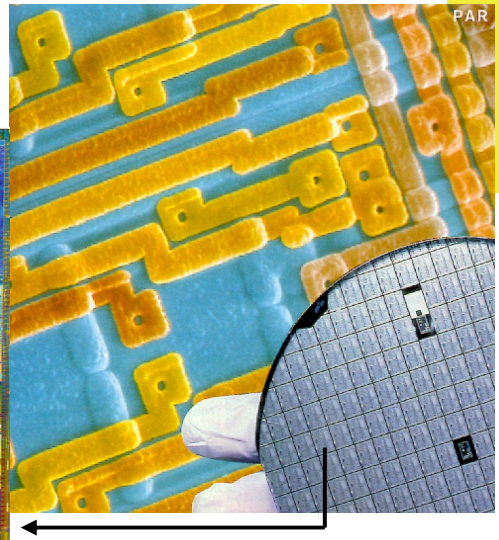
2003 : 90 millions de transistors

2004 : 150 millions ?

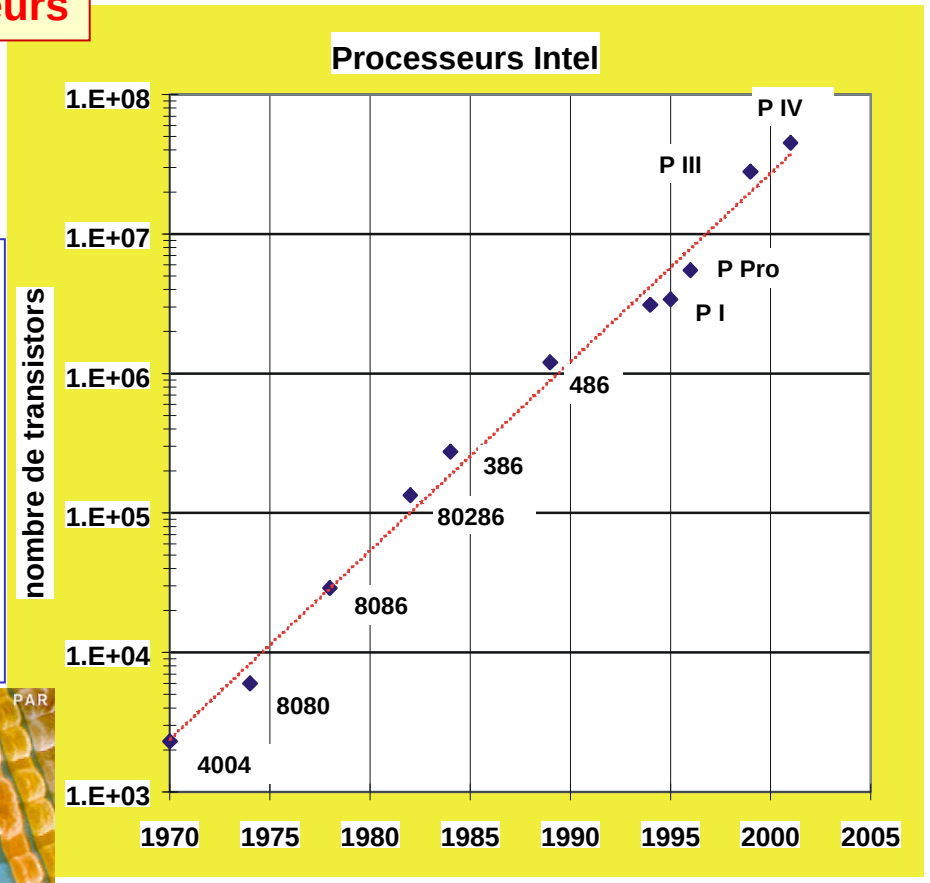


transistor (1964)





pentium 4



Evolution du nombre de transistors dans les microprocesseurs Intel

L 'évolution est exponentielle avec doublement tous les 18 mois (1ère loi de Moore)*

**** la 2ème loi de Moore précise que le coût des usines double tous les 3 ans !***

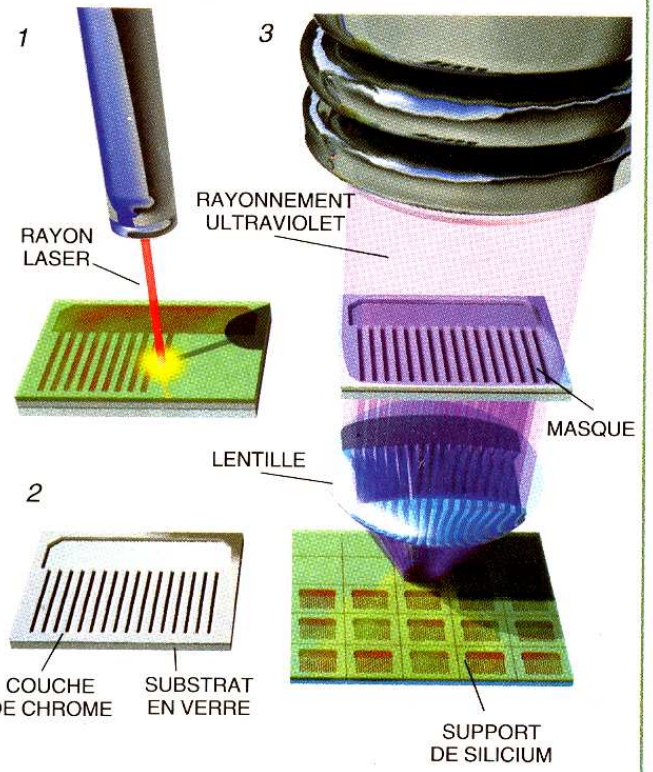
La photolithographie classique

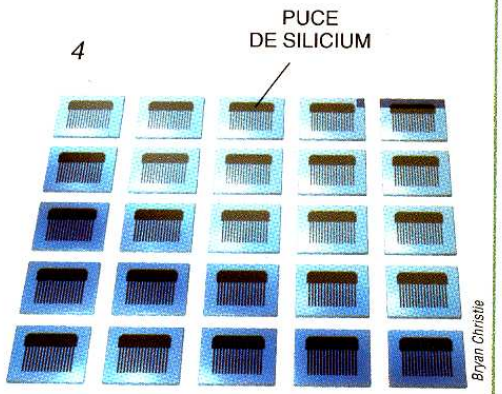
1 – Un faisceau laser inscrit le motif du circuit d'une micropuce sur une couche de polymère photosensible, déposée sur une couche de chrome, elle-même placée sur un support de verre.

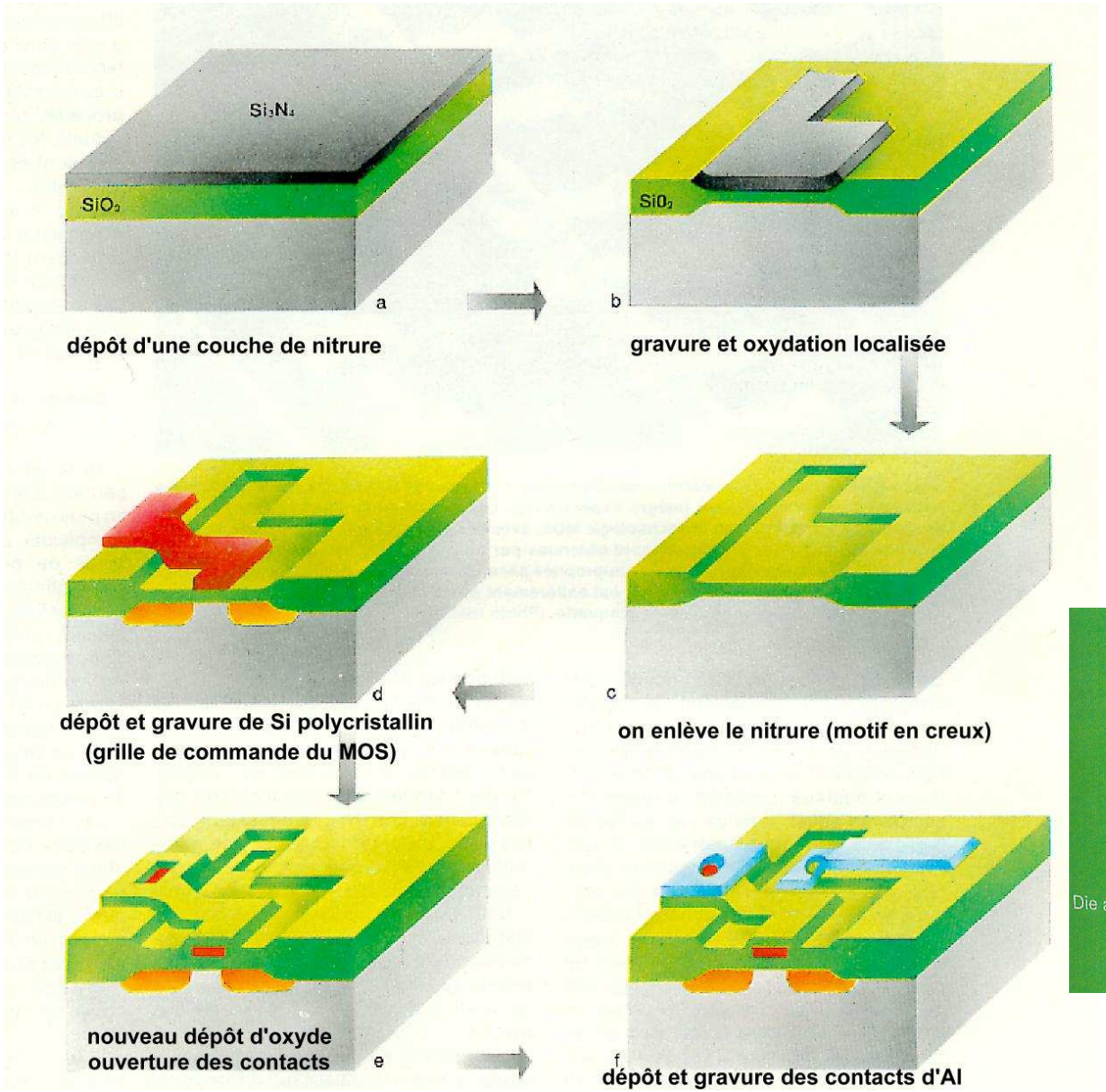
2 – Le polymère est dissous et les zones du chrome qui ont été exposées sont éliminées. On obtient ainsi un masque : c'est l'équivalent d'un négatif photographique.

3 – Lorsqu'on éclaire le masque avec un rayonnement ultraviolet, celui-ci passe par les trous. Une lentille réduit le motif et fait converger les rayons ultraviolets sur une résine photosensible déposée sur un support de silicium.

4 – Les zones du matériau photosensible exposées aux rayons ultraviolets sont éliminées : le motif initial se trouve ainsi reproduit en miniature sur le support de silicium.







fabrication des circuits NMOS par microlithographie par faisceau électronique

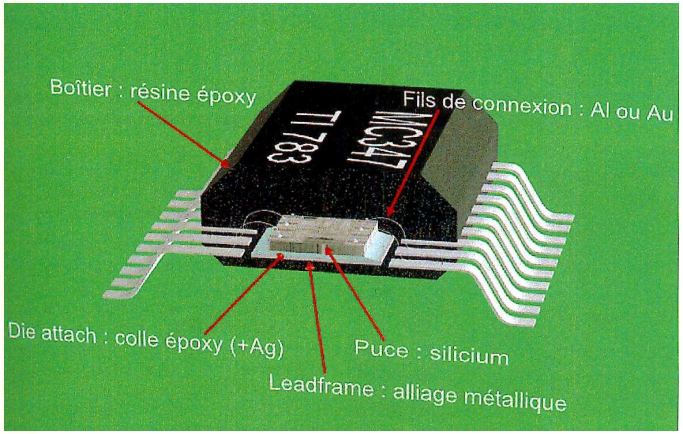
taille des gravures :

1980 (VLSI) : 3 µm
1996 (P2) : 0,25 µm
1999 (P3) : 0,18 µm

lithographie optique

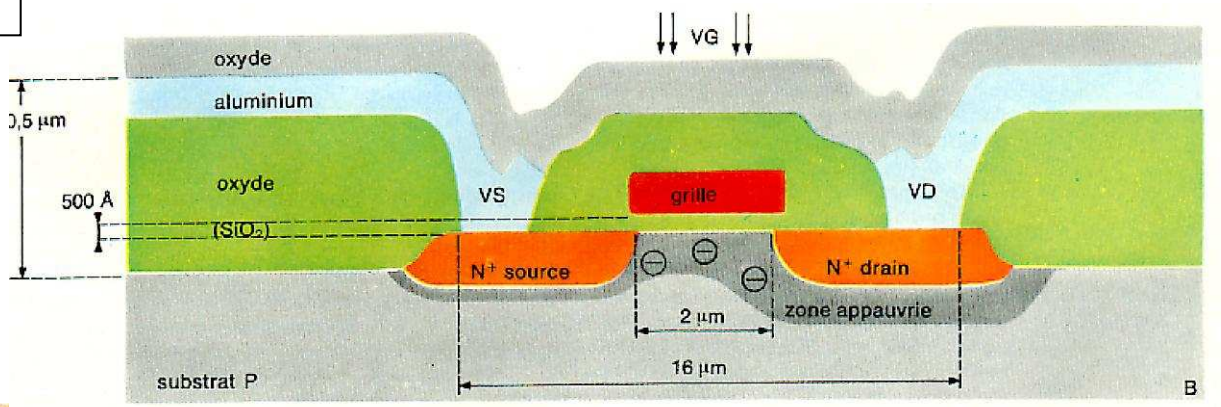
2001 : 0,13 µm
2003 : 0,08 µm
2005 : 0,05 µm

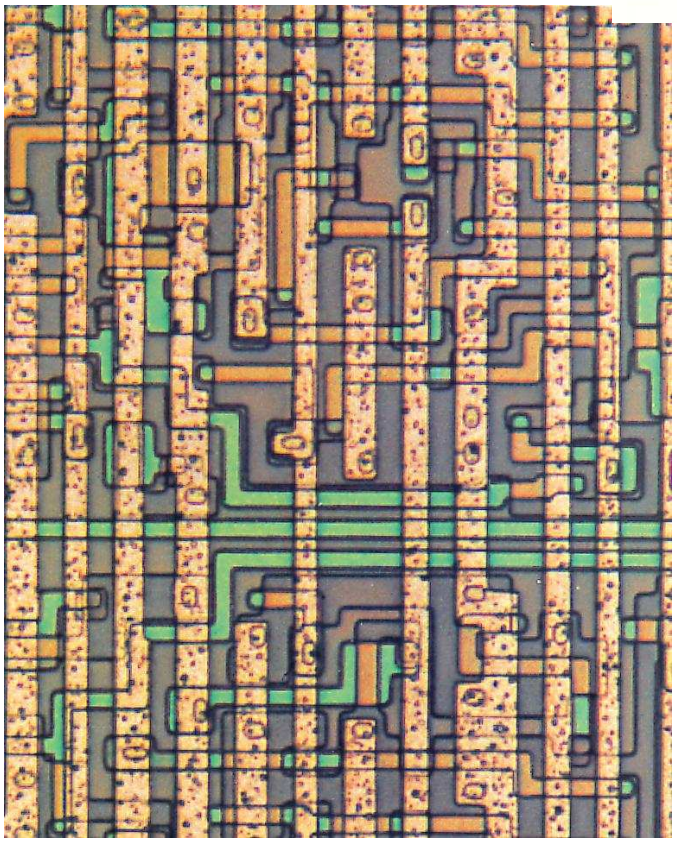
} ***lithographie électronique***

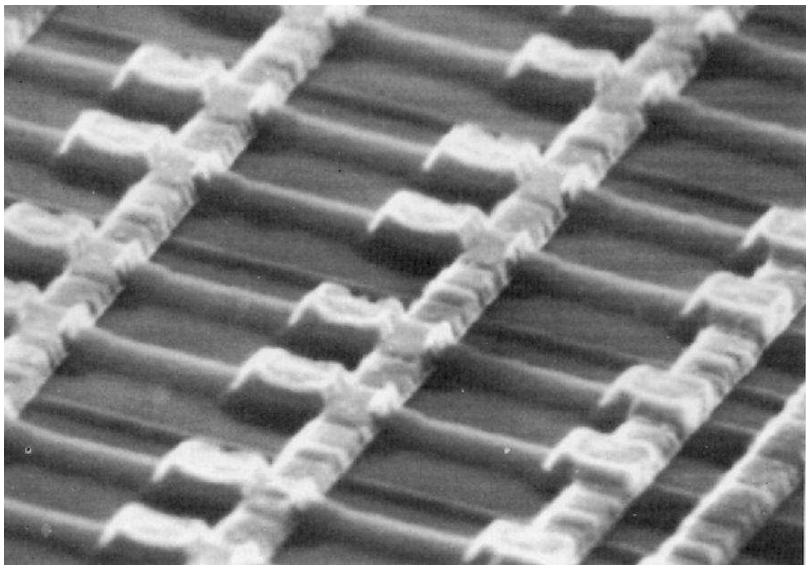


structure d'un transistor NMOS

les dimensions ne sont plus d'actualité !





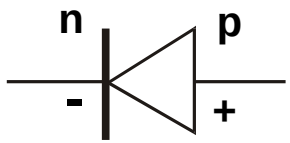


grilles en Si monocristallin et FET MOS obtenus par microlithographie par faisceau électronique (microscopie électronique par balayage)

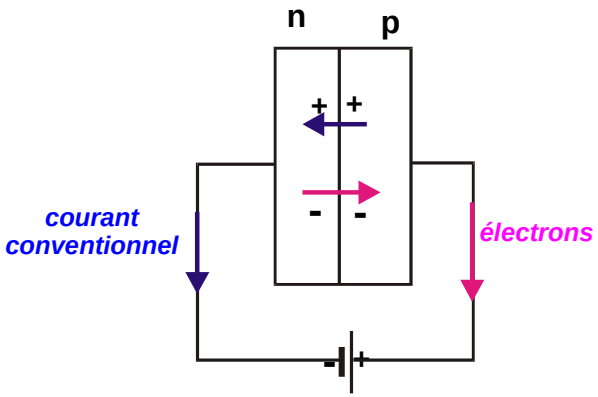
Applications des diodes ou jonctions pn

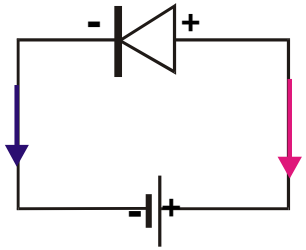
Diode : jonction entre deux semi-conducteurs dopés différemment

n-p n-i p-i



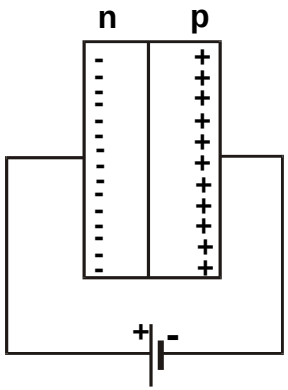
Principes de base d'une diode

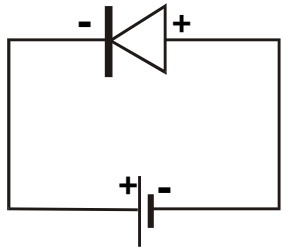




polarisation directe : le courant circule

n : semi-conducteur avec excès d'électrons
p : semi-conducteur avec excès de trous
i : semi-conducteur intrinsèque



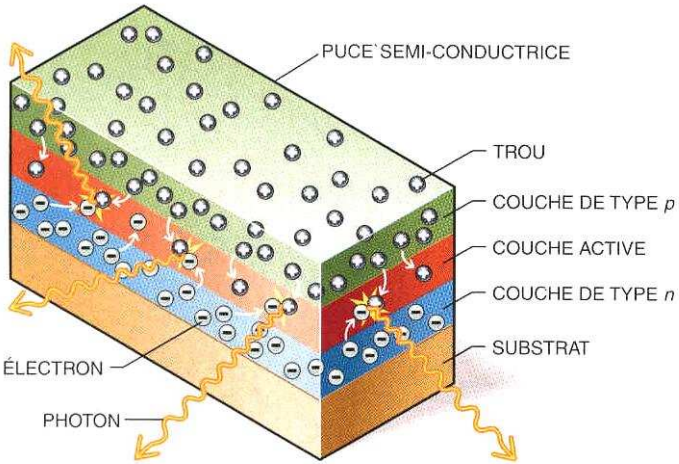


polarisation inverse : le courant ne circule pas

La diode électroluminescente

Polarisée en directe, on recherche les recombinaisons radiatives au niveau de la jonction.
La longueur d'onde de l'émission dépend de la largeur du gap :

$$\lambda = hc/E_g$$



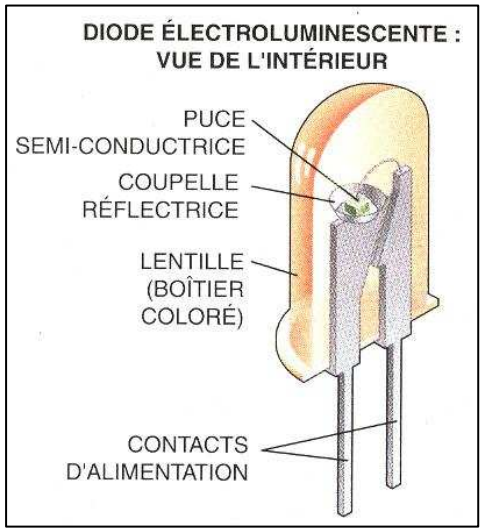
Le choix des matériaux sera fonction de l'utilisation :

- ***émission dans le visible (0,4 à 0,8 µm) pour l'affichage***
- ***émission dans l'infra-rouge (1,3 à 1,55 µm) pour les télécommunications par fibre optique***

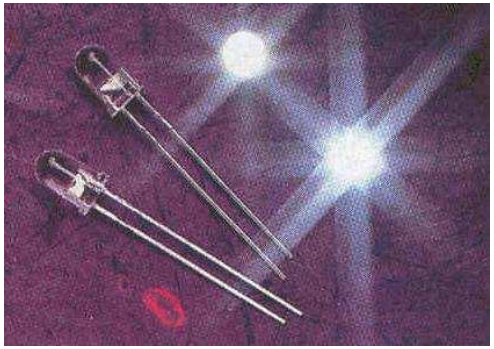
Le choix du dopant intervient également.

Les alliages $GaAs_xP_{1-x}$ sont très largement utilisés et permettent une grande variation de l'émission :

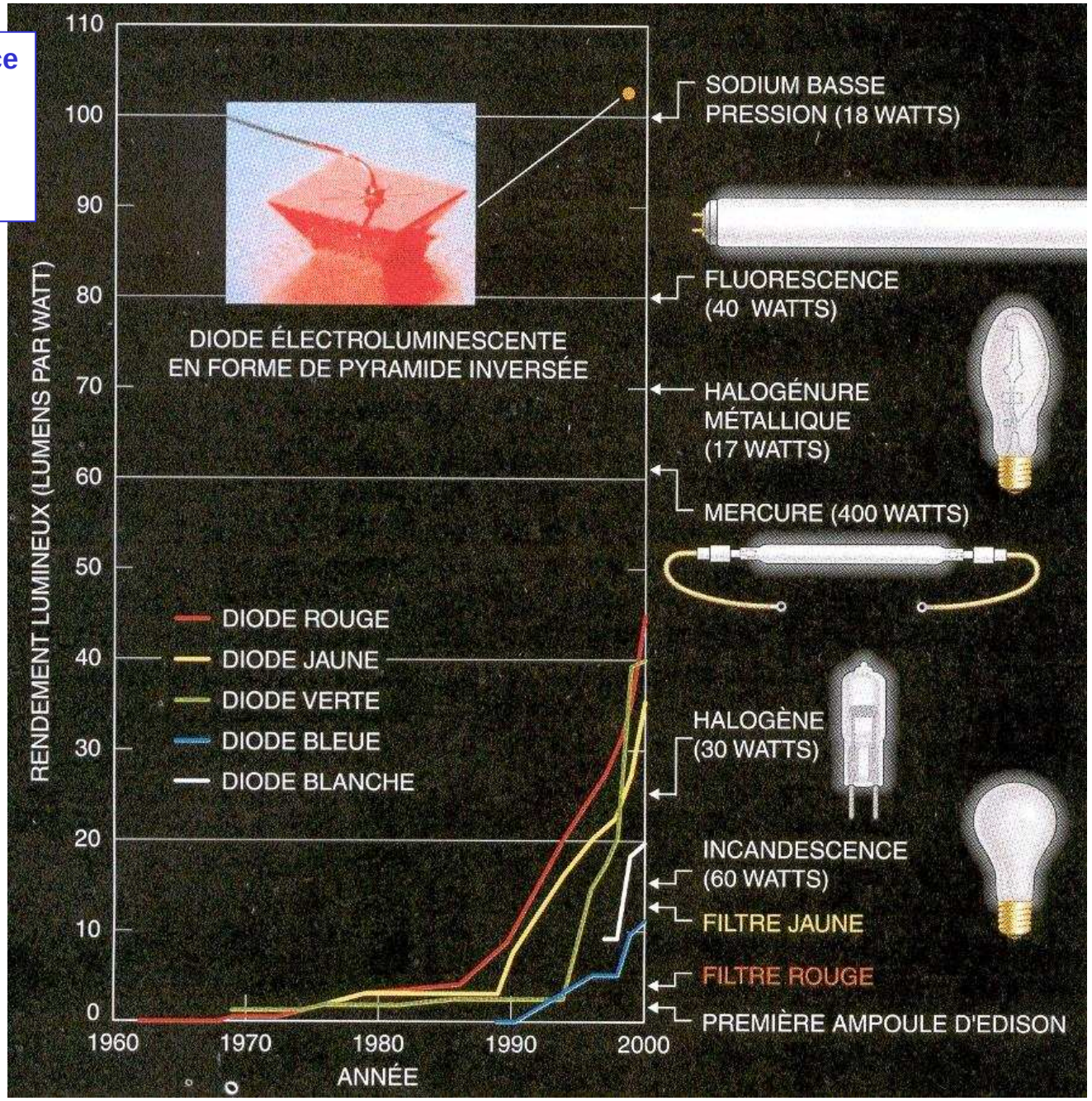
de E_g=1,43eV (0,85µm) pour x=1 à E_g=2,25eV (0,55µm) pour x=0



les diodes électroluminescentes blanches existent mais il faudra attendre une dizaine d'années avant qu'elles ne deviennent assez puissantes pour éclairer une pièce et assez bon marché pour qu'elles soient compétitives avec les ampoules classiques



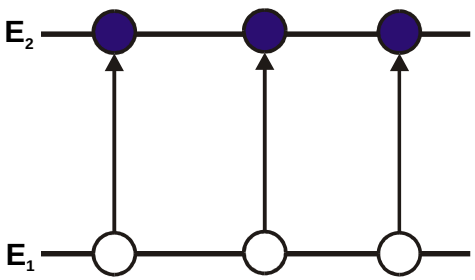
Comparaison de la puissance lumineuse de différentes sources d'éclairage, comparées aux diodes électroluminescentes



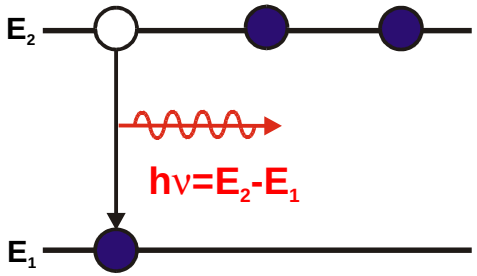
Les lasers semi-conducteurs

Principe général de fonctionnement d'un laser :

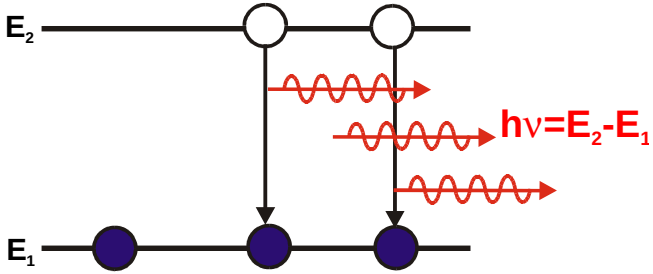
- **inversion de population entre 2 niveaux énergétiques (« pompage optique »)**
- **déclenchement de l'émission stimulée :**
  - **première transition radiative**
  - **entraînant les autres transitions qui sont en phase avec la première…**



pompage

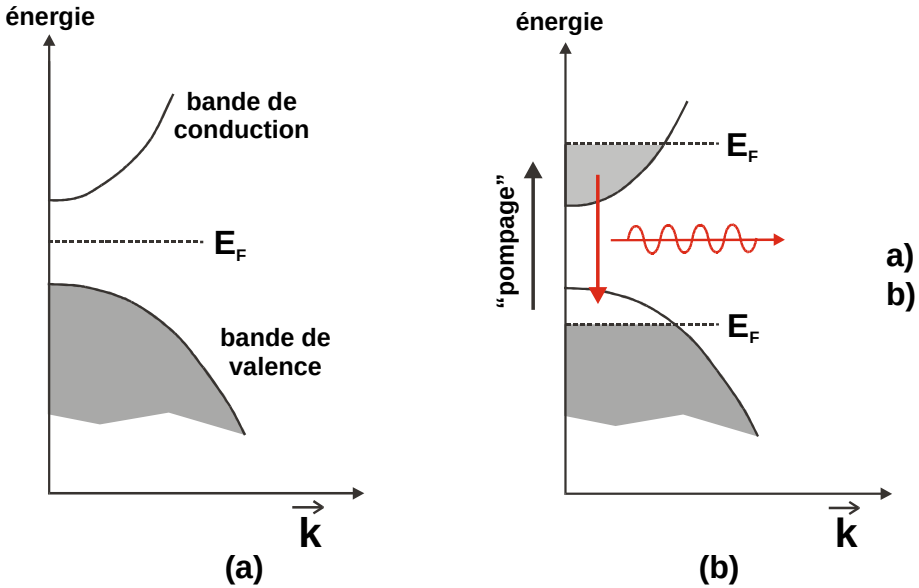


transition spontanée



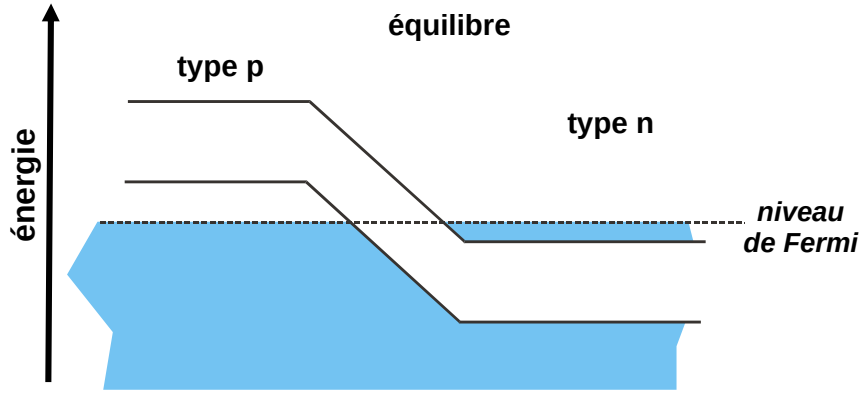
émission stimulée

émission monochromatique cohérente

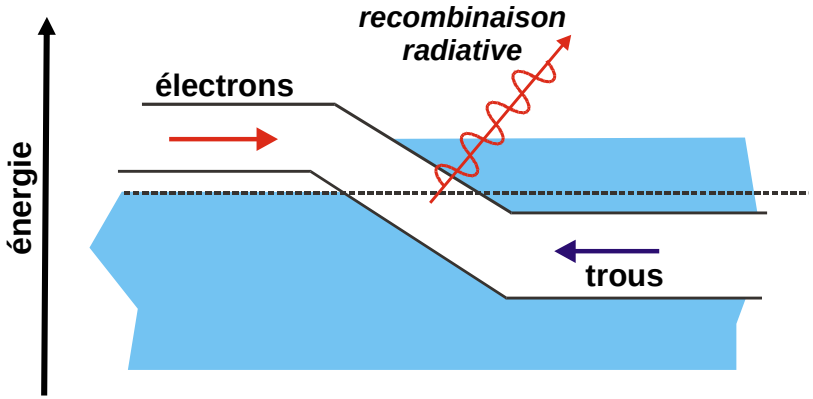


Structure de bande électronique

a) SC état fondamental
b) après inversion par injection massive de paires dans des conditions favorisant les transitions radiatives

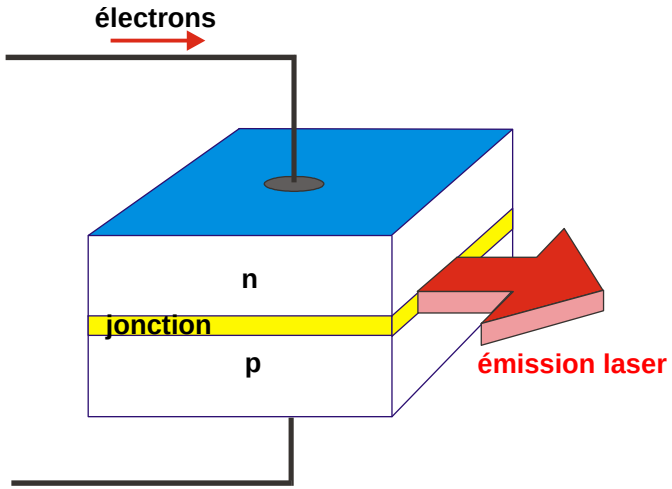


à l'équilibre



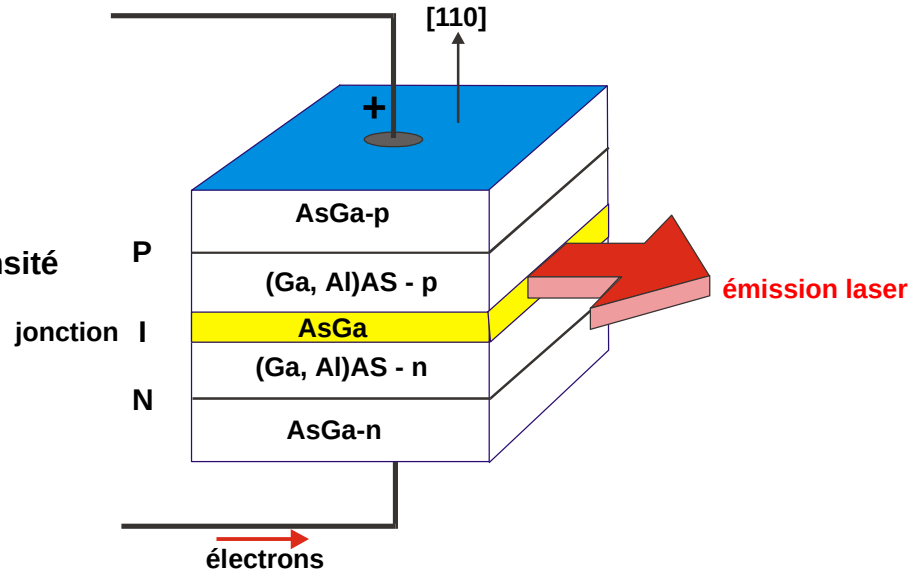
après inversion

jonction PN très fortement dopée et polarisée



Une diode laser est constituée d'une jonction PN très fortement dopée. C'est un parallélépipède rectangle de faible dimension (quelque centaines de microns de côté)
Pour faire un laser, le milieu actif doit être enfermé dans une cavité résonnante.
Les faces perpendiculaires au plan de la jonction sont clivées et constitues les miroirs semi-réfléchissants du résonateur.

On améliore les performances avec des structures PIN à double hétéro-jonction.
ces diodes sont obtenues par croissance épitaxiale sur de l'AsGa.
La zone active est non dopée (intrinsèque).
L'application d'un courant direct injecte dans la zone active des trous par la jonction P/I et des électrons par la jonction N/I
L'épaisseur w de la zone active est déterminante, la densité de paires étant inversement proportionnelle à w.

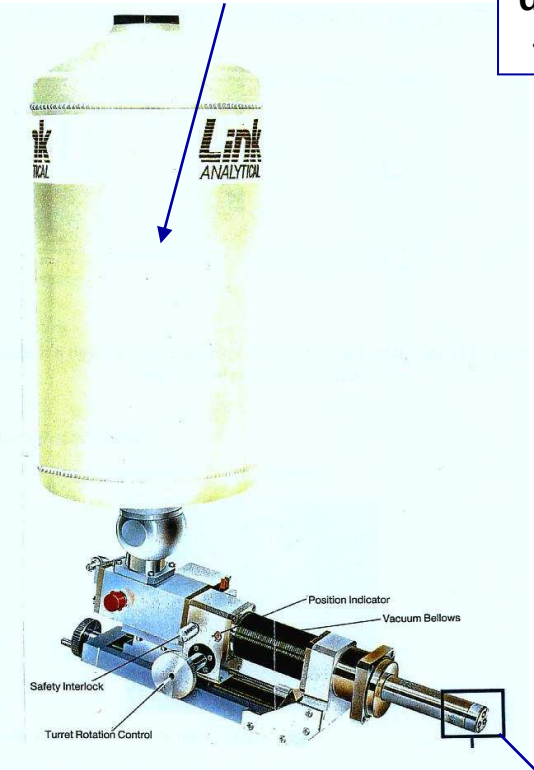


Il existe d'autres types de laser SC comme les lasers à puits quantiques de très faible épaisseur et les lasers « ultimes » dont les dimensions sont celles d'un composant de microélectronique (quelques microns de long et un micron de diamètre…)

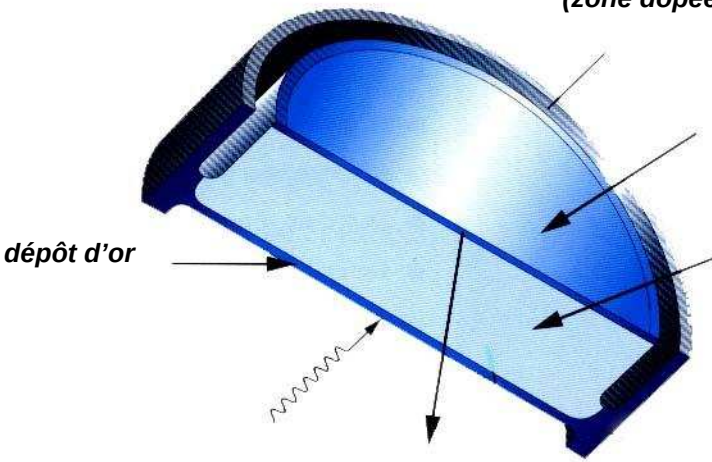
Les détecteurs semi-conducteurs

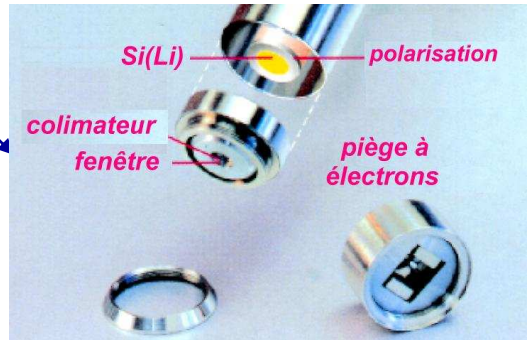
Pour la détection des rayons X et des rayonnements nucléaires

dispositif de refroidissement à l'azote liquide pour limiter les courants de fuite thermiques

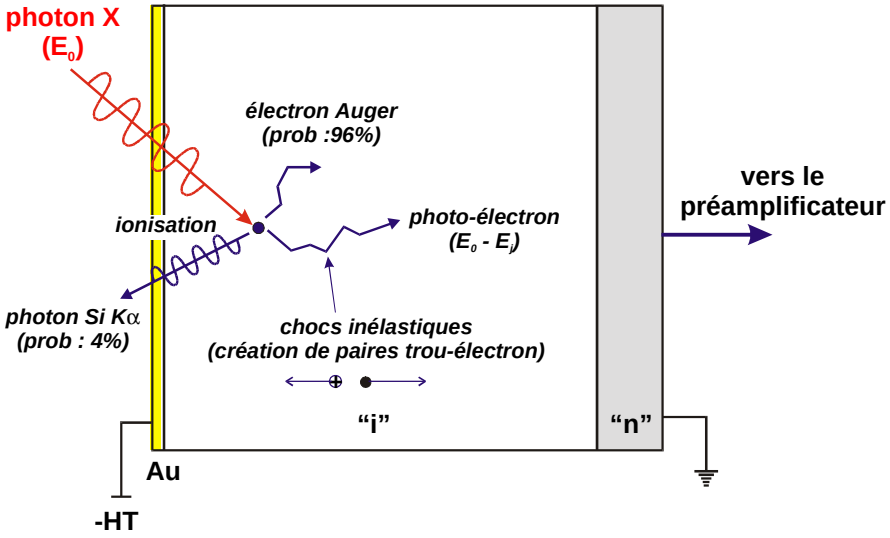


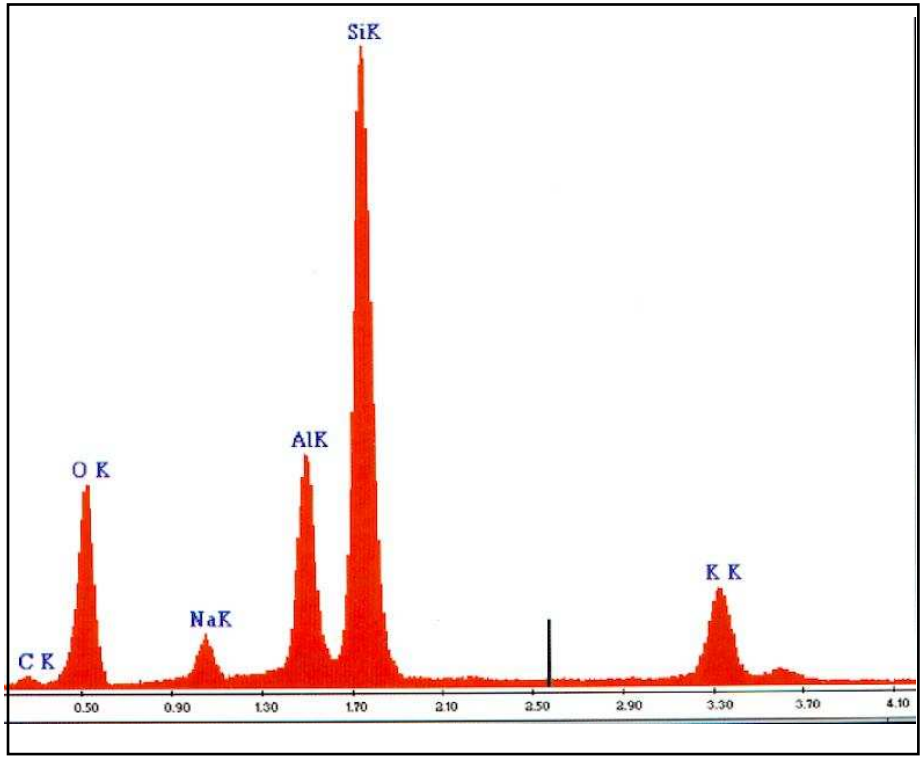
diode polarisée « en inverse »





Un rayonnement ionisant (X ou nucléaire) crée par ionisation un flux d'électrons (photoélectron et électrons Auger) qui engendreront par interactions inélastiques avec les électrons de la bande de valence des paires trou-électrons, modifiant la tension de polarisation de la diode. Un signal dont l 'amplitude est proportionnelle à l'énergie du rayonnement incident est détecté, amplifié et traité…

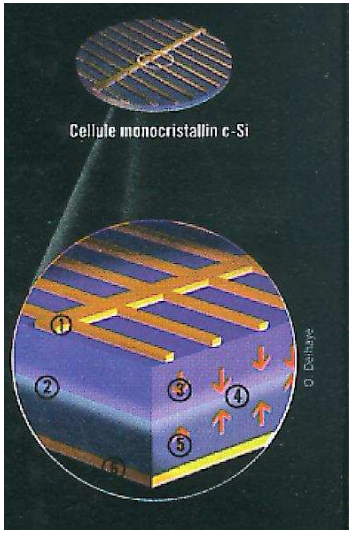




spectre de rayons X (échantillon minéralogique)

la cellule photo-voltaïque

but : convertir directement la lumière en énergie électrique

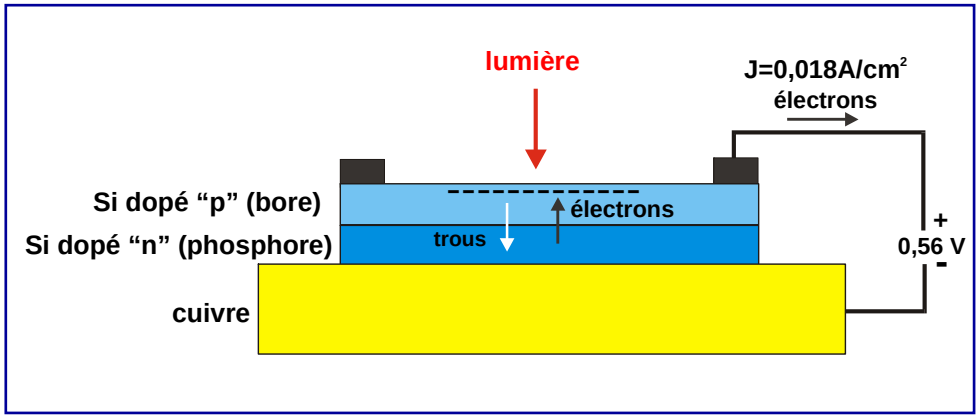


quantité d'énergie solaire reçue par la Terre en un an : 32 10^{23} J (8kW/cm^2)

absorption par l'atmosphère, réflexion, incidence, ensoleillement…etc

cela correspond en réalité à une moyenne de 1 kW/m^2 en moyenne au sol !
(rayonnement entre entre 0,5 et 0,55 µm de longueur d'onde)

Principe de la cellule photo-voltaïque



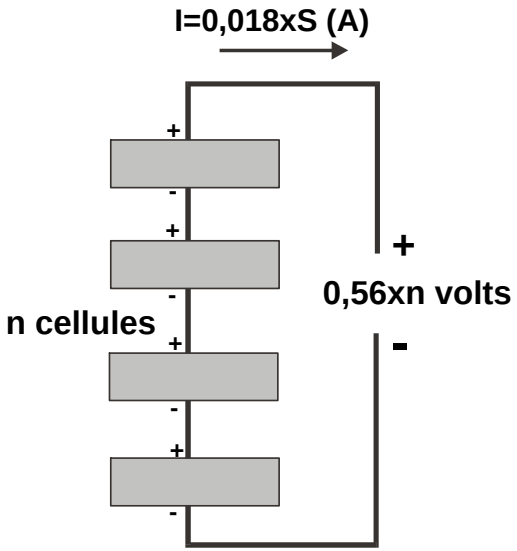
Le rayonnement solaire par effet photo-électrique libère des électrons dans la zone P de la cellule. Ces électrons ne peuvent franchir la jonction mais un courant s'installe entre la zone p et le support de cuivre, un flux de trous pouvant lui franchir la jonction dans le sens PN, entraînant un flux d'électrons dans le sens NP.

La différence de potentiel est de 0,56 volt avec du Si et 0,36 volt avec du Ge.

Le rendement de conversion est de 10% environ, ce qui donne une intensité moyenne de l'ordre de 0,018 A/cm^2, soit une puissance « crête » de 0,01Wc/cm^2 (100Wc/m^2)

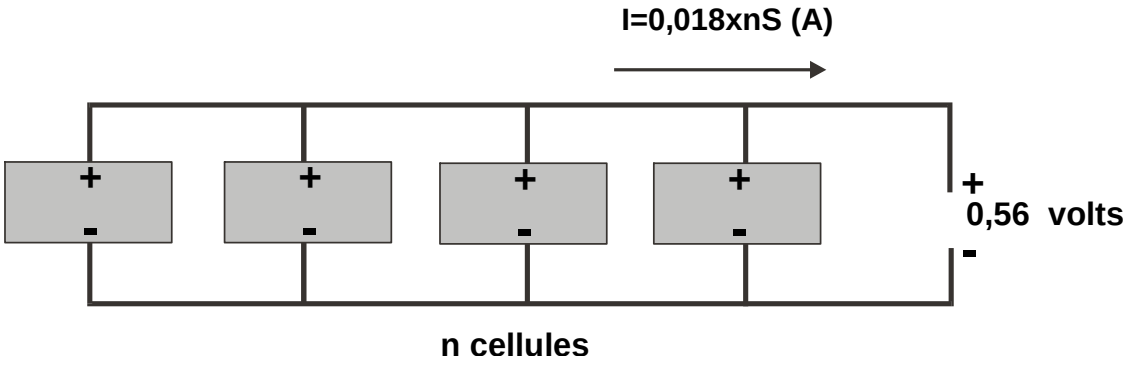
puissance crête (Wc) : puissance maximale obtenue à midi en plein été…

Selon le montage (parallèle ou en série) on peut augmenter la tension ou l'intensité



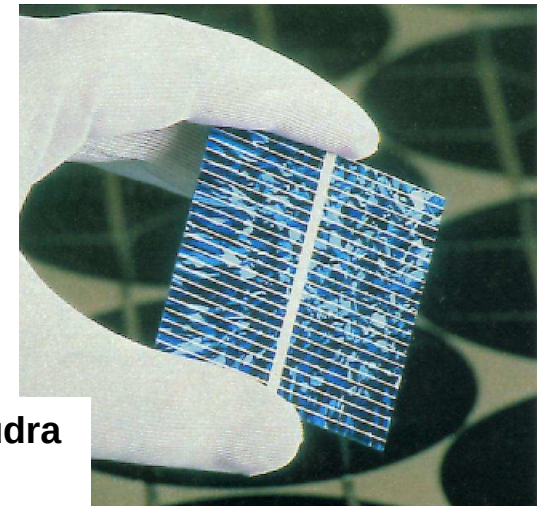
montage en série

les tensions s'ajoutent, la surface équivalente ne change pas



montage en parallèle

la tension reste fixe mais les surfaces s'ajoutent



Pour obtenir une tension acceptable et une intensité suffisante il faut combiner les deux types de montage…

Si on utilise des cellules de 3cm² (0,06A), pour obtenir 220V et 1 A, il faudra mettre en parallèle 17 blocs de 400 cellules montées en série…
soit 6800 cellules (surface totale : 2m²)

Le présent :

-**silicium monocristallin**

-***le plus utilisé , rendement de 12 à 15% mais très cher… (1 à 2 euros le kWh)[(1)]***

-**silicium amorphe**

- ***déposé en couches minces, rendement de 3 à 4 %***

utilisation : montres, calculettes…

- AsGa

rendement : 34% mais extrêmement cher…

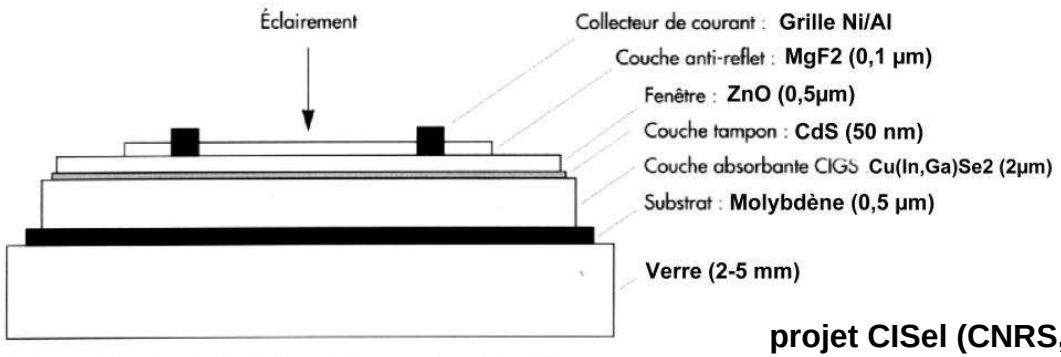
L'avenir :

-**les photopiles à base de CIS (cuivre-indium-sélénium)**

- ***en couches minces, très bon rendement en laboratoire : 19%***

peut être amélioré par l'adjonction de gallium (CIGS)

Vue en coupe d'une cellule photovoltaïque à base de CIGS



● Le matériau absorbant à l'origine de la conversion photovoltaïque est le CIGS. Il est déposé sous forme de couche mince sur un substrat en verre recouvert d'une couche de molybdène.

cellules en Si monocristallin

CIGS

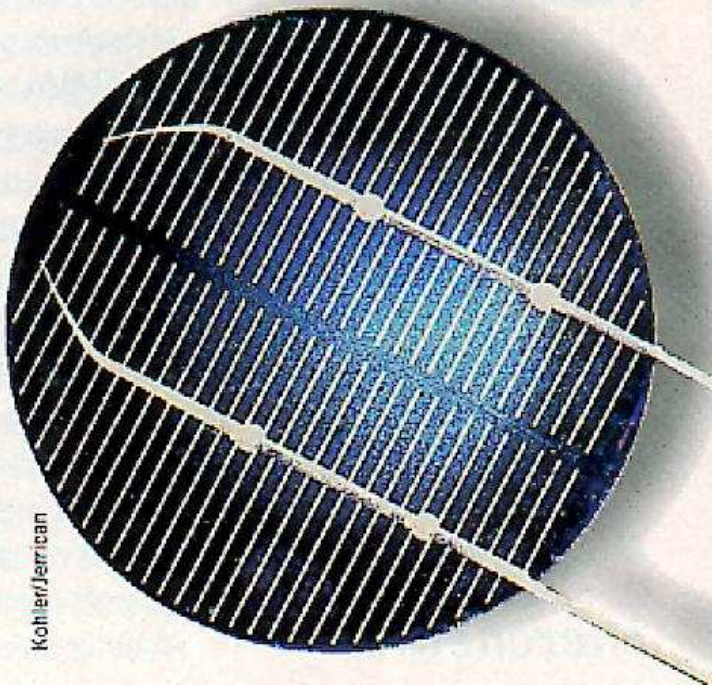
projet CISel (CNRS, EDF et St Gobain)
de cellule déposée par électrolyse :
obtenir dans 3 ans un module de 30x30cm2
avec un rendement de 10%
(mais pour un coût 3 fois moindre)

(1) le coût du kWh thermique nucléaire est un peu plus de 2 centimes d'euros

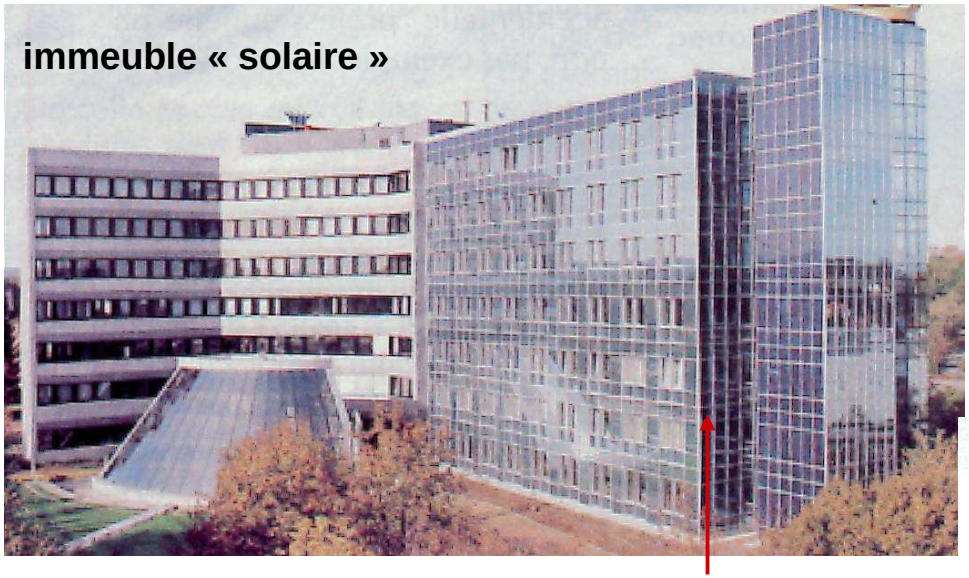
TECHNOLOGIE

Vers de nouvelles cellules photovoltaïques

Une équipe de physico-chimistes suisses et allemands propose un type de cellule photovoltaïque hybride, à la fois organique et inorganique (minérale). Cette équipe a, en fait, amélioré la cellule photovoltaïque dite à colorant. Cette dernière imite le principe de la photosynthèse des plantes : une molécule organique colorée (pigmentée) absorbe la lumière et libère des électrons, engendrant ainsi un courant électrique. Le transport des charges négatives (électrons) et positives se fait ensuite au sein d'un film nanocristallin de dioxyde de titane (TiO_2) dont les pores sont occupés par un colorant inorganique liquide, techniquement difficile à mettre en place. C'est pourquoi les chercheurs ont innové en remplaçant ce dernier par un colorant solide, un polymère à base de pyrrol. Cette technologie doit encore être améliorée, car son rendement est très faible (moins de 1 %). Elle est pourtant extrêmement prometteuse par rapport au silicium, pour des raisons de coût et de facilité de fabrication. Il y a de fortes chances pour qu'elle s'impose d'ici à une dizaine d'années. **Denis Sergent**

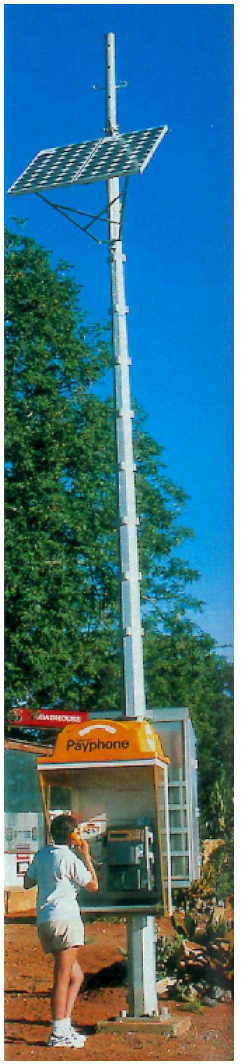


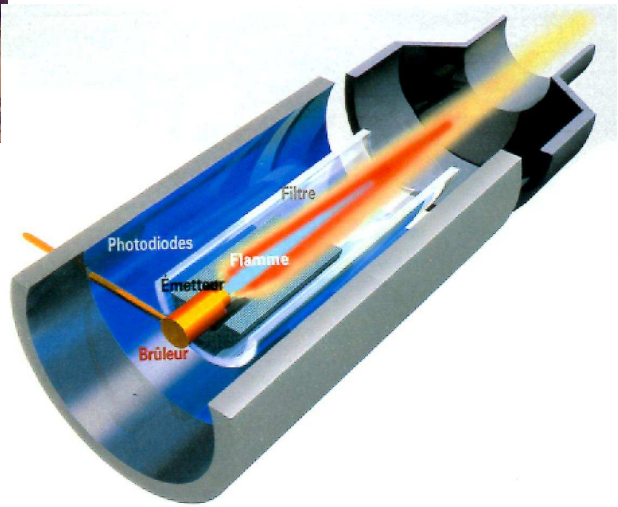
Kohler/Jerrican



Un mur est équipé de cellules photovoltaïques

alimentation solaire individuelle





Conversion du rayonnement infra-rouge en électricité à l'aide de photodiodes

Chauffage de l'eau par énergie solaire

Exemple d'application :
alimentation d'un refuge de montagne (Jura) :
10 panneaux solaires (5m2)
900 Wc (éclairage, pompe à eau, réfrigérateur)
coût de l'investissement : 14.000 €

tuile solaire fabriquée par Imerys-toiture
coût : 8200€ pour 10m2 (220V)

équipement en panneaux solaires :
France : 7 MWc (>10.000 installations)
(parc thermique nucléaire : 64.000 MWe)
Monde (1997) : 450 à 500 MWc (croît de 8% par an)

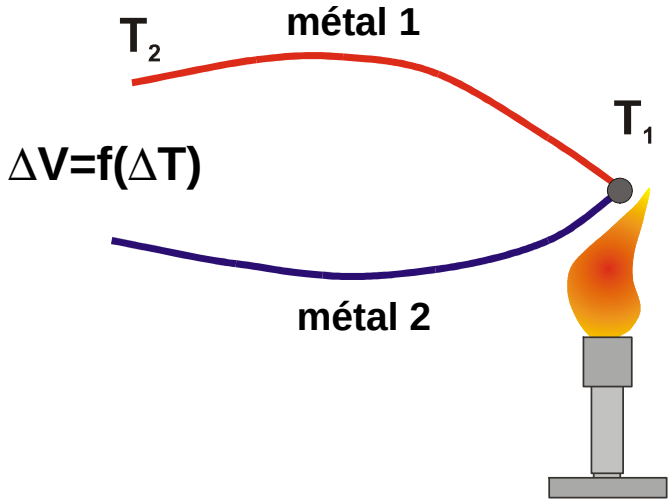
Limitations :

- **la cellule doit suivre le soleil pour avoir la meilleure efficacité**
- **obligation de stockage de l'énergie produite**
- **coût élevé**
- **fragilité limitant les utilisations aux cas où une alimentation externe est difficile, chère …**
- **production et recyclage très polluants…**

La cellule photovoltaïque restera probablement longtemps une source d'appoint d'énergie pour des applications spécifiques …

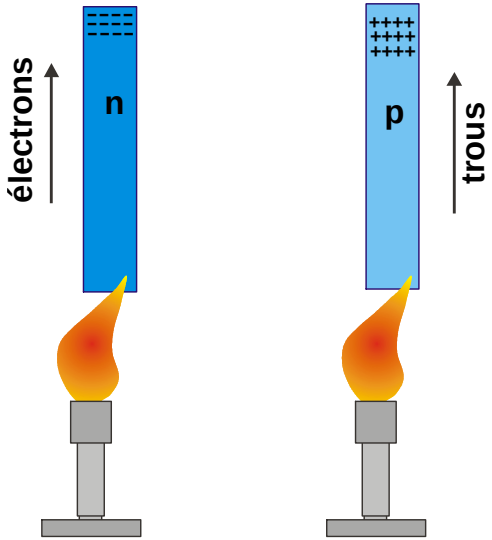
Effets Seebeck, Thomson, et Peltier…

effet Seebeck



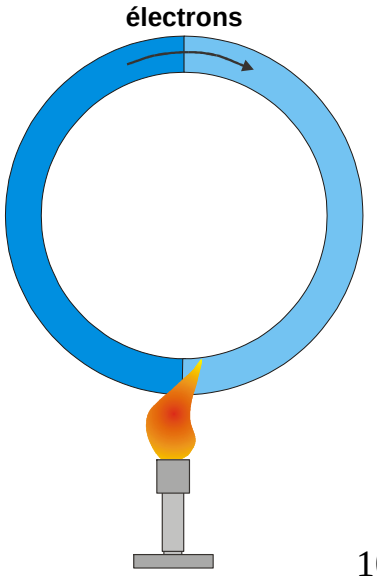
Lorsque l'on chauffe une soudure entre 2 métaux différents, il apparaît une différence de potentiel entre les 2 extrémités froides (effet thermocouple)

Cu – constantan : 40 µV/℃
Fe – constantan : 42 µV/℃
Ag – Bi : 77 µV/℃
(constantan : alliage 55%Cu – 45%Ni)



Avec les semi-conducteurs dopés,l'agitation thermique fait migrer les charges en excès vers l'extrémité froide.

Si on couple 2 semi-conducteurs dopés différemment, et si on chauffe l'une des jonctions, on observe un courant (effet Thomson)

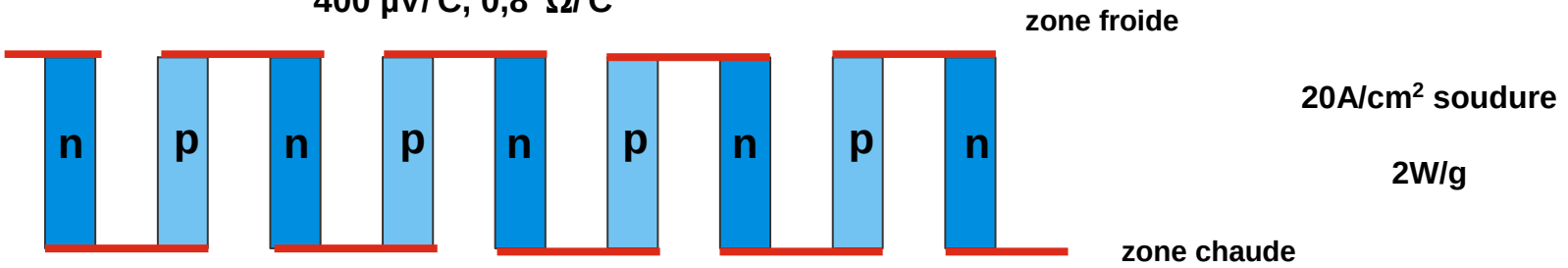


Si : 90 µV/℃
Ge : 100 µV/℃

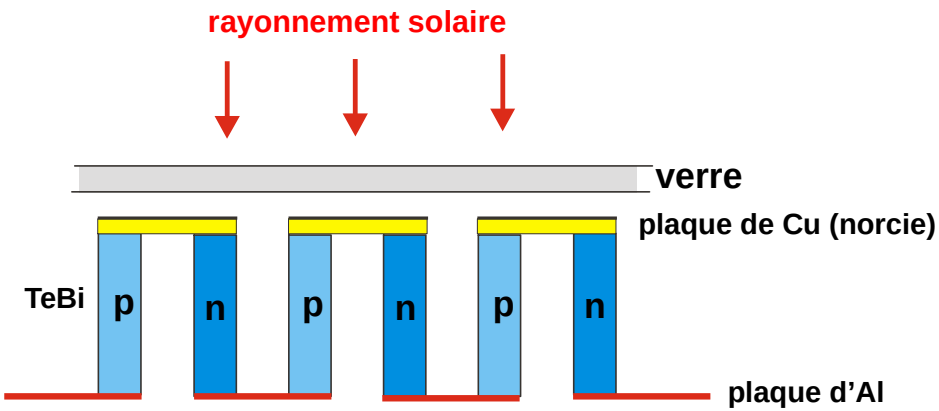
Au lieu de prendre des SC (colonne IV) purs dopés, on peut utiliser des alliages binaires composés d'éléments de la colonne III et V, ou des colonnes II et VI (l'important étant d'avoir 4 électrons en moyenne)

AlSb, AsGa, InSb, BP, TeBi, SbZn….

exemple :
Cd3As2, Zn3As2 : alliage N
Te(80%)Se(20%) dopé Bi : alliage P
400 µV/℃, 0,8 Ω/℃



Application : capteur solaire



On peut obtenir facilement et pour pas cher environ 10W/m²

Batterie nucléaire pour applications spatiales

SNAP : Source de Po^{210} (émetteur α) jonction TePb(Na, Bi)

la différence de température entre les jonctions (590 et 200℃) permet d'obtenir 0,09V par jonction. on obtient ainsi jusqu'à 3W de puissance (3V et 1 A)

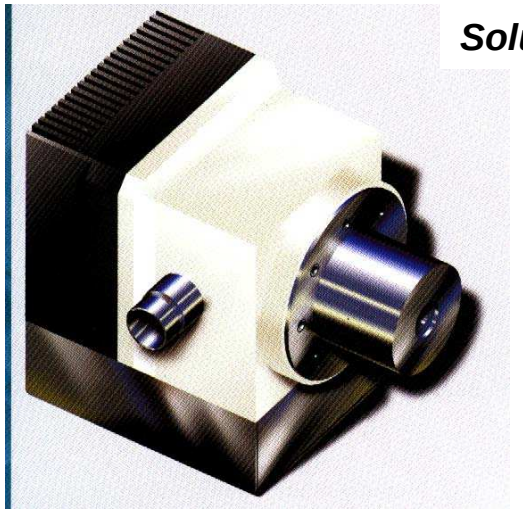
Effet Peltier

Découvert en 1834, l'effet Peltier est l'inverse de l'effet Seebeck
En alimentant une ligne de jonctions semi-conductrices par un courant, on observe une différence de température entre les extrémités…

Utilisé pour fabriquer du froid… on peut facilement atteindre –25℃ (et même beaucoup moins !)

applications :

- **dispositifs de refroidissement pour microscope à balayage (-20℃)**
- **refroidissement de détecteurs solides en remplacement de l'azote liquide (-100℃)**
- **dispositifs réversibles (chaud et froid par inversion du courant)**



Solution coûteuse, nécessitant des courants élevés et très stables…

détecteur solide refroidi par effet Peltier