

## CONSTANTES

R constante des gaz parfaits,  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$N_A$  nombre d'Avogadro,  $N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

k constante de Boltzmann,  $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

e charge électrique d'un électron,  $e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

eV électron-volt,  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

## RAPPELS MATHÉMATIQUES

### a. Produit scalaire

Soit le repère direct orthonormé  $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  dans l'espace. Le produit scalaire de 2 vecteurs

$\vec{u}(u_x, u_y, u_z)$  et  $\vec{v}(v_x, v_y, v_z)$  est un scalaire  $w$  :  $w = \vec{u} \cdot \vec{v} = u_x \cdot v_x + u_y \cdot v_y + u_z \cdot v_z$ .

Si les vecteurs sont normés, il correspond au cosinus de l'angle  $\theta$  entre les deux vecteurs :

$$\cos(\theta) = \frac{u_x \cdot v_x + u_y \cdot v_y + u_z \cdot v_z}{\sqrt{(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)} \cdot \sqrt{(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}} = \frac{\vec{u} \cdot \vec{v}}{\|\vec{u}\| \cdot \|\vec{v}\|}$$

Si les deux vecteurs sont orthogonaux, alors leur produit scalaire sera nul.

### b. Produit vectoriel

Soit le repère orthonormé  $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  dans l'espace. Le produit vectoriel de 2 vecteurs

$\vec{u}(u_x, u_y, u_z)$  et  $\vec{v}(v_x, v_y, v_z)$  est un vecteur  $\vec{t}(t_x, t_y, t_z)$  dont les coordonnées sont :

$$t_x = u_y \cdot v_z - u_z \cdot v_y,$$

$$t_y = u_z \cdot v_x - u_x \cdot v_z,$$

$$t_z = u_x \cdot v_y - u_y \cdot v_x.$$

Le vecteur  $\vec{t}$  est perpendiculaire aux vecteurs  $\vec{u}$  et  $\vec{v}$  et la base  $(\vec{u}, \vec{v}, \vec{t})$  est de sens direct.

### c. Dérivée temporelle

Pour une variable  $x$ , sa dérivée avec le temps  $t$  est notée  $\dot{x}$  :  $\dot{x} = \frac{\partial x}{\partial t}$

### d. Gradient

Le gradient d'un scalaire  $T$ , noté  $\vec{\nabla}T$ , est un vecteur, dont les coordonnées dans l'espace correspondent aux variations du paramètre  $T$  suivant chacune des directions  $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$  :

$$\vec{\nabla}T = \frac{\partial T}{\partial x} \vec{x} + \frac{\partial T}{\partial y} \vec{y} + \frac{\partial T}{\partial z} \vec{z}$$

# Chapitre I

## Présentation du matériau

### 1. INTRODUCTION

L'importance des matériaux disponibles est telle qu'elle a déjà influencé la naissance et le devenir des civilisations. Parce que le cuivre, sous forme de métal, était facilement accessible, les premiers outils en métaux donnèrent naissance à l'âge du cuivre puis à l'âge du bronze, matériau plus résistant. L'élaboration d'outils en fer demande des températures plus hautes et un travail plus complexe ; l'âge du fer a ensuite succédé à l'âge du bronze. Ceci a permis d'obtenir des outils moins fragiles et a constitué une nette amélioration. De même, la découverte des polymères, notamment à partir du pétrole, a révolutionné la vie quotidienne. Actuellement, les semi-conducteurs et les terres rares sont à l'honneur dans notre ère des téléphones portables.

Classiquement, on décompose les matériaux en quatre grandes familles. La première est celle des céramiques : ciment, faïences, verres, carbures, nitrures, ... Dans la seconde, on range tous les matériaux dont les molécules sont basées sur un enchaînement plus ou moins long d'atomes de carbone. On trouve ainsi les polymères synthétiques : nylon, polyéthylène, mais aussi les polymères naturels : soie, cellulose, laine, protéines, .... La troisième famille, celle qui fait l'objet de ce livre, regroupe les métaux. Enfin la dernière famille pourrait s'appeler la famille du « sur-mesure ». Dans ce cas, on construit le matériau en en assemblant plusieurs. On parle alors de matériau composite. Ceci permet d'adapter le composite au cahier des charges, en combinant les avantages de chacun des matériaux qui le constitue. Le béton, mélange de ciment et de gravier, le macadam, mélange de bitume et de gravier sont des exemples connus de tous. Le macadam allie l'élasticité et la souplesse du bitume à la résistance mécanique du gravier. Il offre ainsi un confort certain et une sécurité de conduite pour les passagers des voitures. Le béton armé permet de résister à des contraintes de compression (grâce au béton) ainsi qu'à des contraintes de tension, grâce à l'armature de métal.

#### Rappel sur les atomes

Un atome, noté  ${}^A_ZX$  est constitué d'un noyau, composé de  $Z$  protons et de  $(A-Z)$  neutrons autour duquel gravite un cortège électronique, contenant  $Z$  électrons. Le noyau très petit, comporte l'essentiel de la masse de l'atome. Parmi les électrons, on distingue les électrons de cœur, les plus proches du noyau. Ils sont fortement soumis à l'attraction électrostatique exercée par les protons du noyau et leur comportement est essentiellement dicté par celui-ci. Plus loin se trouvent les électrons de valence, moins liés au noyau, d'une part parce que la distance au noyau est plus grande et d'autre part parce que l'attraction du noyau est en partie masquée par les électrons de cœur. Ces électrons de valence sont alors très sensibles à l'environnement de l'atome. Ce sont eux qui assurent les liaisons chimiques.

Dans un atome la mécanique quantique nous enseigne que les électrons ne peuvent pas avoir n'importe quelle valeur d'énergie, ni n'importe quelle position. La position d'un électron est décrite par sa densité de probabilité de présence dans l'espace - carré de la fonction d'onde  $\Psi(x,y,z)$  -. Cette probabilité de présence ainsi que l'énergie  $E$  de l'électron, sont les solutions de l'équation de Schrödinger :

$$H(\Psi) = E \cdot \Psi \quad (1.1)$$

L'équation indique simplement que l'énergie totale de l'électron est la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle. Le problème est que l'électron n'est pas une petite bille de charge électrique  $e$  et de masse  $m_e$ , mais doit être aussi vu comme une onde électromagnétique stationnaire. Il est alors impossible de connaître à la fois de manière précise sa vitesse et sa position (c'est le principe d'incertitude d'Heisenberg). Chercher les solutions  $E$  et  $\Psi$  revient à trouver les valeurs propres  $E$  et les fonctions propres  $\Psi$  de l'hamiltonien  $H$ . Finalement il ressort de la résolution de cette équation, corroborée expérimentalement, que les électrons d'un atome isolé ne peuvent prendre que des valeurs discrètes en énergie et se trouvent sur des orbitales atomiques (probabilité de présence) précises, dépendant de 3 nombres quantiques :  $n$ ,  $l$  et  $m$ .

- Le nombre quantique principal  $n$ , est un nombre entier positif ( $n \geq 0$ ). Il est souvent désigné comme étant la couche électronique. Il décrit en première approximation l'éloignement entre le noyau atomique et le niveau électronique.

- Le nombre quantique orbital  $l$ , ou encore sous-couche électronique, est lui aussi un entier positif, dont la valeur est strictement inférieure à  $n$  ( $0 \leq l < n$ ). Il décrit plutôt la forme de l'orbitale électronique.

- Finalement le troisième nombre quantique est le nombre quantique magnétique  $m$ , entier relatif dont la valeur est comprise dans un intervalle dépendant du nombre quantique secondaire  $l$  :  $m$  est compris entre  $-l$  et  $+l$ .

- Outre ces trois nombres quantiques, un électron est totalement défini dans un atome quand on connaît son « spin »  $s$ , qui ne peut prendre que deux valeurs possibles.

Finalement, le principe d'exclusion de Pauli indique que les électrons d'un atome ne peuvent pas avoir les mêmes quatre nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m$  et  $s$ . Donc seuls deux électrons, de spin  $s$  différent, peuvent prendre place sur une orbitale donnée ( $n, l, m$ )

A partir de là, lorsqu'un atome est dans son état fondamental, c'est à dire son état le plus stable, quand l'atome n'est pas excité, les électrons remplissent les orbitales atomiques en commençant par les orbitales de plus faibles énergies. Ce remplissage est décrit par la règle de Hund.

Dans la classification périodique présentée dans la figure 1.1, il est bon de rappeler que les éléments d'une même colonne appartiennent à la même famille ; ils ont alors des comportements chimiques très voisins. En effet, ces atomes ont une configuration électronique de valence sensiblement identique, même si les électrons de valence ne se trouvent pas sur la même couche (nombre quantique  $n$  différent).

D'autre part, les rayons atomiques augmentent quand on descend dans une même colonne : l'atome de tantale (Ta) est plus grand que l'atome de vanadium (V). Par contre, sur une même ligne (soit grosso modo pour le remplissage d'une même couche quantique  $n$ ), le rayon atomique diminue de la gauche vers la droite. Ainsi l'atome d'azote (N) sera plus petit que l'atome de bore (B), bien que le nombre d'électrons de son cortège électronique soit plus grand.

## 2. LE METAL ET LES PROPRIETES METALLIQUES

*Où l'on explique que les propriétés d'un métal sont principalement liées aux électrons qui assurent la liaison métallique.*

*Où l'on montre les conséquences de la présence d'électrons peu localisés : les métaux sont conducteurs d'électricité. Les caractéristiques électriques et thermiques interagissent entre elles.*

*Où l'on décrit les autres propriétés : propriétés magnétiques, dilatation thermique.*

*Où l'on recense les différentes grandeurs mécaniques qui caractérisent le comportement d'un métal.*

### 2.1. Les différents métaux

Les métaux se distinguent des autres familles de matériaux par un panel de propriétés propres : ils sont intrinsèquement conducteurs d'électricité et bons conducteurs thermiques ; ce sont, contrairement aux céramiques, des matériaux plutôt ductiles, c'est à dire qu'ils peuvent se déformer fortement de manière permanente sans rompre. Ils supportent, contrairement à la plupart des polymères, des contraintes mécaniques et des températures élevées et ils sont, par rapport à ceux-ci, beaucoup moins sensibles aux conditions extérieures telles que : taux d'humidité, lumière, vieillissement.

Il existe un très grand nombre de métaux. On peut voir sur la figure 1.1 que la majorité des éléments chimiques existants sont des éléments métalliques. Ils se caractérisent en particulier par le fait qu'ils cèdent facilement un ou plusieurs électrons pour former des cations.

Un métal pourra être constitué d'un seul élément chimique. On parlera alors de métal pur. Ses propriétés sont directement liées aux propriétés de l'élément chimique. D'un point de vue mécanique, les métaux purs sont généralement peu intéressants ; en effet ce sont des matériaux relativement mous, qui ne supportent que des contraintes mécaniques assez faibles. Il est possible d'augmenter fortement cette résistance en combinant deux ou plusieurs éléments chimiques. On forme ainsi des alliages. Certains alliages techniques peuvent contenir plus de huit éléments chimiques différents. Outre ces éléments volontairement ajoutés au métal, peuvent être présents d'autres éléments, non souhaités, en général en très faible quantités, qualifiés d'impuretés. Les impuretés proviennent du minerai initial ou bien sont involontairement incorporées lors des opérations d'élaboration. Typiquement, ce sont des éléments tels que le soufre, l'arsenic, le phosphore, l'oxygène, l'azote ou bien un autre métal contenu dans le minerai de départ et dont la séparation d'avec le métal sélectionné est difficile.

Par exemple, le zirconium et le hafnium sont deux métaux présents dans le même minerai. De la même famille, ils ont des propriétés chimiques semblables et sont très difficiles à séparer. Le zirconium est utilisé comme gaine de combustible nucléaire parce qu'il est transparent vis-à-vis des neutrons, alors que le hafnium sert dans les barres de contrôle car il est opaque aux neutrons. Dans ces conditions, la présence de hafnium sera une impureté nuisible au comportement du zirconium et vice-versa.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac															

série des Lanthanides	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
série des Actinides	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

**Figure 1.1.** Classification périodique des éléments chimiques. Les éléments métalliques sont en gris clair, ceux en gris foncé sont des métalloïdes. Du fait de sa structure électronique très simple, l'hydrogène n'est pas vraiment un élément métallique. Les éléments en gris foncé ont un comportement complexe, partiellement métallique : de B, à At, comprenant la classe des semi-conducteurs.

## 2.2. La liaison métallique et ses propriétés

Les propriétés des métaux sont d'abord dues à la liaison particulière qui existe entre les atomes : la liaison métallique. Parce que dans un métal les atomes sont liés par la liaison métallique, celui-ci peut conduire l'électricité et se déformer.

Les liaisons les plus fortes qui permettent l'assemblage des atomes sont la liaison ionique, la liaison covalente et la liaison métallique.

La liaison ionique correspond au fait qu'un atome faiblement électronégatif cède un électron à son voisin plus fortement électronégatif. La liaison entre les deux atomes se réduit à une attraction électrostatique entre les deux ions. Cependant les deux ions ne peuvent pas se rapprocher complètement car alors les cortèges électroniques s'interpénétreraient. Le principe d'exclusion de Pauli entre en jeu à ce moment-là. Cela induit donc une valeur optimale de la distance entre ions. Cette liaison ionique est une liaison forte, non dirigée dans l'espace.

La liaison covalente correspond à la mise en commun des électrons de valence entre deux atomes.

D'après la théorie LCAO, en s'appuyant sur l'approximation de Born-Oppenheimer, lors de la formation de la molécule, les orbitales atomiques de valence de chacun des atomes se combinent pour donner naissance à autant d'orbitales moléculaires de valence, comme cela est présenté sur la figure 1.2.

Les orbitales atomiques de cœur, quant à elles, très proches du noyau, sont peu affectées par la présence des autres atomes et sont pratiquement inchangées lors de la formation de la molécule.

Les électrons assurant la liaison covalente se retrouvent sur des orbitales moléculaires liantes, c'est-à-dire avec une énergie plus basse que l'énergie des orbitales atomiques de valence initiales. Ces électrons sont localisés pratiquement entre les atomes, sur l'axe ou latéralement. La liaison est encore une liaison forte, mais cette fois-ci dirigée dans l'espace. Les électrons assurant la liaison sont bien localisés. Dans ces conditions, écarter les atomes les uns des autres conduit à briser la liaison chimique. Les solides covalents (typiquement les céramiques) sont des solides fragiles.

Il existe aussi toute une gradation, suivant la différence d'électronégativité des atomes, entre la liaison ionique et la liaison covalente. On appelle ces liaisons, des liaisons iono-covalentes. Les électrons qui assurent la liaison entre les deux atomes sont alors plus ou moins attirés par l'atome le plus électronégatif.

Dans le cas de la liaison métallique, la molécule est constituée par l'ensemble du morceau de métal. Les orbitales moléculaires de valence sont formées par la combinaison des orbitales atomiques de valence de l'ensemble des atomes du morceau de métal. Présentes en très grande quantité, elles sont alors très voisines en énergie et forment ce que l'on appelle une bande d'énergie. On appelle bande de valence la bande d'énergie contenant les électrons de valence et bande de conduction la première bande vide au-dessus de la bande de valence.

La bande de valence correspond à des électrons délocalisés : ils appartiennent en commun à l'ensemble des atomes du morceau de métal. Soit la bande de valence (BV) est partiellement vide, soit la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, ce qui signifie que les électrons n'ont besoin que de très peu d'énergie pour occuper un niveau supérieur, moins lié aux atomes, comme cela est schématisé sur la figure 1.3.

Ainsi les électrons de valence peuvent naviguer entre les atomes du morceau de métal. Tout se passe comme s'il y avait un réseau d'ions positifs baignant dans un nuage d'électrons. Appliquer un champ électrique suffit à leur fournir suffisamment d'énergie pour passer à un niveau d'énergie possible mais initialement vide et à les diriger dans une direction donnée : un métal peut conduire l'électricité. Ecarter les atomes les uns des autres n'a que peu d'influence (pourvu que le déplacement ne soit pas trop grand) sur la liaison métallique : un métal est malléable.

La liaison métallique est une liaison forte : quelques eV/atome. En conséquence, les métaux ont des températures de fusion élevées, de même qu'une résistance mécanique forte.

Comme pour les autres liaisons, il existe une distance optimale  $d_0$  entre deux atomes voisins d'un métal. Cette distance correspond au minimum d'énergie interne et résulte de deux mécanismes antagonistes : rapprocher les atomes permet de minimiser l'énergie de liaison entre atomes (fabrication de la bande de valence), mais trop les rapprocher demande beaucoup d'énergie à cause de l'interpénétration des nuages électroniques et du principe d'exclusion de Pauli. Finalement l'énergie du système  $E$  est décrite par une équation de la forme :

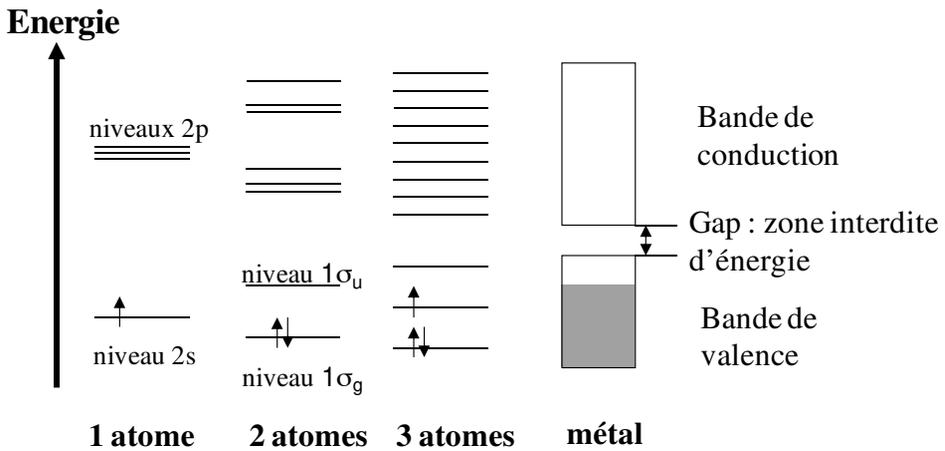
$$E = -\frac{A}{d^n} + \frac{B}{d^2} \quad (1.2)$$

avec  $d$  la distance entre 2 atomes et  $n$  un entier compris entre 7 et 10. L'évolution de  $E$  avec  $d$  est présentée sur la figure 1.4.  $A$  et  $B$  sont des constantes.

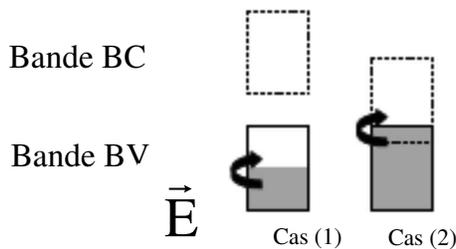
Le fait de chauffer un métal permet de fournir une énergie d'origine thermique  $E_{th}$  :

$$E_{th} = k.T \tag{1.3}$$

avec  $k$ , constante de Boltzmann.



**Figure 1.2.** D'après Y. Jean, F. Volatron . *Théorie des bandes. Exemple du lithium (Z=3) dans son état fondamental. Les orbitales atomiques se remplissent suivant la règle de Hund et le principe d'exclusion de Pauli (deux électrons sur une orbitale, chacun de spin différent, schématisés ici par des flèches). Dans le cas d'un atome, les électrons de cœur sont sur l'orbitale 1s (n=1, l=0, m=0). Les orbitales de valence sont 2s et 2p. L'orbitale atomique de valence 2s est remplie par 1 électron. Lorsque la molécule est constituée de deux atomes, on obtient en tout huit orbitales de valence. Il faut placer au total 2 électrons : ils se trouvent alors sur le niveau 1σ<sub>g</sub> qui est le niveau de valence le plus bas et correspondant à une orbitale moléculaire liante.*

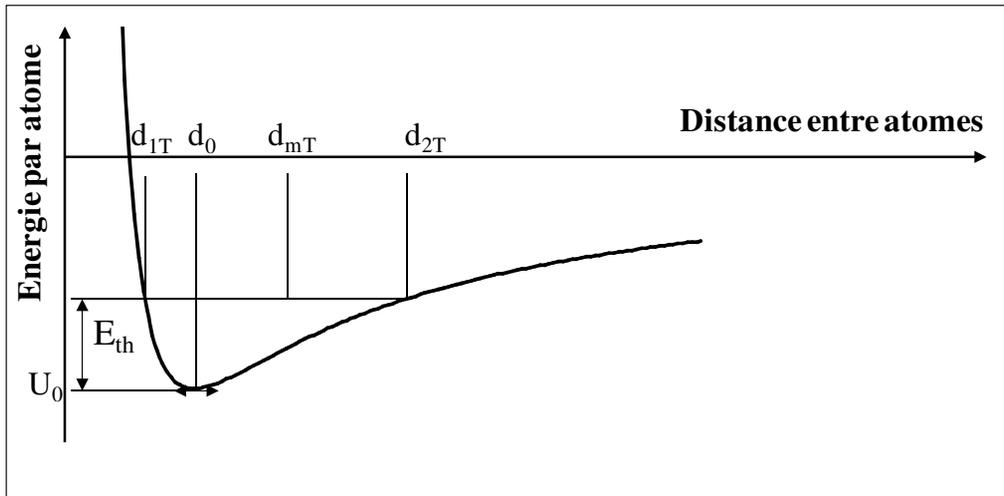


**Figure 1.3.** Effet d'un champ électrique  $\vec{E}$  sur les électrons de valence d'un métal, situés à l'état fondamental dans la bande de valence (BV). La bande de conduction (BC) est initialement vide.

Les atomes utilisent cette énergie pour vibrer entre deux positions d'équilibre. Si la température est suffisante, l'énergie apportée permet aux atomes de se séparer l'un de l'autre : le métal devient liquide. Ainsi à un équilibre très stable et très bas en énergie est associée une température de fusion élevée, comme le schématise la figure 1.5. La figure 1.4 permet également d'expliquer la dilatation du métal lors de son chauffage : du fait de l'asymétrie de la courbe, la distance moyenne entre atomes augmente avec la température. Cela correspond à une dilatation du métal sous l'effet de la température. Cette dilatation est décrite par le coefficient de dilatation  $\alpha$  :  $\alpha$  est le facteur de proportionnalité entre la variation relative de longueur  $\varepsilon$  et la variation de température  $\Delta T$ .

$$\varepsilon = \alpha \cdot \Delta T \quad (1.4)$$

Pour les métaux ayant des températures de fusion élevée, la température ambiante correspond à une basse température et se trouve donc sur la portion symétrique de la courbe de la figure 1.5. Au voisinage de la température ambiante, le coefficient de dilatation  $\alpha$  sera alors faible.



**Figure 1.4.** Evolution de l'énergie de liaison en fonction de la distance entre atomes. A  $T=0$  K, la distance la plus stable est  $d_0$ , correspondant au minimum d'énergie du système. Sous l'action de la température, une énergie supplémentaire  $E_{th}$  est fournie au matériau. Les distances possibles entre deux atomes sont  $d_{1T}$  et  $d_{2T}$ . Les atomes vibrent de telle sorte que leur distance évolue entre ces deux valeurs. En moyenne, la distance est  $d_{mT}$ .