

Royaume du
Maroc
Université
Mohammed V
Département de
Prothèse Adjointe



SCIENCE DES MATERIAUX

Semestre 1

Partie de Pr A. REGRAGUI

2022-2023



AVANT- PROPOS

L'étude des matériaux est par nature interdisciplinaire, les propriétés des matériaux étant gouvernées par des phénomènes physiques, chimiques, mécaniques... Elle se situe à la frontière entre les domaines plus fondamentaux de la physique du solide, de la mécanique des milieux continus, des mathématiques... et la démarche pragmatique utilisée en conception ou en évaluation des coûts.

La plupart des objets qui nous entourent ont été façonnés par l'homme. Celui-ci leur a donné une composition, une consistance, une forme, une couleur... propre à leur usage. On voit généralement bien l'objet... mais dès qu'une défaillance apparaît, se révèle rapidement le matériau, c'est-à-dire l'objet en tant que matière structurée, possédant telle ou telle propriété de solidité, d'aptitude à la déformation, de tenue à la corrosion, etc.

Ce polycopié sur la science des matériaux a pour objectifs de :

- rapprocher l'étudiant de l'univers des biomatériaux,
- simplifier la science des matériaux en tant que matière fondamentale adaptée au domaine dentaire.
- faire comprendre la relation entre la structure des biomatériaux et leurs propriétés ainsi que leur comportement.
- exposer les différentes solutions solides ainsi que les courbes de refroidissement de certains biomatériaux.

Il s'adresse aux étudiants de la 1ère année de médecine dentaire (semestre 1) ; il est le fruit de l'expérience de plusieurs années d'enseignement sur les matériaux au niveau du département de prothèse adjointe à la faculté de médecine dentaire de Rabat- Université Mohammed V.

Il peut être également utilisé par tout étudiant s'intéressant à la science des matériaux. Ainsi l'étudiant a plus que jamais pour obligation de connaître les propriétés de base des matériaux et leur potentiel. Il doit savoir comparer et évaluer avec précision les propriétés des matériaux. Après une introduction présentant les concepts de base, les chapitres retracent l'histoire d'un matériau en passant par son élaboration et la constitution de sa structure interne appelée « microstructure ».

L'évolution spectaculaire de la diversité et des performances des matériaux est due à une compréhension et à une maîtrise de plus en plus fines de leur structure, ainsi que des relations entre structure et propriétés d'emploi. La diversification des matériaux est également liée à une spécialisation de plus en plus grande, qui repousse toujours plus loin les limites de mise en oeuvre et d'utilisation finale de ces matériaux. Ce polycopié introduit les éléments de base

de la structure des matériaux, en partant de l'échelle atomique pour arriver à celle de l'objet « macroscopique ». Ces structures ne sont cependant presque jamais parfaites, et les défauts qui s'y trouvent régissent une grande partie des propriétés des matériaux, nous les examinerons en cours de route. Une courte synthèse des grandes familles de matériaux, avec leurs principales propriétés, sera ensuite présentée. Les objectifs du chapitre des diagrammes de phase sont de comprendre la construction des diagrammes de phase binaires et de retenir les différents types de diagrammes de phases possibles. A partir de ces connaissances, il devient possible d'expliquer l'intérêt des alliages et les variations de leurs propriétés mécaniques en fonction des variations de composition. Nous découvrons également les transformations solide-solide.

Quatre grands sujets sont en effet abordés dans ce polycopié :

- Une initiation aux biomatériaux.
- Une étude succincte de la structure cristalline des métaux et des alliages.
- Les imperfections des cristaux réels à l'état solide.
- Les diagrammes d'équilibre des alliages.

Enfin nous terminons ce polycopié par une bibliographie générale et nous espérons qu'il servira de référence pour les étudiants.

Nous souhaitons que cet ouvrage soit utile et servira de bonne référence, à toute personne, intéressée par l'étude de la cristallographie.

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS.....	02
-------------------	----

CHAPITRE 1

STRUCTURE DE LA MATIERE

Introduction.....	17
1. Atomes et liaisons chimiques.....	17
1. 1. Structure de l'atome.....	17
1. 2. Classification périodique des éléments	19
1. 3. Les liaisons chimiques.....	20
2. Structure de l'état solide.....	23
2. 1. Etats physiques des matériaux.....	23
2. 2. Description du cristal parfait.....	24
2. 3. Structure des principaux matériaux.....	30
2. 4. Cristaux réels – Défauts cristallins	36
3. Les polymères.....	42
3. 1. Généralités sur les polymères.....	42
3. 2. Polyadditions.....	43
3. 3. Polycondensations.....	44
3. 4. Propriétés et usage des polymères.....	45

CHAPITRE 2

LES SOLUTIONS SOLIDES: ALLIAGES MÉTALLIQUES

Introduction	47
1. Solutions solides d'insertion.....	49
2. Solutions solides de substitution.....	52
3. Diagrammes de phases.....	57
3. 1. Définitions	57
3.2. Solidification.....	58
3.2.1. Analyse thermique simple.....	58
3.2.2. Courbe de refroidissement.....	59

3.3.	Diagramme de phase avec miscibilité totale à l'état solide.....	59
3.3.1.	Miscibilité totale à un seul fuseau.....	60
3.3.2.	Miscibilité totale à deux fuseaux.....	63
3.4.	Diagramme de phase avec miscibilité partielle à l'état solide.....	64
3.4.1.	Transformation eutectique.....	64
3.4.2.	Transformation peritectique.....	66
3.4.3.	Transformation eutectoïde	68
3.4.4.	Transformation peritectoïde	68
3.4.5.	Miscibilité nulle à l'état solide.....	68
3.4.6.	Présence de phases intermédiaires et composés définis	70
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		75

CHAPITRE 1

STRUCTURE DE LA MATIERE

Objectifs du cours

- Connaître la structure du solide cristallin
- Savoir les défauts cristallins et leurs conséquences sur les propriétés du solide
- Connaître la structure et les mécanismes de formation des polymères.

Introduction

Sur le plan structural, la science des matériaux s'est développée au début du 20^e siècle après la mise en évidence de la diffraction des rayons X par la matière, révélant ainsi l'architecture atomique des édifices cristallins.

Les métaux ne furent plus les seuls matériaux étudiés, et des recherches furent entreprises sur les céramiques et les polymères synthétiques.

Les propriétés de tous les matériaux résultent à la fois de la nature des éléments, mais aussi de l'arrangement plus ou moins ordonné des atomes qui les constituent, des imperfections qu'on y rencontre et des liaisons interatomiques.

1. Atomes et liaisons chimiques

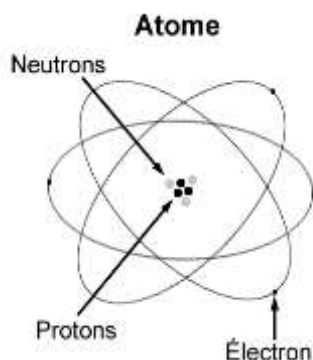
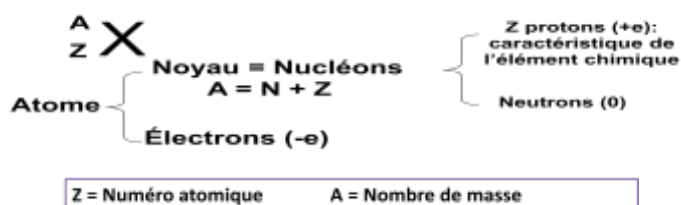
1.1. Structure de l'atome

Chaque atome est constitué :

- d'un noyau;
- d'électrons qui se déplacent dans l'espace autour du noyau. Ces électrons que l'on retrouve en nombre variable dans chaque atome sont tous identiques. Un électron a une masse très faible $0,91 \cdot 10^{-27}$ g ; il porte une charge électrique égale à $-1,6 \cdot 10^{-19}$ coulomb. C'est une particule élémentaire constitutive de la matière qui joue un rôle très important; dans les métaux elle est notamment responsable de la conduction de la chaleur et de l'électricité.

Si l'on pénètre, plus avant, au sein des noyaux on constate qu'ils sont tous formés à partir de deux « briques » (on dit particules) élémentaires, identiques dans tous les atomes :

- des protons dont la masse est de $1,67 \cdot 10^{-24}$ g (soit 1 840 fois celle des électrons) et qui porte une charge électrique égale à $+ 1,6 \cdot 10^{-19}$ coulomb (égale donc mais de signe opposé à celle de l'électron);
- des neutrons dont la masse est de $1,67 \cdot 10^{-24}$ g (soit la masse des protons et donc 1 840 fois celle des électrons) mais qui ne porte pas de charge électrique; ils sont dits électriquement neutres. Dans un atome stable, le nombre des électrons est égal au nombre des protons; les charges négatives équilibrent les charges positives; la charge électrique de l'atome est donc nulle. Ce nombre d'électrons ou de protons (ou numéro atomique Z) caractérise un élément; les atomes des différents éléments connus ne diffèrent que par ce nombre.



Représentation planétaire d'un atome (8)

Tableau 1 – Masse et charge des constituants de l'atome

particule	découverte	masse	charge
Électron	Thomson (1897)	$9,110 \cdot 10^{-31}$ kg	$-1,602 \cdot 10^{-19}$ C
Proton	Rutherford (1910)	$1,673 \cdot 10^{-27}$ kg	$+1,602 \cdot 10^{-19}$ C
Neutron	Chadwick (1932)	$1,675 \cdot 10^{-27}$ kg	0

1.2. Classification périodique des éléments

La classification périodique des éléments de Mendeleïev (première parution en 1869) est rappelée sur la Figure 1. Les éléments présents sur une même colonne ont la même structure électronique externe, tandis que la progression de gauche à droite, sur une même rangée, traduit le remplissage progressif des couches électroniques. Certains éléments, dits « de transition », ont une couche externe remplie avant que l'une des couches internes (de type *d*) le soit complètement. Ce sont les éléments des colonnes IIIA à IIB (ou 3 à 12), ainsi que les lanthanides et les actinides (terres rares : remplissage d'une couche *f*). Les trois quarts des éléments sont des métaux. La première colonne contient les métaux alcalins (sauf H), la deuxième les métaux alcalino-terreux, l'avant-dernière les halogènes et la dernière les gaz nobles (ou gaz rares). Les éléments non métalliques sont les métalloïdes (B, Si, As, Te, Ge, Sb, Po), les halogènes, les gaz rares ainsi que H, C, N, O, P, S et Se.

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS																															
IA	IIA																IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA									
1 H 1.008	3 Li 6.939	4 Be 9.012	11 Na 22.99	12 Mg 24.31	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.71	29 Cu 63.54	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.6	33 As 74.9	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.8	53 I 126.9	54 Xe 131.3	85 At 210	86 Rn 222					
87 Fr 223	88 Ra 226	89 Ac**	90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np 237	94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 254	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lw 262	104 Uu	105 Uub	106 Uuq	107 Uuh	108 Uuo	109 Uuq	110 Uuh	111 Uuo	112 Uuq	113 Uuh	114 Uuo	115 Uuh	116 Uuo	117 Uuh	118 Uuo

Numéro atomique

Masse atomique

Densité

Température Fusion °C

Structure cristalline

Polymorphisme

Symbole

Orbitation

nombre

CS : Cubique simple

CC : Cubique centré

CFC : Cubique faces centrées

DC : Cubique diamant

HC : Hexagonal compact

O : Orthorhombique

Rh : Rhomboédrique

T : Tetragonal

M : Monoclinique

Classification périodique des éléments avec quelques-unes de leurs propriétés physiques (8)

De la gauche vers la droite de la classification, le remplissage des couches atomiques a pour conséquences :

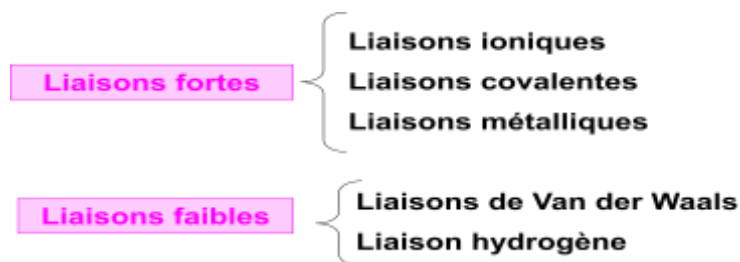
- Augmentation : énergie d'ionisation, électronégativité, affinité électronique, activité chimique (non métalliques), rayon atomique (hors éléments de transition), rayon ionique des cations
- Diminution : nature métallique, taille atomique, activité chimique (métaux)

En allant du haut vers le bas dans une même colonne, les électrons de la couche externe sont « masqués » vis-à-vis du noyau par les électrons des couches inférieures, avec pour conséquences :

- Augmentation : énergie d'ionisation, électronégativité, affinité électronique
- Diminution : nature métallique, rayon atomique.

1.3. Les liaisons chimiques

Les liaisons entre atomes assurent la cohésion du matériau et en particulier sa déformabilité, sa conductivité (thermique, électrique...), ses propriétés magnétiques, sa fragilité, sa densité... On distingue ci-dessous les liaisons selon la nature de l'interaction concernée.

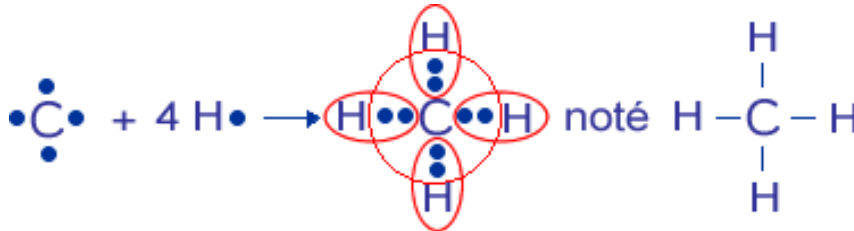


- **Liaisons ioniques (métal / non métal)**

Attraction électrostatique entre deux ions d'électronégativités très différentes (par exemple, entre un halogène et un alcalin : cas classique de NaCl) après transfert d'un électron de valence. La densité électronique s'annule entre les deux ions qui sont donc nettement séparés. La liaison ionique est forte et non dirigée. L'empilement des atomes est régi par une compacité maximale et l'obtention de la neutralité électrique dans un volume le plus faible possible. Parmi les solides ioniques on trouve les halogénures d'alcalins mais aussi, entre autres, des oxydes comme l'alumine Al_2O_3 , la magnésie MgO et la zirconne ZrO_2 .

- **Liaisons covalentes (non métal / non métal)**

Mise en commun d'un doublet d'électrons entre deux atomes d'électronégativités comparables et éloignés des gaz rares (Si, Ge, C, Fe...). Elle résulte de la formation d'orbitales communes, la densité électronique ne s'annulant pas entre les deux atomes.



Exemple: H₂, N₂, CH₄

L'atome H est constituée d'un proton et d'un électron en mouvement. Quand on rapproche 2 atomes H des interactions électrostatiques apparaissent entre les 2.

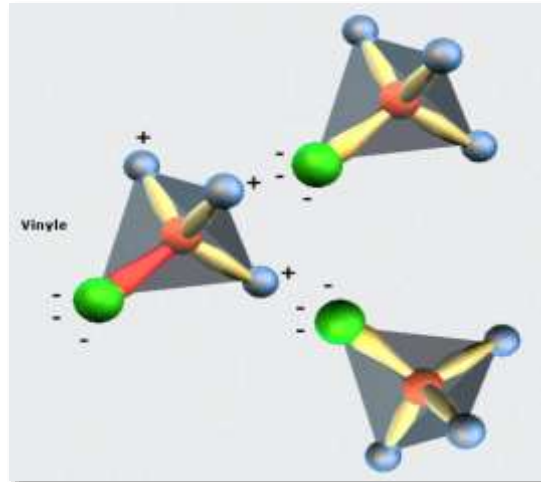
- **Liaisons métalliques (métal / métal)**

Les éléments métalliques s'ionisant facilement (1 à 3 électrons sur la couche externe, faiblement liés au noyau), la mise en commun d'un ou de plusieurs électrons dans un nuage « délocalisé », forme la liaison métallique. Les métaux sont donc un assemblage d'ions positifs dans un « gaz d'électrons » qui assure leurs conductivités électrique et thermique élevées, ainsi que l'éclat métallique (interactions entre électrons et photons) et les propriétés mécaniques (plasticité). La liaison métallique « pure » ne se rencontre que pour les métaux normaux (alcalins, alcalino-terreux, Al...) où elle est assez faible.

- **Liaisons de Van der Waals**

C'est une liaison faible, qui est due à l'attraction électrostatique entre doublets électrons-noyau des molécules. On la trouve dans les polymères organiques, la cristallisation des gaz rares à très basse température, entre les feuillets silicatés des argiles et entre les feuillets de graphite.

Exemple: Forces entre macromolécules dans un polymère, vinyle CH₃Cl.



Vinyle CH₃Cl (8)

- **Liaison Hydrogène**

Elle vient d'une résonance entre deux positions d'un proton entre deux anions voisins fortement électronégatifs (O²⁻, F⁻), elle a donc un caractère ionique marqué. On la retrouve dans l'eau, la glace, les sels hydratés, les polymères organiques (acides...) et inorganiques (notamment les liants hydrauliques tels que les ciments).

Exemple: H₂O (La liaison H explique la structure tétraédrique de la glace).

Une synthèse des principales caractéristiques des liaisons est rappelée dans le Tableau 2. La « taille » d'un atome ou d'un ion dépend du type de liaison concerné, à travers les positions relatives les plus probables de deux particules voisines (minimum d'énergie).

- **Principales caractéristiques des liaisons**

- Liaisons métalliques: **métaux et alliages** → bons conducteurs, malléables, sensibles à la corrosion, ductiles: Fe, Co, Au, Al.
- Liaisons covalentes: **polymères** → légers, isolants, durs, rigides, fragiles: C diamant, SiO₂.
- Liaisons ioniques: **céramiques** → bonne résistance mécanique et thermique (matériau de choix pour les applications à haute température), fragiles: NaCl, CuSO₄.

Tableau 2 – Principales caractéristiques des liaisons

TABLEAU 1 : PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES LIAISONS					
Type de liaison	covalente	ionique	métallique	hydrogène	Van der Waals
enthalpie d'atomisation- (kJ/mol)	Si : 450 C (diamant) : 717	LiF : 849 NaCl : 640 MgO : 1000 CaF ₂ : 1548	Na : 108 Al : 330 Fe : 414 W : 849	(sublimation à T _p) H ₂ O : 51 NH ₃ : 35	(sublimation à T _p) : Ar 7,5 O ₂ 7,5 CO ₂ 25 CH ₄ : 18
liaison dirigée ?	oui	non	non	non	non
conductivité électrique	faible si matériaux purs, augmente si dopage	basse à basse T (électronique) élevée à haute T (ionique)	élevée		basse (isolants)
densité, compacité	faible		élevée		compacité élevée
propriétés mécaniques	dureté, fragilité	dureté, fragilité	déformabilité, plasticité	faible résistance	faible résistance, forte compressibilité
T _f	élevée	élevée	faible à élevée	faible	très faible

T : température ; T_p : température de fusion du matériau

2. Structure de l'état solide

2.1. États physiques des matériaux

1.1.1. États solides, liquides, gazeux

Toute substance peut exister sous ces 3 états physiques. L'état du système dépend des valeurs respectives de l'énergie de cohésion et de l'énergie thermique.

- A basse température, la matière a tendance à s'organiser, c'est l'état solide cristallisé.
- A température élevée, les états ordonnés ne sont plus possibles. L'état le plus désordonné est celui du gaz parfait (interactions nulles entre particules).
- L'état liquide est un intermédiaire entre les deux.

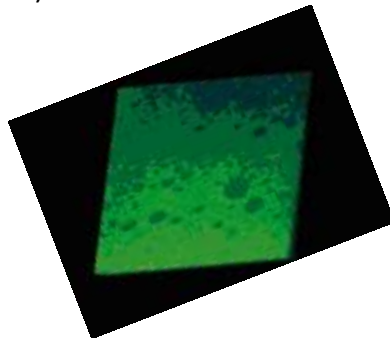
1.1.2. Etat cristallisé, état amorphe

- **Solide cristallin** = empilement d'atomes qui se répètent périodiquement dans l'espace.

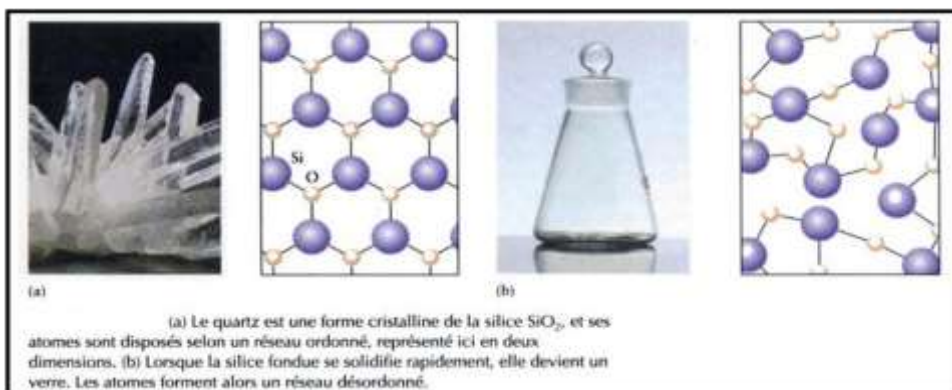


Solide cristallin (9)

- **Solide amorphe** = apparaît comme un liquide figé. Sa Structure atomique est désordonnée comme un liquide mais garde sa forme comme un solide (le verre, le caoutchouc, le beurre...).



Solide amorphe (1)

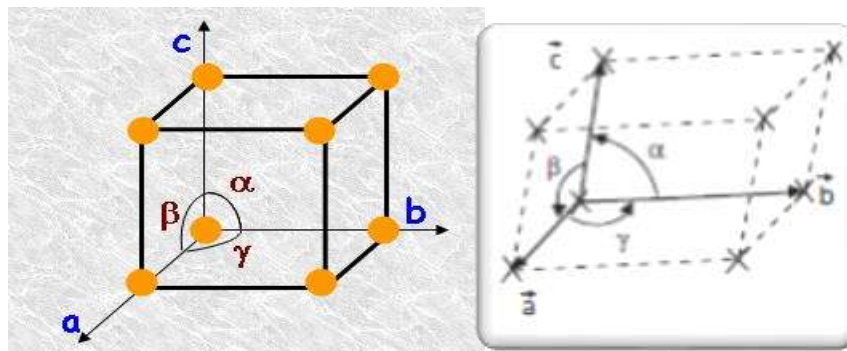


Structure cristalline du quartz et du verre (9)

2.2. Description du cristal parfait

Un monocristal géométriquement parfait est un ensemble d'ions régulièrement répartis dans l'espace. Pour décrire cet arrangement, on définit un réseau cristallin par un ensemble de noeuds obtenus à partir d'une maille élémentaire qui fixe la périodicité tridimensionnelle de répétition d'un motif élémentaire.

C'est un ensemble de grains ayant la forme de polyèdre. La maille élémentaire est définie par trois vecteurs a , b , c .



Forme de polyèdre

- **nœuds**: points géométriques, régulièrement disposés, correspondant aux positions des particules. Le réseau entier peut être engendré par des translations d'un petit nombre de nœuds.

Ce sont des *points immatériels, à ne pas confondre avec le motif* associé.

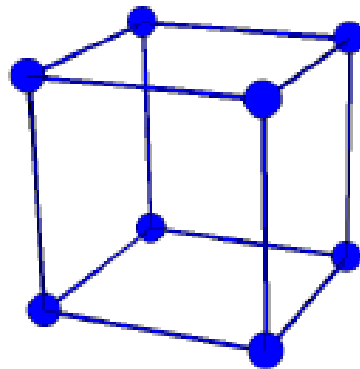
- **motif**: atome ou groupe d'atomes
- **réseau**: ensemble infini de nœuds.
- **maille élémentaire**: volume le + petit qui permet d'engendrer le cristal par des translations. C'est le polyèdre construit sur les vecteurs a, b, c.

Description des mailles :

- **Maille simple**: les nœuds sont uniquement les sommets du polyèdre.

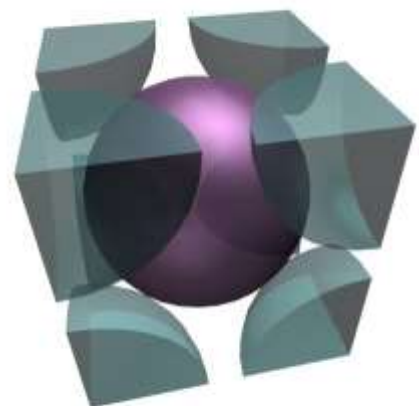
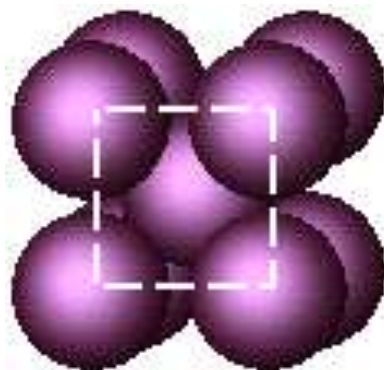
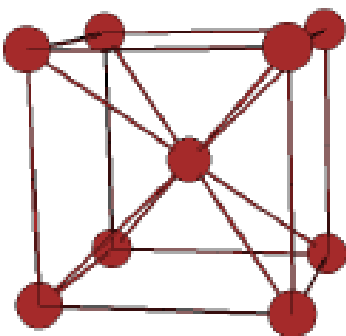
Dans ce cas, le motif se réduit à **1 atome / maille**.

Nœud= 1/8 atome



- **Maille cubique centrée**:

Dans ce cas le motif est composé de **2 atomes / maille**, l'atome origine et l'atome situé au centre.

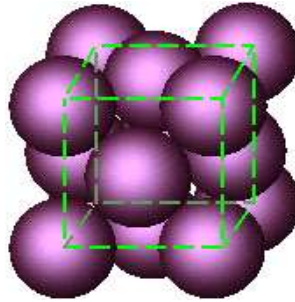
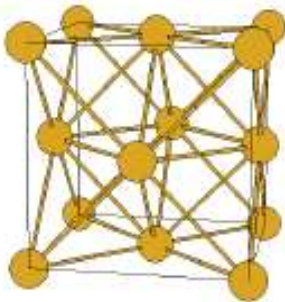


Maille cubique centrée (8)

La maille est un cube ; les centres des ions se trouvent non seulement aux sommets, mais aussi au centre de chaque cube élémentaire. Par cube, on compte 2 atomes, chaque ion central comptant pour 1 atome, et chaque ion du sommet pour $1/8$ d'atomes puisqu'il est commun à 8 cubes.

Exemples de métaux qui cristallisent dans le système cubique centré (CC) : $Fe\alpha$, chrome, tungstène, molybdène, vanadium. Ce sont des métaux particulièrement résistants.

- **Maille cubique à faces centrées:** leur motif comporte 4 atomes /maille, l'atome origine et 3 atomes centres de faces.



Maille cubique à faces centrées (8)

La structure CFC est définie par un motif élémentaire de 4 ions (l'un à l'origine, les 3 autres au centre des faces du cube). La maille élémentaire comprend 4 ions par maille (6 sur les faces appartenant chacun à 2 mailles + 8 aux sommets appartenant chacun à 8 mailles).

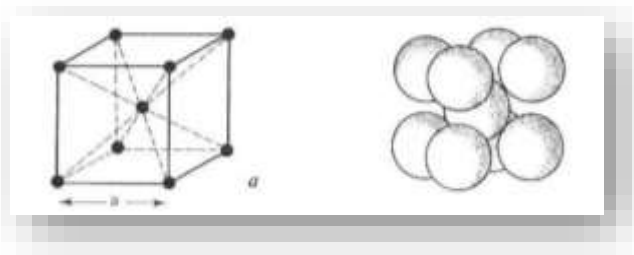
Exemples de métaux qui cristallisent dans le système cristallin cfc : Fer γ , aluminium, nickel, cuivre, argent, or, plomb. La particularité de ces métaux c'est qu'ils sont ductiles et malléables.

2.4. Structure cristalline des principaux matériaux

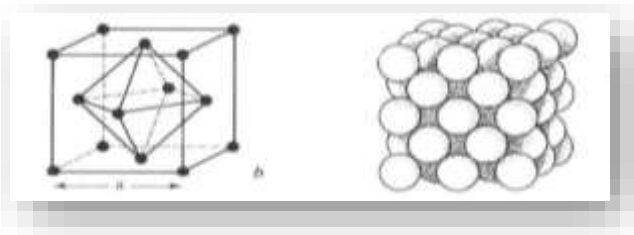
Les structures cristallines les plus fréquentes présentées par les métaux purs à l'état solide appartiennent aux systèmes cubique et hexagonal. Trois structures principales y sont représentées : la structure cubique centrée (cc), la structure cubique à faces centrées (cfc), la structure hexagonale compacte (HC).

- **Les métaux:** liaison métallique (forte et non orientée). Arrangement le plus compact possible.
- **Les composés ioniques:** liaison forte et non orientée → structure compacte compatible avec la taille des ions.
- **Les composés à liaisons covalentes et iono-covalentes:** liaisons covalentes prédominantes → structure déterminée par géométrie des orbitales.

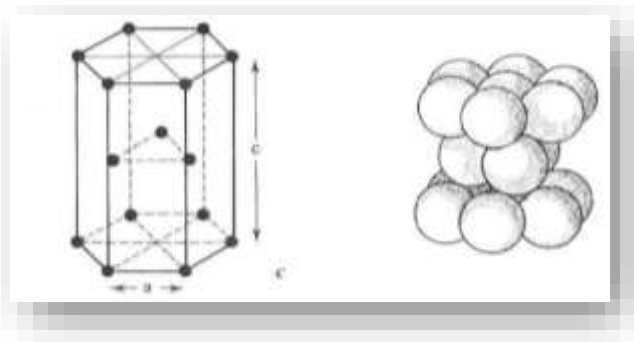
2.4.1. Les métaux



Cubique centré (Cr, W, Fe α)



Cubique à face centrée (Cu, Au, Al, Ni, Ag, Pt)



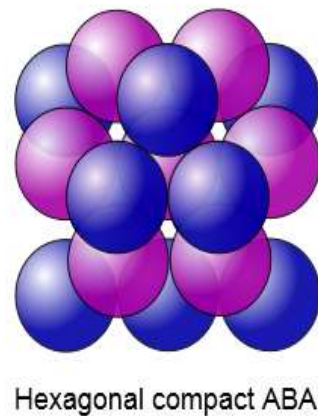
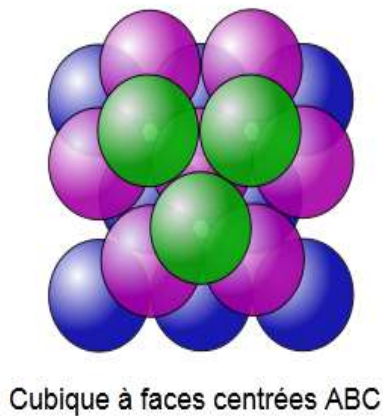
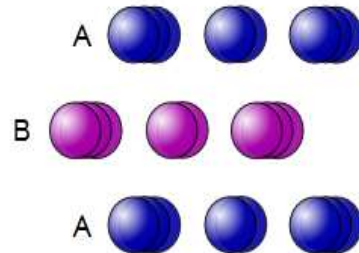
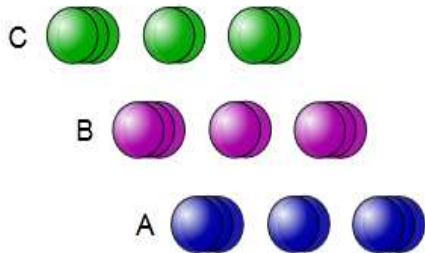
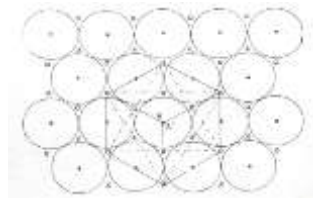
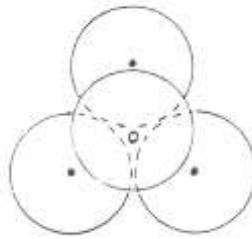
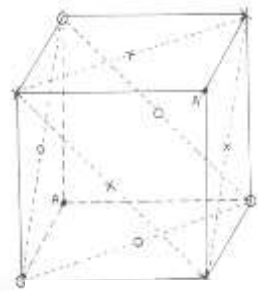
Hexagonal compact (Mg, Zn, Ca, Co, Cd)

On assiste à un empilement compact dans le modèle de sphères dures:

Plan A (.) : centres des sphères 1ère couche;

Plan B (o) : couche identique mais décalée (sphères de B dans les vides entre les sphères de A);

Plan C (x): Qd on alterne A et B, certains vides ne sont pas utilisés.



Empilement compact des sphères dures (9)

Calcul de la compacité

En cristallographie, on fait l'hypothèse que les constituants du cristal (ions, atomes, molécules...) se comportent comme des « sphères dures rigides et indéformables ». La question qui se pose est : quel est le meilleur moyen d'empiler de telles sphères ? En d'autres termes, comment les disposer de sorte à en placer un maximum, dans un espace minimum ?

- **Structure cfc:**

La compacité a pour expression (on note r le rayon de l'atome considéré, et V le volume de la maille) :

$$\text{Compacité} = \frac{\text{Volume des atomes}}{\text{Volume de la maille}}$$

On calcule la densité d'empilement de la structure cubique à faces centrées (cfc). L'empilement cubique à faces centrées (cfc) est caractérisé par les noeuds de son réseau qui sont situés :

- aux 8 sommets d'un cube ;
- au centre des faces de ce cube.

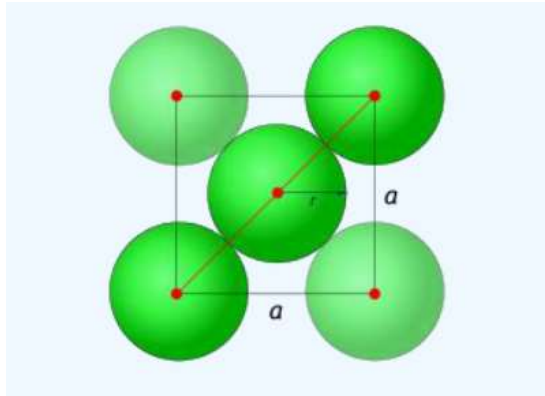
La maille possède 14 noeuds, mais certains de ces noeuds sont partagés avec les mailles voisines : les huit sommets sont partagés chacun avec huit mailles, les 6 noeuds au centre des faces sont partagés entre deux mailles. Le nombre de noeuds propres à la maille est donc :

$$n = 8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 1 + 3 = 4$$

Plus concrètement, cela veut dire que 4 atomes (du point de vu volumique) appartiennent en propre à la maille (si on ne considère que ce qu'il y a à l'intérieur du cube formé par la maille, nous avons 4 atomes).

Notons r le rayon des atomes constituant le cristal étudié. On peut alors chercher la paramètre de maille a , c'est-à-dire le côté du cube en fonction de r , pour ce là nous traçons le plan (111) (le plan le plus dense) (Figure 14). En effet, puisque les sphères ne s'interpénètrent pas, sur une face, trois atomes sont mitoyens : sur une diagonale, on a :

- la moitié de l'atome du sommet ;
- l'atome au centre ;
- la moitié de l'atome à l'autre sommet.



La diagonale de la face (111) (la face la plus dense dans la structure cfc). (9)

Ainsi, la diagonale de la face est de longueur : $r + 2r + r = 4r$. D'un autre côté, elle est de longueur $a\sqrt{2}$ comme diagonale d'un carré de côté a . Par conséquent: $a\sqrt{2}=4r$

Calculons maintenant la compacité de ce cristal :

- Volume de la maille : $V_{\text{maille}} = a^3 = 16\sqrt{2} r^3$;
- Volume occupé par les atomes : $V_{\text{atomes}} = 4 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$, 4 étant le nombre d'atomes appartenant en propre à la maille et $\frac{4}{3}\pi r^3$ étant le volume de la sphère de rayon r , autrement dit le volume d'un atome.

La compacité (densité d'empilement) est :

$\tau = (V_{\text{atomes}}/V_{\text{maille}}) = 0,74$ c'est-à-dire la maille est remplie à 74%.

- **Structure cc:**

Dans le cas d'un réseau cubique centré, par exemple, les sphères sont situées sur un seul des sommets du cube plus un au centre. On a donc huit fois un huitième de sphère (étant donné qu'un sommet est partagé entre huit cubes) plus une sphère complète. Le volume total des sphères est donc égal au volume de deux sphères, soit $V_{\text{atomes}} = 2 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$, où r est le rayon de la sphère (donc le rayon atomique).

Le volume de la maille est donné par $V_{\text{maille}} = a^3$, où a est l'arrête du cube.

Les sphères sont en contact selon la grande diagonale du cube (les atomes aux coins ne se touchent pas) (Figure 15) ; cette grande diagonale vaut $a\sqrt{3}$, et équivaut à quatre fois le rayon ($4r$) des sphères (une fois le rayon pour la sphère d'un des coins, deux fois le rayon pour la sphère centrale et un dernier rayon pour la sphère du coin opposé) : $4r = a\sqrt{3}$. On en déduit donc que: $a = \frac{4}{\sqrt{3}}r$.

Volume occupé par les atomes : $V_{\text{atomes}} = 2.4 / 3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot Z$ étant le nombre d'atomes appartenant en propre à la maille (du point de vue volumique) (Figure 15) et $4/3 \cdot \pi \cdot r^3$ étant le volume de la sphère de rayon r , autrement dit le volume d'un atome.

La compacité (densité d'empilement) est :

$\tau = (V_{\text{atomes}}/V_{\text{maille}}) = 0,68$ c'est-à-dire la maille est remplie à 68%.

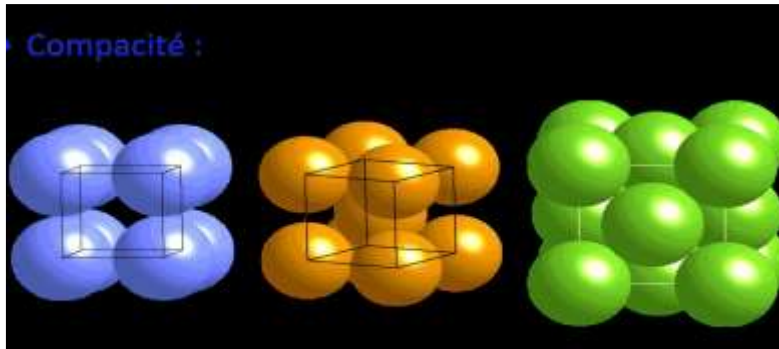
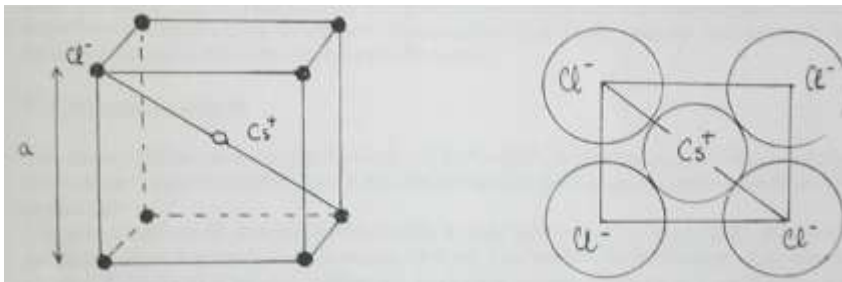
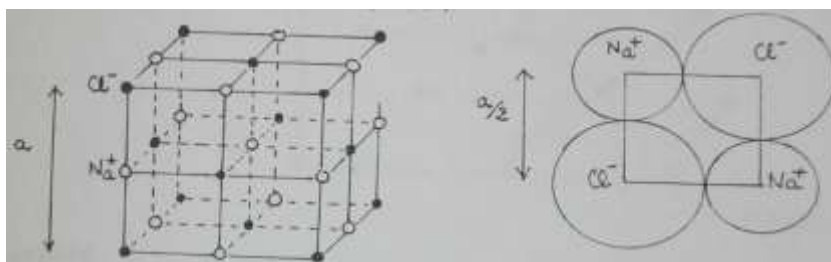


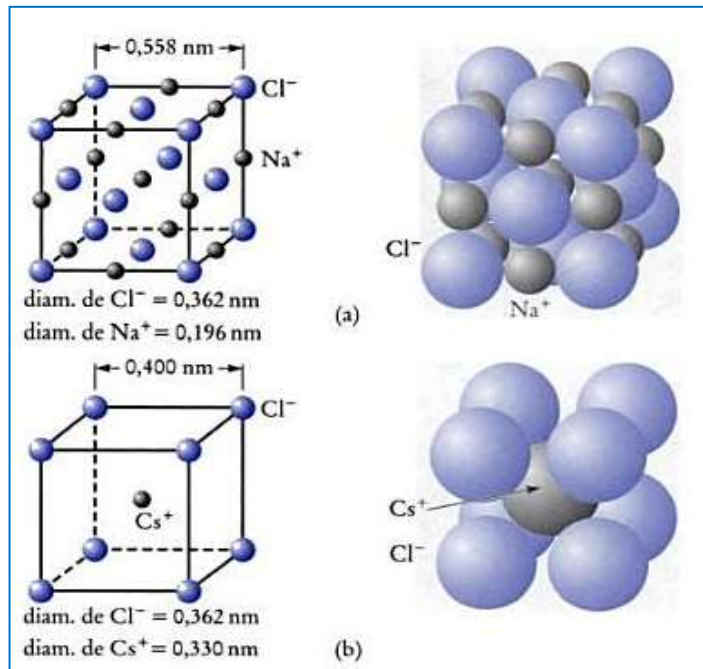
Illustration de la compacité (densité d'empilement τ) pour les trois structures du système cubique (9)

- Chlorure de césium (Cs Cl)

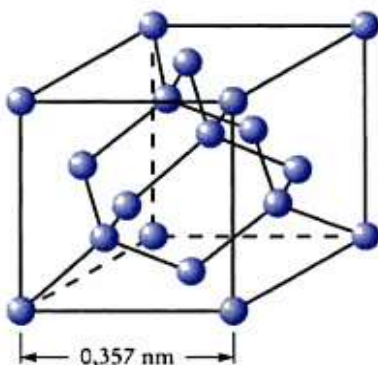


- Chlorure de sodium (NaCl)

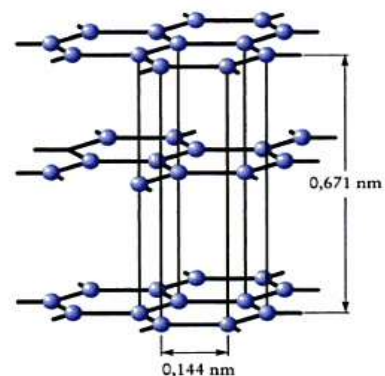




2.3.3. Les composés à liaison covalente et iono-covalente



Réseau tridimensionnel: Diamant



Composés organiques: Graphite

Il faut souligner que le système cristallin exerce une très grande influence sur les propriétés physiques du métal. En particulier, on observe que les possibilités de déformation plastique sont beaucoup plus restreintes pour les réseaux hexagonaux que pour les réseaux cubiques à faces centrées. Les métaux qui cristallisent suivant le système hexagonal (par exemple le Mg) sont plus difficiles à étirer sous forme de fil que les métaux cubiques comme le cuivre et l'aluminium.

2.4. Cristaux réels - Défauts cristallins

Les métaux utilisés dans l'industrie ne sont pas constitués de cristaux parfaits (dans lesquels tous les noeuds seraient bien à leur place), ils ne sont généralement pas purs et souvent, même, ils sont utilisés sous forme d'alliage c'est-à-dire qu'ils contiennent des atomes étrangers ajoutés volontairement.

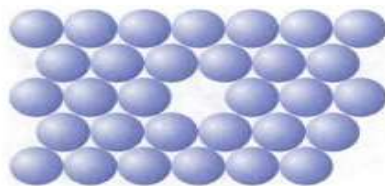
Cette situation va engendrer la présence dans le métal de base d'un certain nombre d'anomalies que l'on peut répertorier sous le titre de défauts cristallins. On peut les classer en:

- Défauts ponctuels: affectent l'entourage immédiat d'un nœud;
- Défauts linéaires: résultent de perturbations au voisinage d'une ligne;
- Défauts plans: défauts bidimensionnels survenant dans un plan.

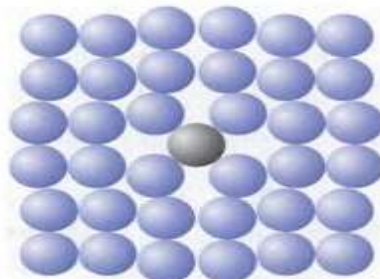
2.4.1. Défauts ponctuels: (sans dimensions)

- **Lacune** = absence d'un atome à un site normal du réseau. Permet le déplacement d'atomes dans le cristal.

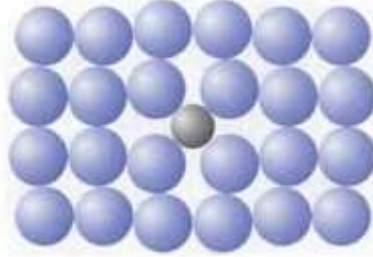
Il manque un atome à l'emplacement d'un noeud du réseau. Lors de la formation du cristal un atome n'a pas occupé un des sites du réseau qui reste alors vacant; ceci crée une « lacune ». La présence d'une telle lacune provoque des distorsions du réseau dans son voisinage; les atomes proches se déplacent vers le vide ainsi créé pour rétablir un équilibre des forces de liaison.



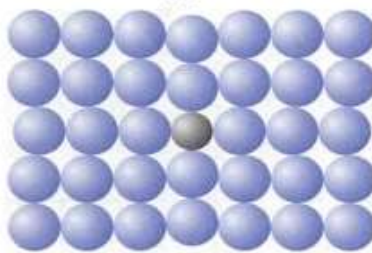
- **Atome auto-interstitiel** = atome constitutif du cristal placé en insertion dans le réseau.



- **Atome interstitiel** = atome étranger placé en insertion (atomes de petite taille).



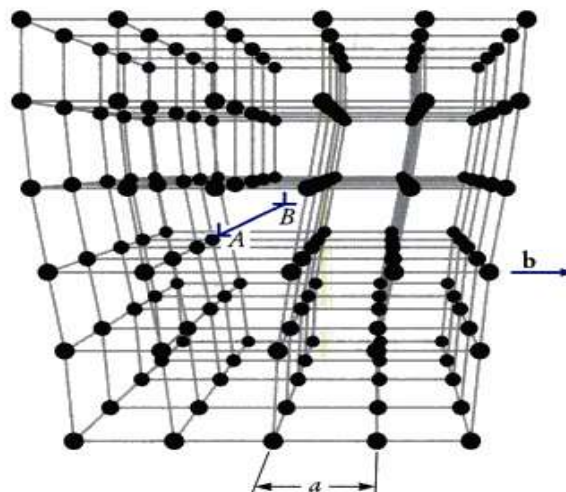
- **Atome en substitution** = atome étranger qui remplace un atome normal du réseau.



2.4.2. Défauts linéaires: (à une dimension)

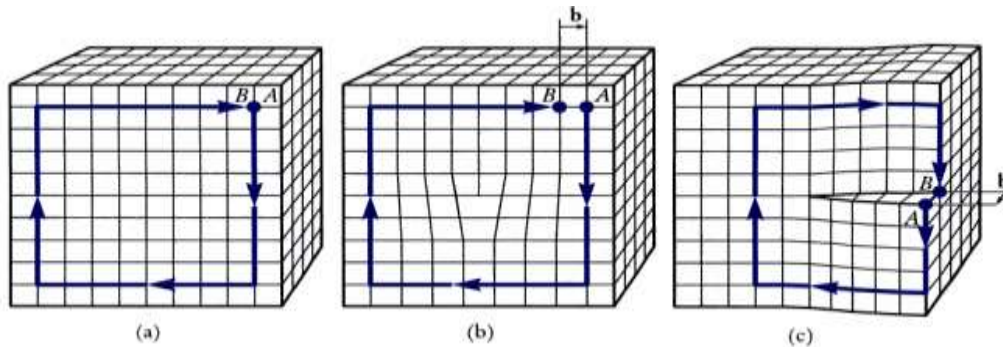
Dislocations: 2 formes limites, la dislocation-vis et la dislocation-coin.

- **Dislocation-coin**: cristal ayant subi une compression dans le sens du vecteur $b \rightarrow$
Apparition d'une marche d'escalier. Le déplacement est perpendiculaire à la ligne de dislocation.

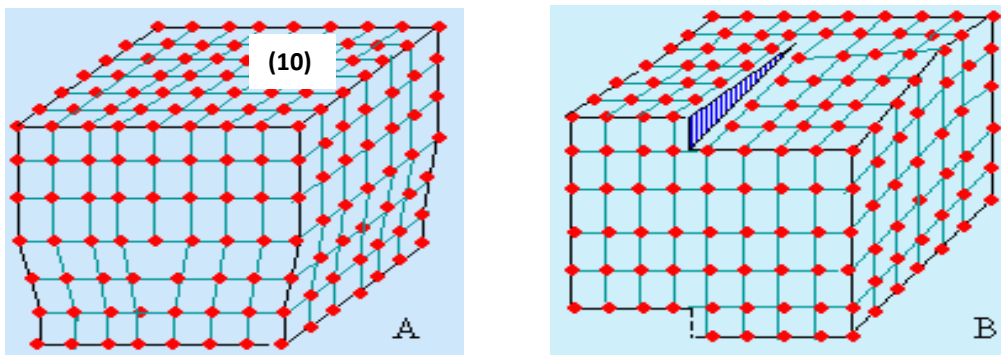


- **Dislocation-vis**: cristal dont la déformation s'est faite // à LD par torsion hélicoïdale. Le déplacement de la partie supérieure du cristal fait apparaître une petite marche. Le vecteur de Burgers est // à LD. Dans un cristal, les dislocations sont

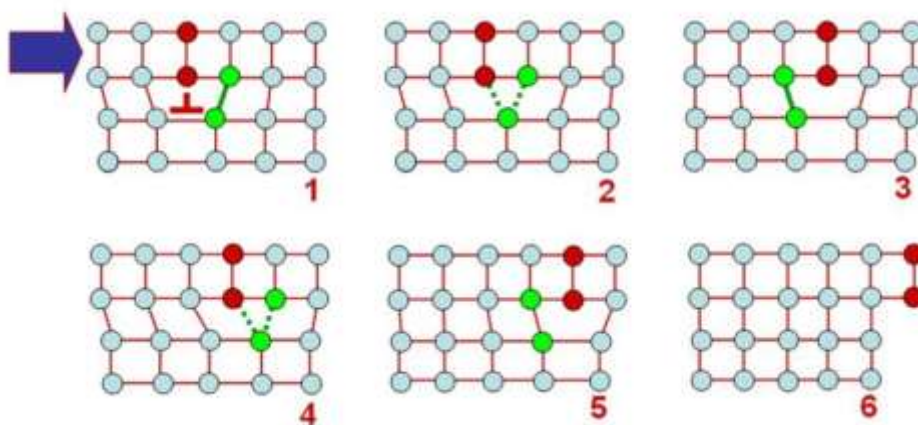
généralement mixtes: composante vis + composante coin. En l'absence de dislocations, il serait difficile d'obtenir la déformation plastique d'un métal.



Détermination du vecteur de Burgers : a) dans un cristal parfait, le circuit se referme ; b) autour d'une dislocation-coin, le même circuit aboutit au point B, et le défaut de fermeture BA est le vecteur de Burgers, perpendiculaire à la ligne de dislocation ; c) le défaut de fermeture BA autour d'une dislocation-vis est parallèle à la ligne de dislocation.



Le déplacement des dislocations produit la déformation plastique. La figure ci-dessous montre comment les atomes se réordonnent au passage de la dislocation, et pourquoi la partie inférieure du cristal se déplace d'une distance b (appelée vecteur de Burgers) par rapport à la partie supérieure lorsqu'une dislocation traverse le cristal de part en part.



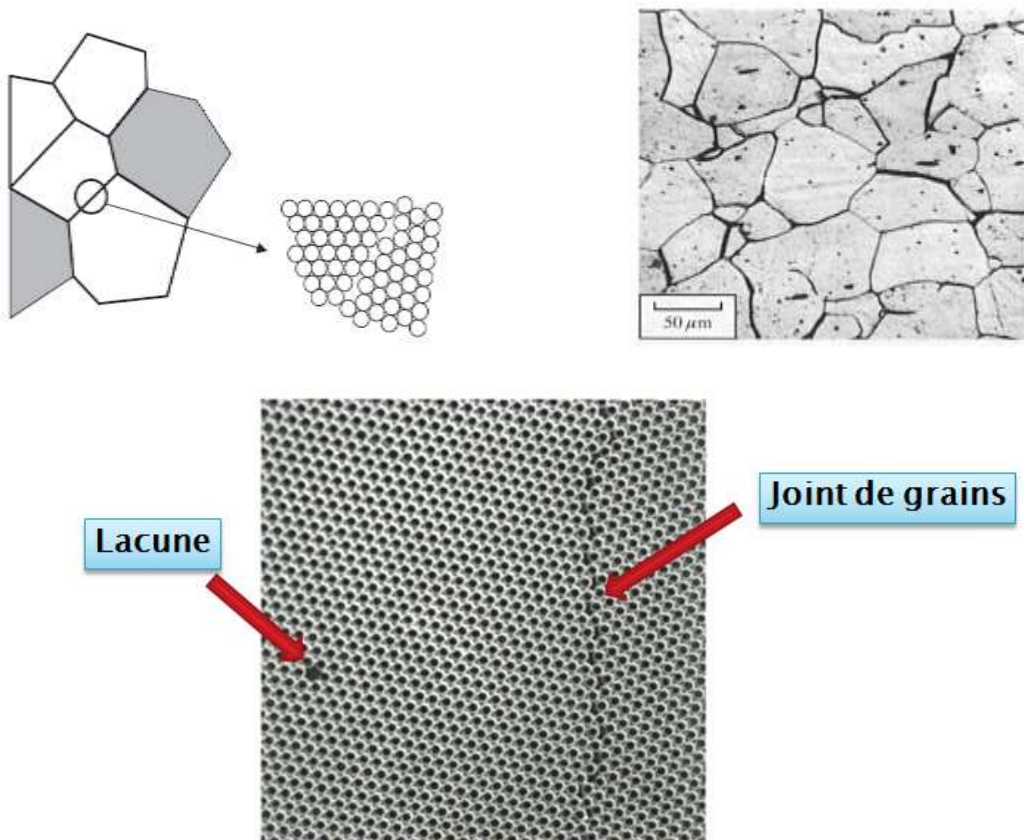
Déplacement d'une dislocation dans un cristal. Le schéma montre comment les liaisons atomiques du coeur de la dislocation se brisent et se referment pour permettre le mouvement de la dislocation. (10)

2.4.3. Défauts plans: (à 2 dimensions)

- Joints de grain:

Ce sont les zones de grand désordre (ayant une épaisseur de l'ordre de quelques distances interatomiques) séparant les cristaux dans un même solide polycristallin. Les matériaux cristallins utilisés couramment, sont généralement polycristallins.

Ils ne sont pas formés d'un seul grain (monocristal) mais d'un ensemble de grains de taille plus ou moins grande (de 1 μm à plusieurs centimètres selon le mode d'élaboration et les traitements subis par le matériau). Ces grains sont juxtaposés et les régions où les différents grains sont en contact sont appelés les joints de grains. Ces régions sont des zones de transition caractérisées par des structures plus ou moins perturbées qui permettent l'accommodation géométrique et cristallographique des grains constitutifs du polycristal. De manière générale, les joints de grains sont à la fois des sources et des pièges pour les défauts ponctuels et les dislocations.



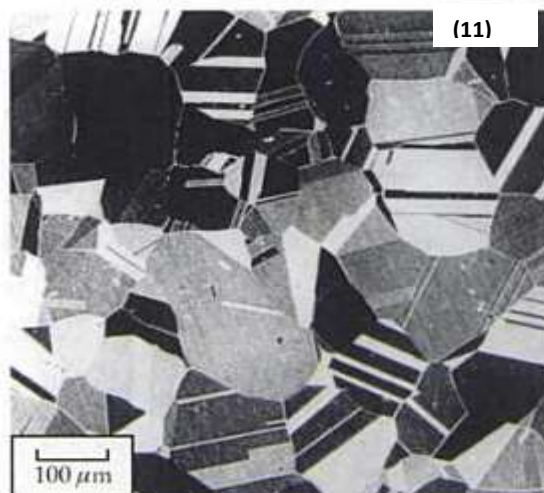
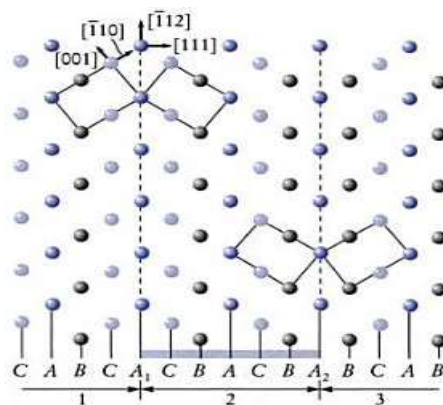
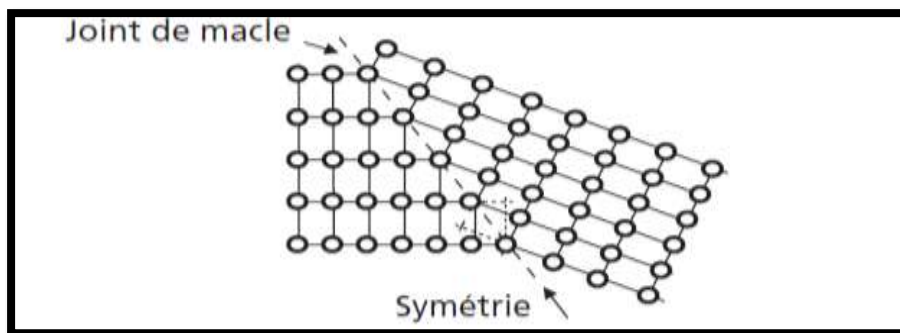
Représentation bidimensionnelle d'un joint de grains dans un réseau de bulles. Les bulles ont un diamètre de 0,5 mm et forment un réseau cristallin plan. On note une lacune à gauche de la photo. (11)

Dans les joints, les atomes occupent des positions intermédiaires entre les nœuds des réseaux adjacents, sans que les liaisons atomiques ne soient rompues.

La présence des joints de grains n'affaiblit pas le métal. En général, la rupture se produit à l'intérieur même des grains.

- Macles:

Les structures compactes peuvent présenter des défauts d'empilement. Il y a une symétrie par rapport à un plan qui est le plan de macle. Les macles apparaissent fréquemment au cours de la déformation plastique des métaux CFC. Le maclage se rencontre souvent dans les cristaux hexagonaux, car ceux-ci possèdent moins de possibilités de glissement que les cristaux cubiques.



Micrographie d'un échantillon de laiton. À l'intérieur des grains, les bandes de différentes nuances de gris sont des zones maclées.

3- Les polymères

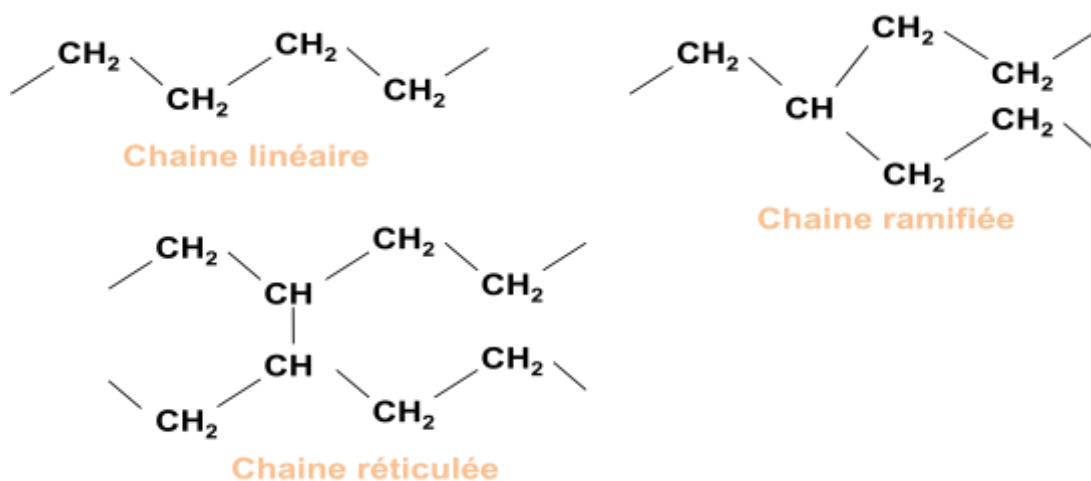
Les polymères sont omniprésents en odontologie, que ce soit en odontologie conservatrice comme matériaux de reconstitution ou en prothèses comme matériaux d'infrastructure, cosmétiques ou à empreinte. Ils rentrent également dans la constitution de cires ou des fils de sutures. Les mécanismes d'action de ces polymères au contact des différents tissus bucco-dentaires font appel à une stratégie chimique de plus en plus élaborée pour tenter de répondre convenablement et durablement à des conditions cliniques variées.

3. 1. Généralités sur les polymères

On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes.

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire. Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère. La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liant des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).

La tétravalence du C permet de prévoir diverses formes de chaînes carbonées: linéaires, ramifiées ou réticulées.



Généralement, la structure des polymères est non cristallisée car les chaînes sont enchevêtrées. La Cristallinité peut être améliorée par étirement du polymère.

3.2. Polyadditions

3.2.1. L'éthylène et les alcènes

Ethylène: à la base de nombreuses synthèses de la chimie organique industrielle. Obtenu par vapo-craquage de produits pétroliers.

Le plus simple des carbures d'hydrogène présentant une insaturation, sa formule est C_2H_4 . C'est le chef de file des alcènes de formule générale C_nH_{2n} .



3.2.2. Définitions et mécanismes de polyaddition

3.4.6.1. Définition

Polyaddition = enchainement de molécules monomères identiques présentant une insaturation. A chaque étape de la polyaddition une molécule de monomère s'ajoute sur la grosse molécule en cours de formation:



n pouvant atteindre des valeurs élevées = 10⁶

On distingue plusieurs types de mécanismes suivant l'initiateur de la réaction:

3.4.6.2. Mécanisme cationique: l'initiateur de la réaction est un cation ou un électrophile A^+

3.4.6.3. Mécanisme anionique: l'initiateur est un réactif nucléophile B^-

3.4.6.4. Mécanisme radicalaire: l'initiateur est un promoteur de radicaux libres. Un amorceur de la réaction chimique peut être excité par la chaleur ou par la lumière. En odontologie, la photopolymérisation est fréquemment utilisée pour les matériaux composites dont la matrice est un polymère.

Un photo-amorceur excité se transforme en un radical libre très instable qui va interagir avec la monomère le plus proche. Celui-ci est une molécule porteuse d'une double liaison réactive. Le radical libre va capter un électron d'un des doublets électroniques de la double liaison pour former une liaison covalente entre l'amorceur et le monomère. Cette réaction a consommé un électron du radical libre et un électron de la double liaison du monomère.

L'autre électron de cette double liaison va chercher très rapidement lui aussi à se lier et va ouvrir la double liaison d'un autre monomère...

La molécule formée de l'amorceur et du monomère devient un radical libre qui va réagir avec un autre monomère proche, porteur d'une double liaison. C'est la propagation de la réaction de polymérisation radicalaire.

Cette propagation se fait très rapidement dans le milieu réactionnel jusqu'à la terminaison pour aboutir à la formation de macromolécules d'un haut poids moléculaire

3.2.3. Les polyéthylènes

L'éthylène peut être polymérisé soit par mécanisme radicalaire (polyéthylène basse densité), soit par mécanisme ionique coordonné (polyéthylène haute densité).

Les dérivés halogènes de l'éthylène donnent aussi des polymères comme le teflon (CF₂-CF₂) réputé pour sa résistance à la corrosion.

3.3. Polycondensations

3.3.1. Définition

Dans une polycondensation, la macromolécule en cours de croissance réagit à chaque étape avec l'un des produits de départ. Il y a fréquemment élimination d'un sous-produit (une molécule légère: eau, méthanol...).

3.3.2. Exemples

3.3.2.1. Polyesters

Résultat de la réaction en chaîne entre un diacide et un dialcool. Exemple: le tergal (acide téréphtalique + glycol).

3.3.2.2. Polyamides

Résultat de la réaction entre un diacide et un diamine. Exemple: le nylon (acide adipique + hexaméthylène diamine).

3.3.2.3. Polycarbonates

Résultat de la réaction entre les dérivés de l'acide carbonique et des composés possédant deux fonctions phénol. Exemple: phosphogène + bisphénol A = polymère très résistant au choc.

3.3.2.4. Polyuréthanes

Dans ces polymères, on trouve le groupe uréthane intercalé entre des groupes hydrocarbonés.

3. 4. Propriétés et usages des polymères

3.4.1. Polymères thermoplastiques

En général pour un polymère linéaire, l'énergie d'agitation thermique suffit à rompre les liaisons (faibles) entre les chaînes. On peut donc le déformer par élévation de température, le mouler à chaud.

Une résine thermoplastique est constituée de chaînes linéaires ou ramifiées à liaisons covalentes. Ces chaînes sont liées entre elles par des liaisons faibles de type Van der Waals et hydrogène par exemple. Les thermoplastiques peuvent être dissous dans certains solvants et se ramollissent à la chaleur d'où le terme « thermoplastique».

3.4.2. Polymères thermodurcissables

Une élévation de température favorise la formation de nombreuses liaisons pontales, fortes, et même d'un réseau tridimensionnel. Par chauffage le polymère devient dur et souvent cassant. Une résine thermodurcissable est constituée de chaînes linéaires réticulées entreelles. Les chaînes sont liées dans l'espace par des liaisons fortes de type covalent.

Nous sommes donc en présence d'un réseau tridimensionnel insoluble et infusible.

3.4.3. Elastomères

Polymères d'élasticité comparable à celle du caoutchouc. Au repos, les macromolécules sont repliées sur elles-mêmes. Elles sont flexibles en raison du petit nombre de liaisons pontales et peuvent être étirées.

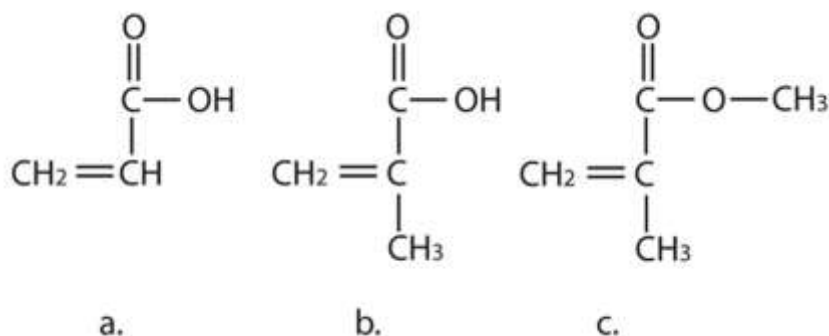
La réversibilité des contraintes élastiques n'est pas parfaite, il subsiste un allongement résiduel dû au glissement des molécules les unes sur les autres.

3.4.4. Cas particulier de la famille des résines acryliques

L'utilisation de monomères monofonctionnels comme l'acide acrylique permet une croissance de chaîne dans deux directions de l'espace. Le polymère final est de type linéaire, soluble et fusible. Ses fonctions hydrophiles carboxyliques vont s'ioniser en milieu aqueux. En odontologie, ces polymères sont synthétisés et mis en solution aqueuse par le fabricant avant utilisation par le praticien dans le cas des ciments verres ionomères (CVI).

Si, à la place d'un acide acrylique ou maléique, est utilisé du méthacrylate de méthyle qui présente une structure chimique équivalente mais sans groupement acide carboxylique, les chaînes macromoléculaires linéaires obtenues sont hydrophobes. Le polyméthacrylate de méthyle n'est pas soluble dans l'eau mais dans des solvants organiques et c'est une résine thermoplastique qui se ramollit à la température (supérieure à 110°C). Elle est utilisée principalement pour les bases de prothèses adjointes. Historiquement les résines acryliques furent les premières résines à être employées pour l'obturation de cavités avant l'utilisation des composites dentaires. C'est pourquoi nous étudierons ces résines pour pouvoir les comparer avec les résines qui les ont remplacées en odontologie restauratrice.

Il existe trois molécules de base pour obtenir des résines acryliques par polymérisation du monomère acrylique, en ouvrant les doubles liaisons C=C.



Acide acrylique (a), acide méthacrylique (b) et méthacrylate de méthyle (c)(11)

CHAPITRE 2

LES SOLUTIONS SOLIDES: ALLIAGES MÉTALLIQUES

Objectifs du cours

- Connaître les différents types de solutions solides.
- Schématiser et commenter une courbe de refroidissement.
- Savoir schématiser et commenter les différents types de diagramme de phases.

Introduction

Un **alliage** est constitué d'un nombre de phases solides distinct – une phase est définie comme une part structurellement homogène du système qui est séparée des autres parties par une ligne de démarcation physique définie. Chaque phase a sa propre structure et ses propriétés associées.

Un alliage est différent du mélange (ex. mélange de deux poudres d'or et de cuivre – on a toujours du cuivre et de l'or).

L'alliage est donc un solide obtenu par cristallisation d'un mélange de au moins 2 métaux liquides. Après solidification, on obtient un solide polycristallin et dans ce réseau, on va trouver des atomes des deux métaux (ex : AuCu).

Lorsque deux éléments sont « mélangés », le matériau résultant peut être un alliage à une phase ou un alliage à plusieurs phases. Celui qui est formé dépend de la solubilité d'un des éléments dans l'autre, et ceci est gouverné par la nature cristalline des éléments et par leurs tailles relatives.

Il y a essentiellement trois phases différentes qui peuvent former un alliage : un métal pur, une solution solide ou un composé intermétallique.

Que ce soit en métallurgie, ou en dentisterie ou autre, on n'utilise jamais de métal pur (Exception en dentisterie : procéder d'aurification = dépose d'or pur dans des petites cavités – abandonné actuellement).

Les alliages binaires comportent 2 éléments ; les alliages ternaires comportent 3 éléments ; alors que les alliages quaternaires comportent 4 éléments.

Une **solution solide** est constituée par un alliage à structure cristalline homogène. L'élément de base A, appelé solvant, l'élément B, appelé soluté, passe dans le réseau. Il y occupe les sites interstitiels ou substitutionnels. On a deux types de solution solide :

- En insertion : l'atome étranger se glisse dans les espaces vides, les positions interstitielles, des atomes du cristal
- En substitution : l'atome étranger remplace un des atomes du cristal.

On peut mélanger des liquides par exemple l'eau et l'alcool en toute proportion, on peut solubiliser un solide dans un liquide par exemple le sel dans l'eau jusqu'à une certaine limite de saturation... De façon analogue, on peut obtenir des solutions solides totales ou limitées.

On parle de **solution solide illimitée** quand la solubilité réciproque est totale. Quand il s'agit d'une solubilité réciproque partielle, on parle de **solution solide limitée**. Dans les solutions solides d'insertion, la solubilité est toujours partielle ; alors que dans les solutions solides de substitution, la solubilité est soit totale, soit partielle.

D'autre part, la solution solide (SS) primaire de B dans A intéresse toute solution solide gardant la même structure cristallographique que A.

De même, la **solution solide primaire** de A dans B intéresse toute solution solide gardant la même structure cristallographique que B.

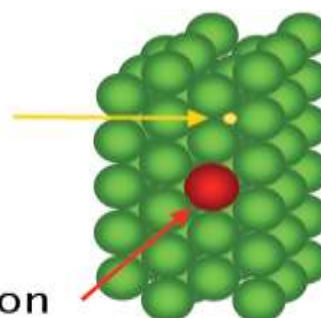
Par contre, on parle de **solution solide secondaire** quand la structure cristallographique obtenue est différente de celle de A et de B.

✓ *Différence entre substitution et insertion*

Les solutions d'insertion

H	B	C	N	O
---	---	---	---	---

Les solutions de substitution



1. Solution solide d'insertion

Dans le cas des solutions solides d'insertion, il s'agit de placer des atomes étrangers dans les interstices de la structure existante. Dans le cas des structures compactes classiques (C.C., C.F.C., H.C.), ces atomes sont petits (H, B, C, N, O).

H	B	C	N	O
0,46 Å	0,97 Å	0,77 Å	0,71 Å	0,60 Å

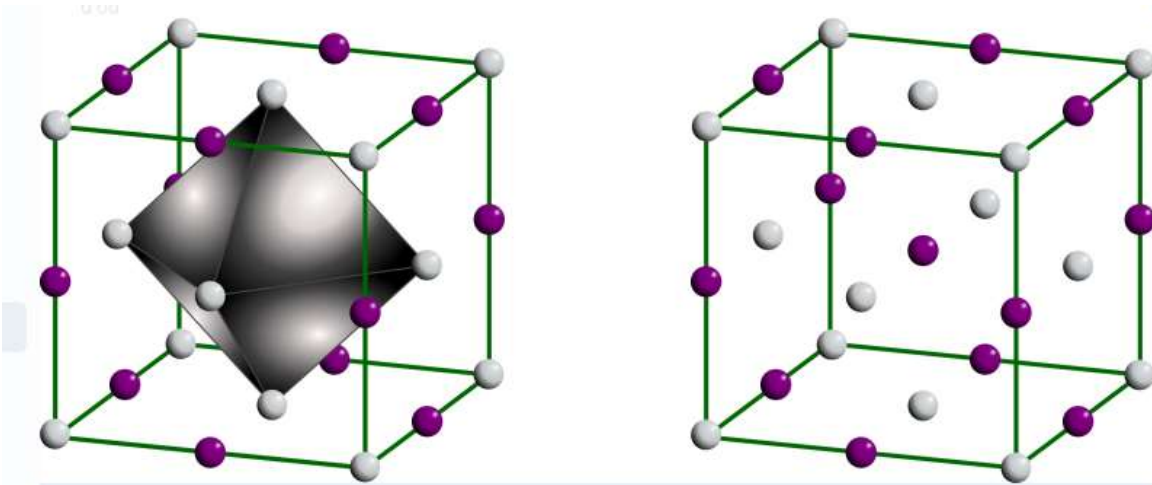
Pour augmenter la solubilité, il faudrait augmenter la T° puisque les vibrations thermiques permettent l'accommodation des atomes et leur pénétration dans les espaces disponibles (sites).

✓ *Les sites interstitiels*

Les interstices des structures compactes sont de deux types: sites interstitiels octaédriques (site entouré de 8 atomes formant un octaèdre) et tétraédriques (site entouré de 4 atomes formant un tétraèdre).

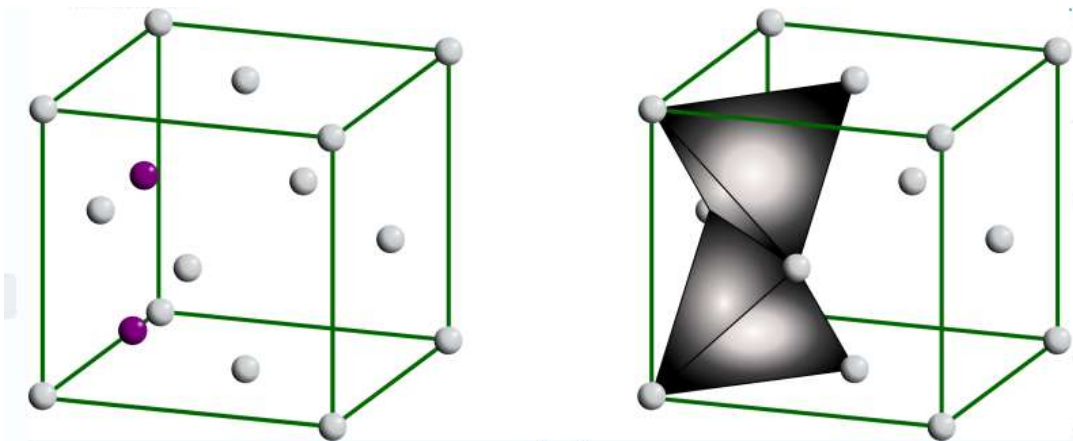
Structure cristalline	Type de sites	Emplacement	Rayon	Nombre de sites par maille	Nombre d'atomes d'insertion par atome
cfc	octaédrique	- Centre du cube; - Milieux des arêtes.	0.414 r	4	1
	tétraédrique	$\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ des diagonales du cube	0.225 r	8	2
cc	octaédrique	- Centre des faces du cube; - Milieux des arêtes.	0.154 r	6	3
	tétraédrique	$\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ des médianes des faces du cube	0.291 r	12	6

✓ *Structure Cubique à Faces Centrées (CFC)*



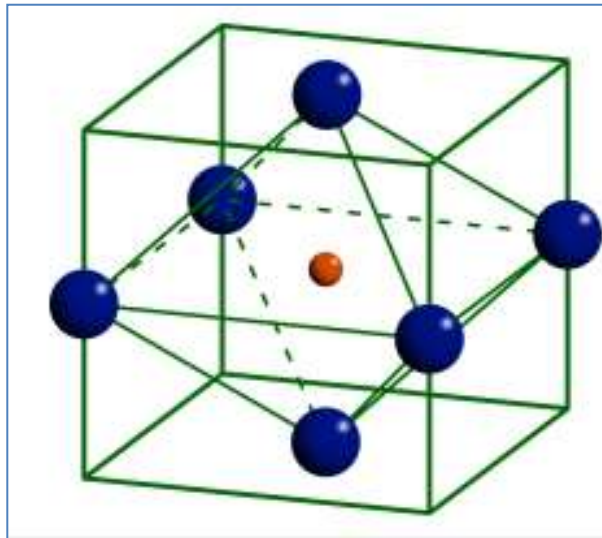
Site interstitiel octaédrique (CFC) (12)

4 sites par maille

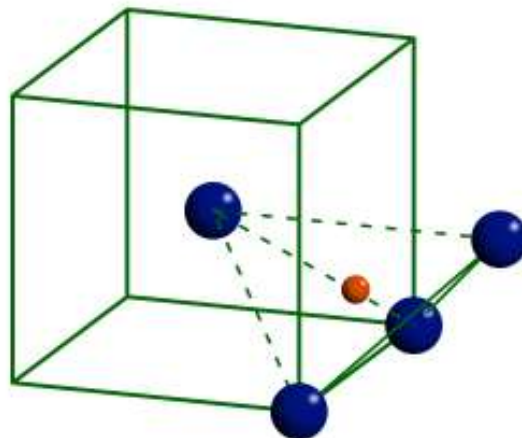


Site interstitiel tétraédrique (CFC) (12)

8 sites par maille

✓ *Structure Cubique Centrée (CC)*

Site interstitiel octaédrique (CFC) (12)

6 sites par maille

Site interstitiel tétraédrique (CC) (12)

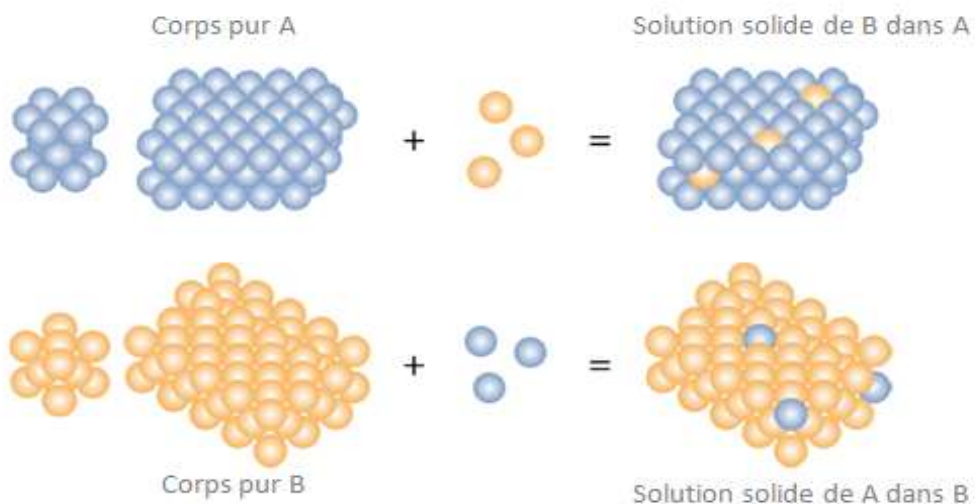
12 sites par maille

2. Solution solide de substitution

Dans ce deuxième type de solution solide, les atomes du soluté B occupent des sites normalement occupés par des atomes de A dans le métal pur, on obtient ainsi un mélange intime où les atomes des métaux alliés sont assemblés en un édifice cristallin unique.

2.1. Les solutions solides primaires

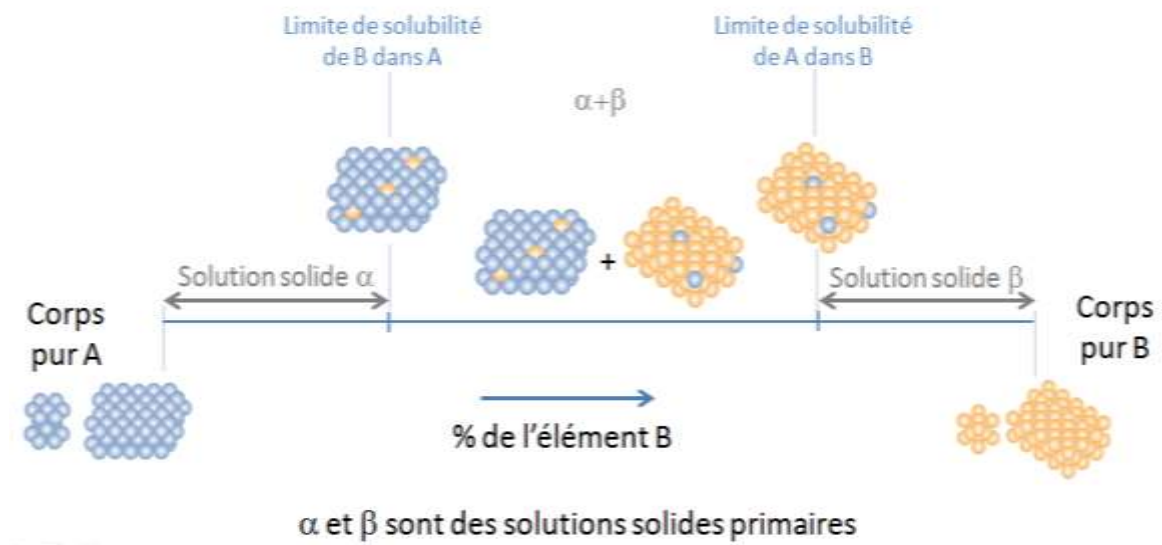
La substitution d'une partie des atomes du réseau de base par des atomes étrangers ne modifie pas la structure d'origine.



Solution solide primaire (13)

Quand la structure des deux corps purs que l'on souhaite mélanger est la même et quand les rayons atomiques des atomes qui constituent ces corps purs sont très proches, il arrive que l'on puisse réaliser des solutions solides de substitution pour tous les alliages dont la composition est comprise entre A pur et B pur (miscibilité totale).

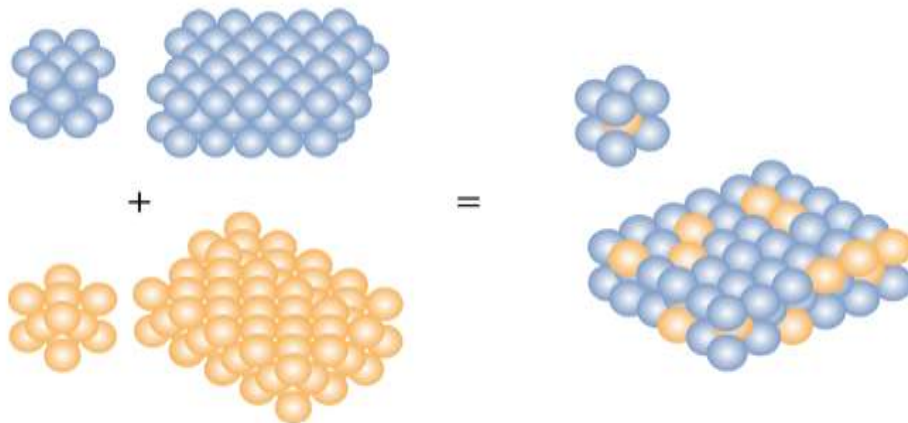
Plus généralement, il existe une limite de solubilité qui limite le phénomène de substitution.



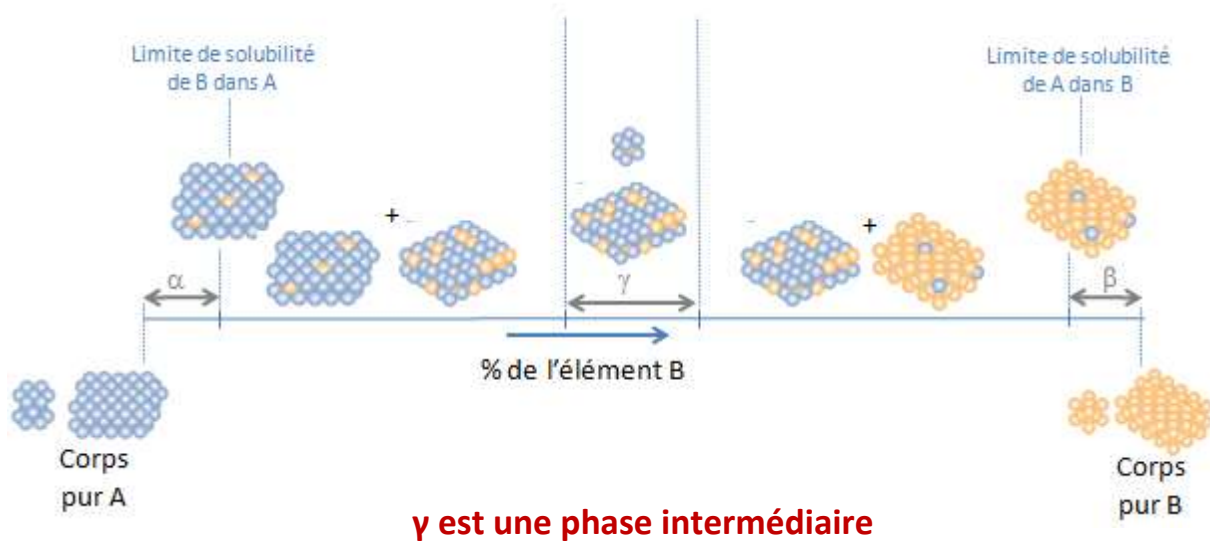
Limite de solubilité dans les solutions solides de substitution (13)

2.2. Les solutions solides secondaires

Pour certains éléments A et B, il est également possible de former des solution solides intermédiaires, c'est-à-dire pour des compositions chimiques intermédiaires. Leur structure cristalline est alors différente de celles des corps pur A et B.



Solution solide secondaire (13)



Solution solide secondaire (13)

2.3. Règles de HUME-ROTHERY

- **Règle du rayon atomique** : Les atomes doivent avoir une taille voisine : leurs rayons ne doivent pas différer de plus de 15%. Dans le cas contraire, la solubilité sera très limitée. Nous pouvons ajouter que la solubilité est inversement proportionnelle à la différence de taille des atomes.
- **Règle des structures électroniques** : Le soluté et le solvant doivent posséder une électronégativité similaire. Si la différence est trop élevée, les métaux vont tendre à former un intermétallique plutôt qu'une solution solide.
- **Règle des valences** : La valence des deux éléments doit être identique (exemple : bismuth et antimoine). s'ils ont la même valence, ils vont se dissoudre facilement mais les métaux de faible valence dissolvent davantage un métal de valence semblable que ceux de valence élevée.
- **Règle des structures** : Les éléments constituant l'alliage doivent avoir la même structure cristallographique.

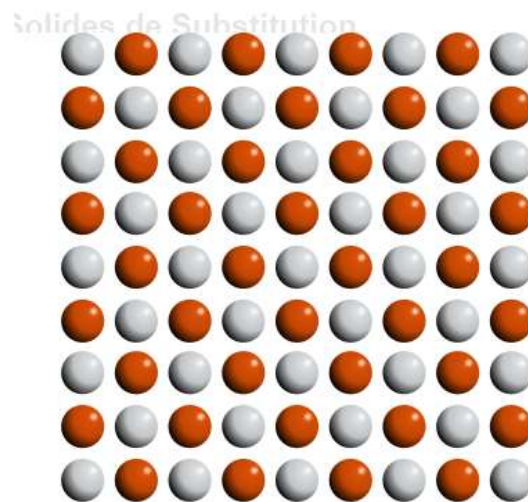
Si tous les facteurs sont favorables, on observe le plus souvent une intersolubilité complète, c'est-à-dire une solution solide quelle que soit la concentration (solution solide illimitée). C'est le cas de l'or et du cuivre.

2.1. Types de solutions solides de substitution

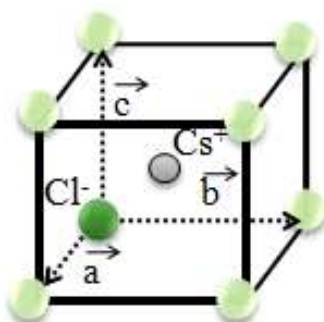
La plupart des solutions solides sont des solutions solides de substitution : les atomes étrangers occupent une fraction des sites réticulaires à la place des atomes de base. La structure cristalline est en général inchangée mais le paramètre de maille varie avec la concentration en atomes étrangers.

2.1.1. Solution solide parfaitement ordonnée

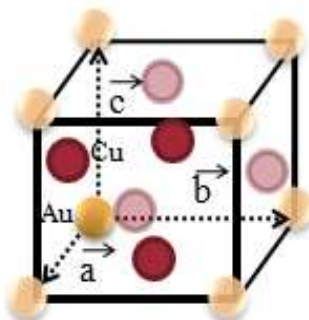
Dans d'autres cas, il y a une tendance plus ou moins marquée à l'acquisition d'un ordre (solution ordonnée). Les interactions entre les atomes A et B deviennent prépondérantes.



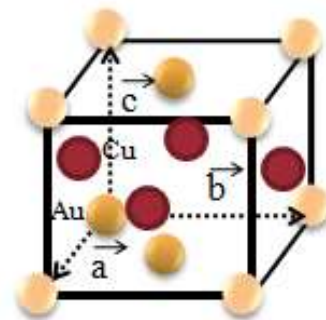
Solution solide ordonnée (14)



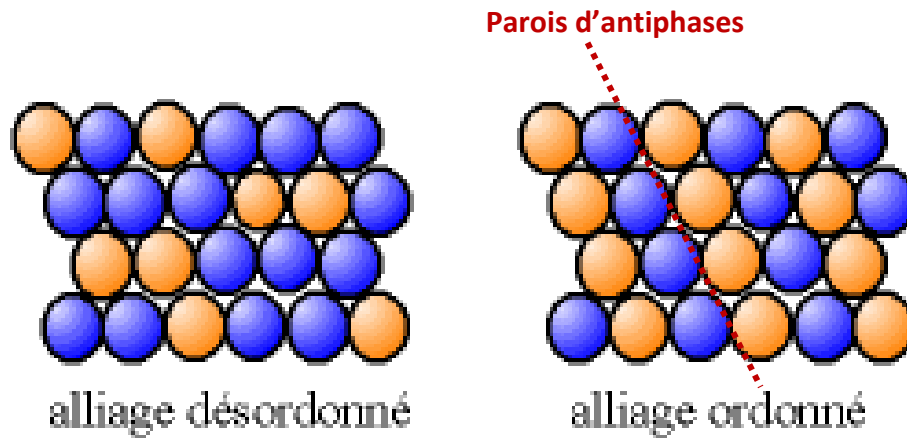
Maille cc
Structure CsCl
(CuZn, NiBe)



Maille cfc
Structure AuCu₃
(TiNi₃)



Maille cfc
Structure AuCu

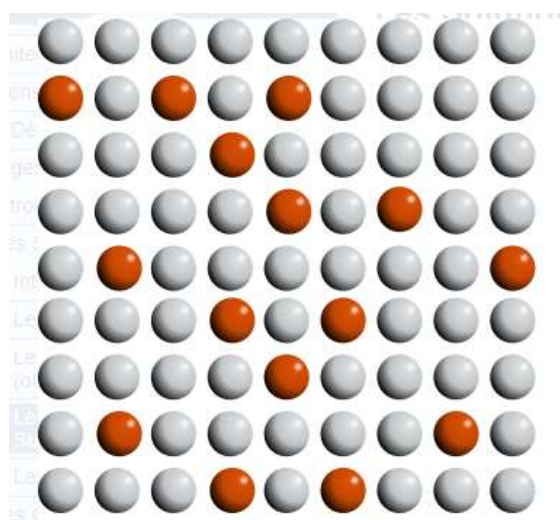


Solution solide ordonnée (15)

Les parois d'antiphases constituent des défauts plans. Ceux-ci s'opposent à la propagation des dislocations, entraînant le durcissement de l'alliage.

2.1.2. Solution solide désordonnée

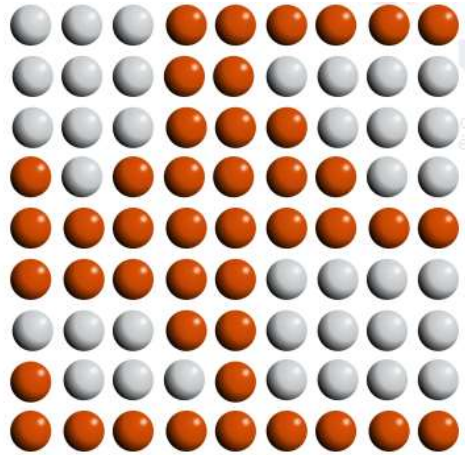
Les atomes de base et de l'élément d'alliage peuvent être répartis complètement au hasard sur les divers sites du réseau et la solution est dite désordonnée, c'est le cas quand les deux éléments constituants sont parfaitement équivalents (même structure cristalline et dimensions atomiques voisines). La substitution est toujours possible mais parfois en concentration très faible.



Solution solide désordonnée (14)

2.1.3. Rassemblement

C'est un rassemblement d'atomes du même type. Les interactions entre les atomes A et B sont faibles.



Rassemblement (14)

3. Diagrammes de phases

Un diagramme de phases (ou diagramme d'équilibre) permet de résumer les constitutions d'équilibre d'un système d'alliage. Un diagramme de phases permet de prédire, pour un mélange donné, la constitution des phases en présence, en équilibre les unes avec les autres.

Deux facteurs physiques ont une influence sur la nature et la composition des phases présentes : (1) la température qui joue un rôle particulièrement important lors de la coulée et dans les modifications des propriétés mécaniques des alliages dentaires, et (2) la pression qui est habituellement négligée car elle n'a d'influence qu'à des niveaux extrêmement élevés.

3.1. Définitions

- **Une phase** est un domaine du matériau dont les propriétés physiques et chimiques sont uniformes. Cette région ou cet ensemble de régions sont caractérisés par une structure et par un arrangement atomique identiques.
- **Un composant** est un corps pur. Il peut être simple (exemples : Ti, Ag, Cu...) ou être un composé chimique (H₂O, Al₂O₃, SiO₂...).

Un composant peut être présent dans différentes phases, par exemple un glaçon dans de l'eau liquide. Deux composants mélangés peuvent ne former qu'une seule phase, comme l'eau et l'alcool. S'ils peuvent se mélanger quel que soit le dosage, on dit qu'ils sont totalement miscibles. S'ils ne peuvent se mélanger, comme l'eau et l'huile, ils forment alors deux phases, distinctes et sont dits non miscibles. Certains métaux ne sont pas miscibles, comme le germanium et l'aluminium, pour lesquels, dès le stade de la fusion, les deux phases se retrouvent totalement séparées.

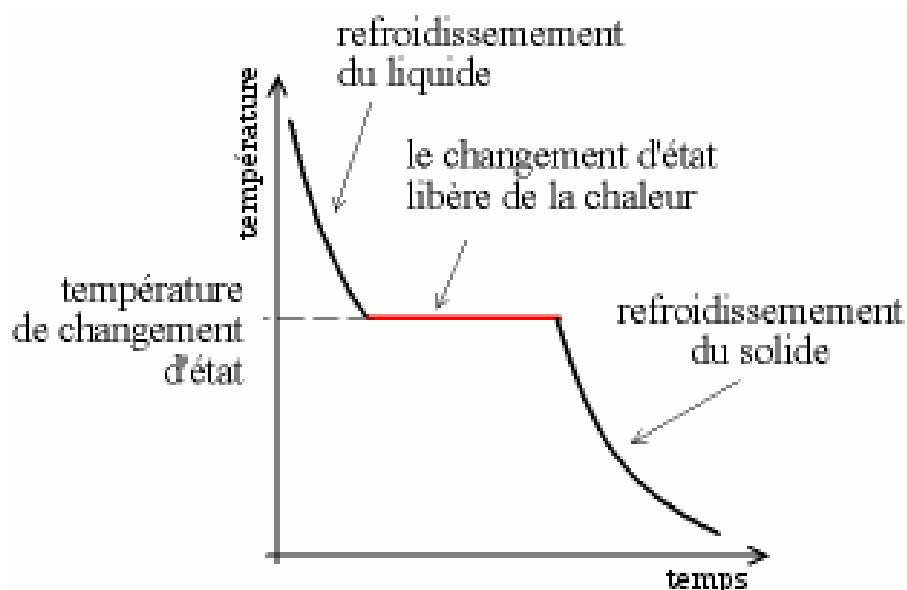
3.2. Solidification

A l'exception du mercure, lorsqu'on refroidit un métal ou un alliage en fusion à température ambiante entraîne une solidification. Le passage de la phase liquide à la phase solide s'appelle un changement de phase.

Lorsqu'un métal pur en fusion est refroidi, sous pression constante (pression atmosphérique par exemple), le changement de phase s'effectue toujours à une température fixe : le point de fusion. Au point de fusion, les deux phases liquide et solide co-existent.

La détermination de ce point s'effectue en enregistrant la courbe de refroidissement (température en fonction du temps). La cristallisation étant un phénomène exothermique, au passage par le point de fusion, la chaleur perdue par le refroidissement de l'alliage est temporairement compensée. Ce palier isotherme est d'autant plus marqué que le refroidissement est lent et que la masse d'alliage est plus grande.

- **Analyse thermique simple**

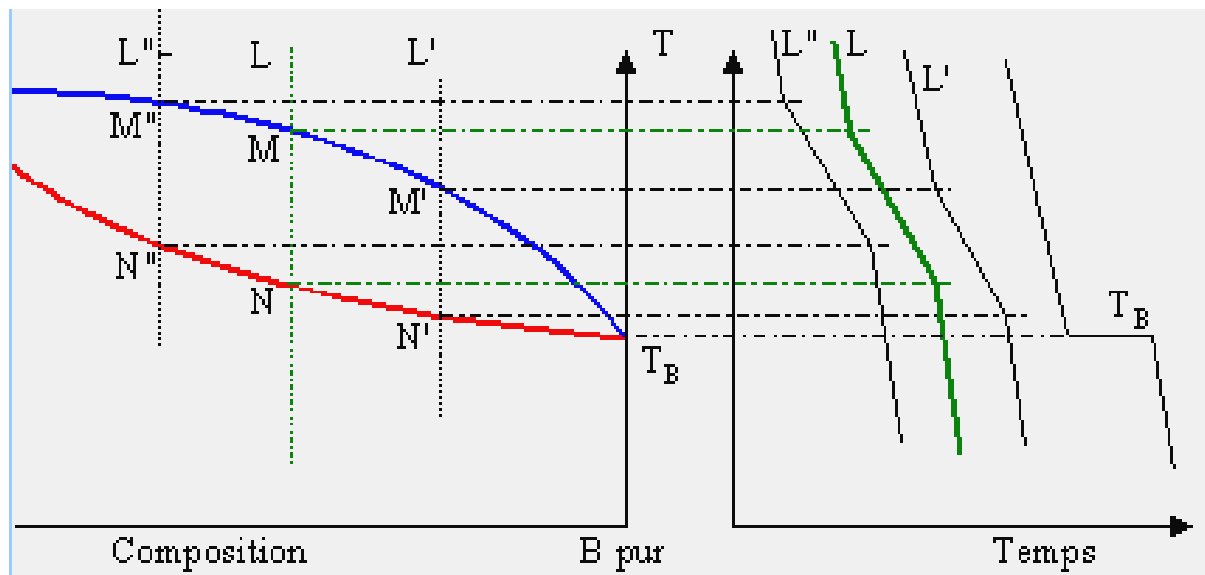


Quand un métal pur en fusion est refroidi, sous pression constante, le changement de phase se fait toujours à une T° fixe (= point de fusion) où les 2 phases liquide et solide co-existent.

La courbe de refroidissement (T° en fonction du temps):

- Cristallisation = phénomène exothermique
- Palier isotherme d'autant plus marqué que le refroidissement est lent.

• Courbes de refroidissement



Etablissement des courbes de refroidissement (16)

Lorsqu'on étudie des alliages, les courbes de solidification deviennent beaucoup plus complexes. Elles comportent alors :

- Plusieurs sections de courbes raccordées par points d'inflexion; parfois également des paliers isothermes
- Entre 2 points d'inflexion successifs, l'alliage comporte le même nombre de phases
- Le point d'inflexion le plus élevé : apparition du 1^{er} cristal dans l'alliage en fusion.
- Le point d'inflexion le plus bas : solidification des dernières traces d'alliage en fusion.

3.1. Diagramme de phase avec miscibilité totale à l'état solide

Les diagrammes d'équilibre binaires restent relativement simples à interpréter. Ils peuvent parfois combiner de nombreuses transformations à l'état liquide comme à l'état solide. Il convient de dissocier ces différentes transformations pour comprendre l'évolution des phases présentes.

3.3.1. Miscibilité totale à un seul fuseau

3.3.1.1. Description

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

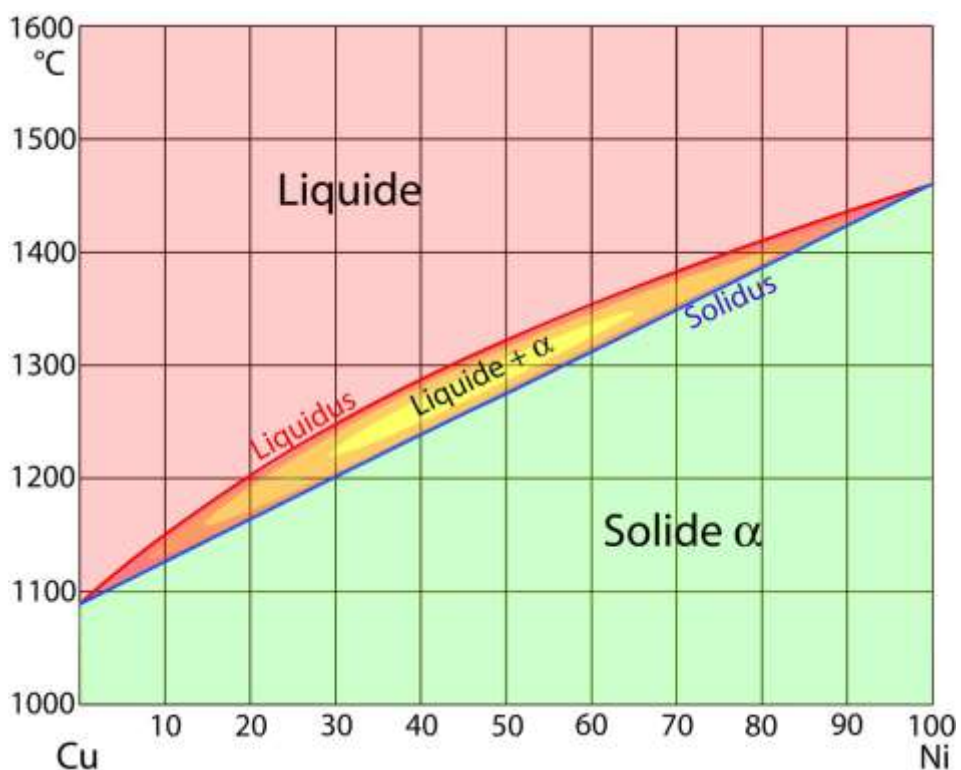
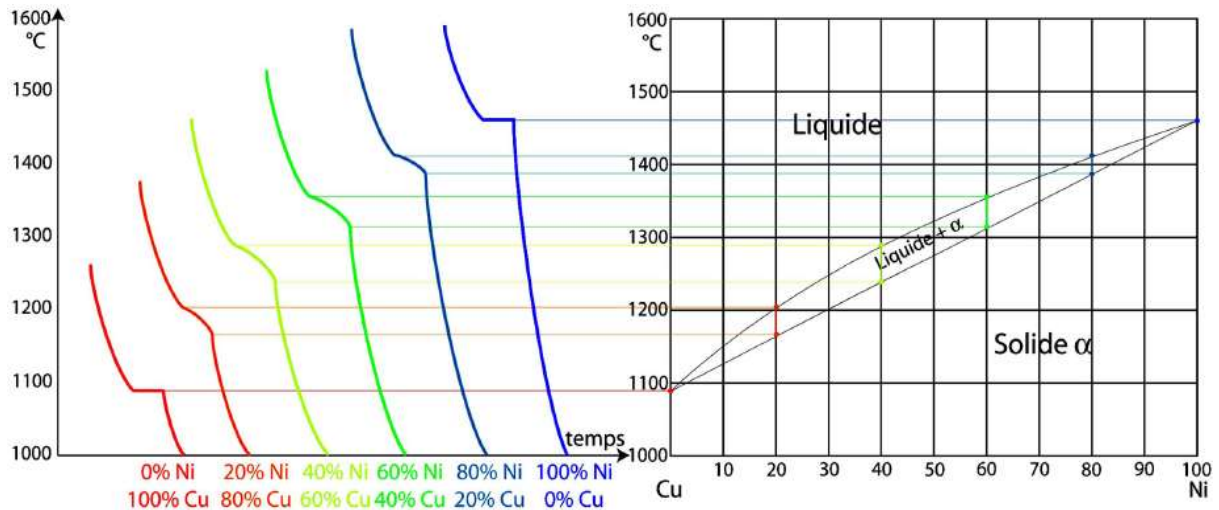


Diagramme de phase Cuivre-Nickel (13)

Ce type de diagramme est appelé diagramme à un fuseau. On obtient un diagramme à un fuseau avec d'autres alliages binaires à miscibilité totale à l'état solide : Cu-Pd, Ag-Au, Ir-Pt, Ag-Pd...



Construction du diagramme de phase de l'alliage CuNi (13)

Pour construire le diagramme de phase d'un alliage binaire A-B, il faut enregistrer les courbes de refroidissement pour chaque concentration de B dans A en partant de A, métal pur jusqu'à B, métal pur.

Chaque point du diagramme correspond à un alliage dont la composition est donnée par la projection orthogonale du point sur l'axe des abscisses.

3.3.1.2. Détermination de la composition des phases

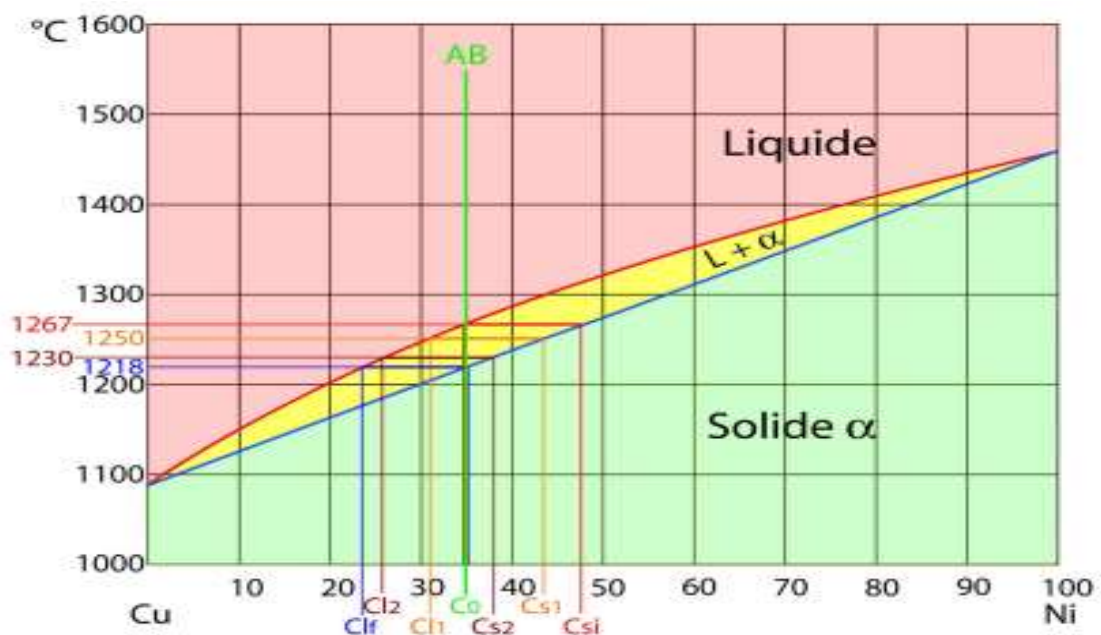


Diagramme de phase de l'alliage CuNi (13)

Analyse du diagramme :

La composition massique globale de l'alliage AB est de 65% de cuivre et de 35% de nickel. Lorsque la température est supérieure au liquidus, il n'existe qu'une seule phase, une phase liquide. Dans tous les cas, le matériau est totalement homogène avec en tout point une composition de 35% de nickel et 65% de cuivre notée C_0 .

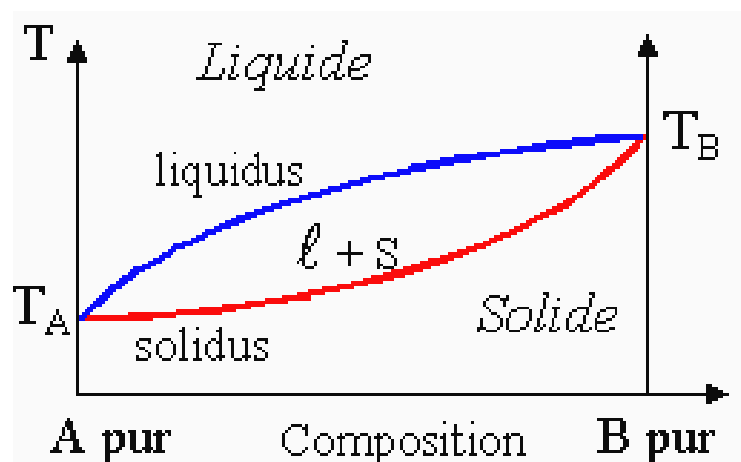
A l'instant où, au cours du refroidissement, la température franchit le liquidus, les premiers éléments solides α primaires apparaissent dans le liquide. Globalement, la phase liquide conserve la composition C_0 alors que la phase α solide est de composition C_{s1} beaucoup plus riche en nickel. L'intersection de la barre isotherme avec le liquidus permet de déterminer cette composition.

La température continuant à s'abaisser, la phase liquide va progressivement s'appauvrir en nickel et s'enrichir en cuivre. La phase α va également s'appauvrir en nickel et s'enrichir en cuivre pour se rapprocher de la composition C_0 de l'alliage AB.

A 1250°C , la phase liquide et la phase solide α sont respectivement de composition C_{l1} et C_{s1} .

A 1230°C , la composition des deux phases devient C_{l2} et C_{s2} . Lorsque la température atteint le solidus, les dernières traces de phase liquide ont la composition finale de C_{lf} alors que la phase solide α rejoint la composition initiale C_0 .

Lorsque la température de AB est inférieure au solidus, il n'existe qu'une seule phase, une phase solide α , homogène sur l'ensemble de l'alliage et de composition C_0 de 35% de nickel et 65% de cuivre.



- **Liquidus:** courbe qui rejoint les points correspondant à l'apparition des premiers cristaux solides. Au dessus il n'existe que la phase liquide.
- **Solidus:** courbe qui rejoint les points correspondant à la disparition des derniers cristaux solides. En dessous il n'existe que la phase solide.

3.3.2. Miscibilité totale à deux fuseaux

Le diagramme à deux fuseaux possède un point de contact intermédiaire entre liquidus et solidus. Sa température est inférieure à la température de chacun des constituants. A ce point, le comportement de l'alliage est identique à celui d'un corps pur.

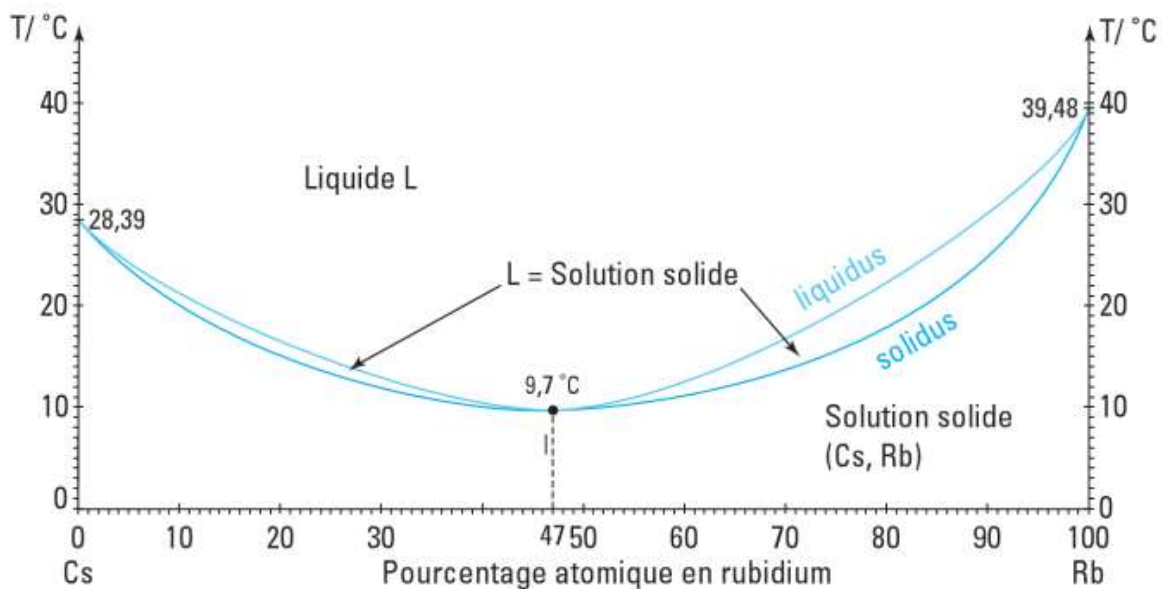


Diagramme de phase à deux fuseaux (13)

Contrairement aux alliages totalement miscibles, ces alliages particuliers ont tendance à présenter des transformations à l'état solide avec, soit une zone de demixtion, soit un ordonnancement comme dans le cas de l'alliage or-cuivre avec formations de composés AuCu ou AuCu₃.

Exemples d'alliages binaires à miscibilité totale à l'état solide présentant un diagramme de phase à deux fuseaux : Fe-Cr, Cu-Mg et surtout Au-Cu...

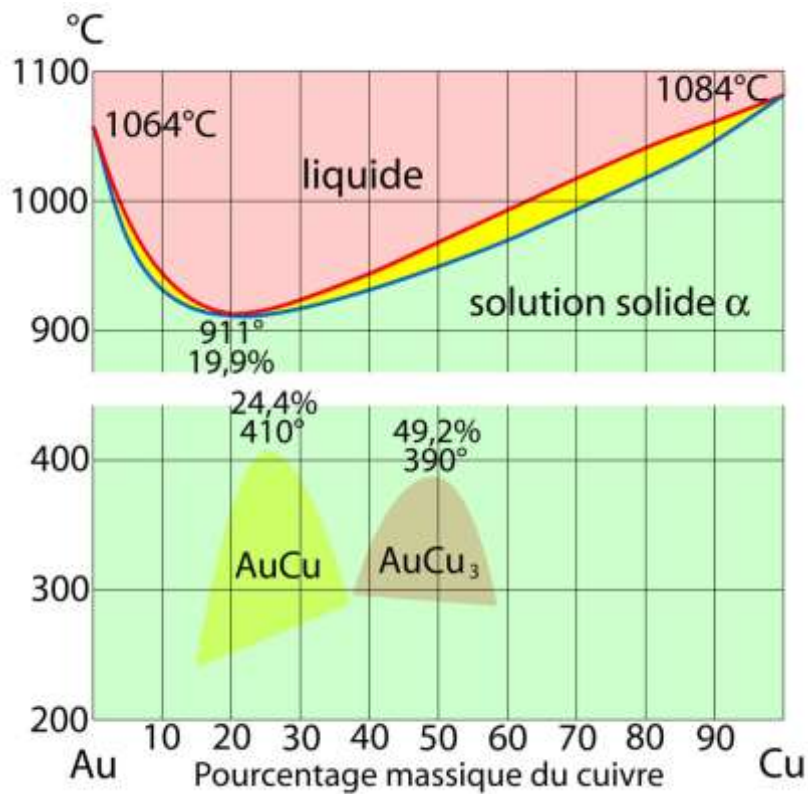
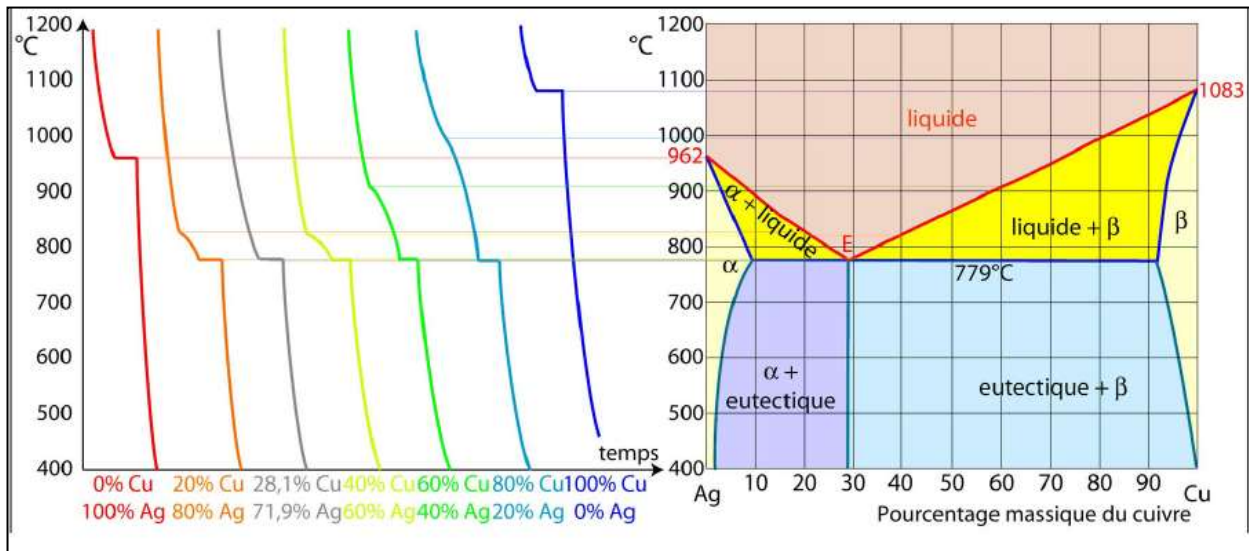


Diagramme de phase or-cuivre avec deux fuseaux (13)

3.5. Diagramme de phase avec miscibilité partielle à l'état solide

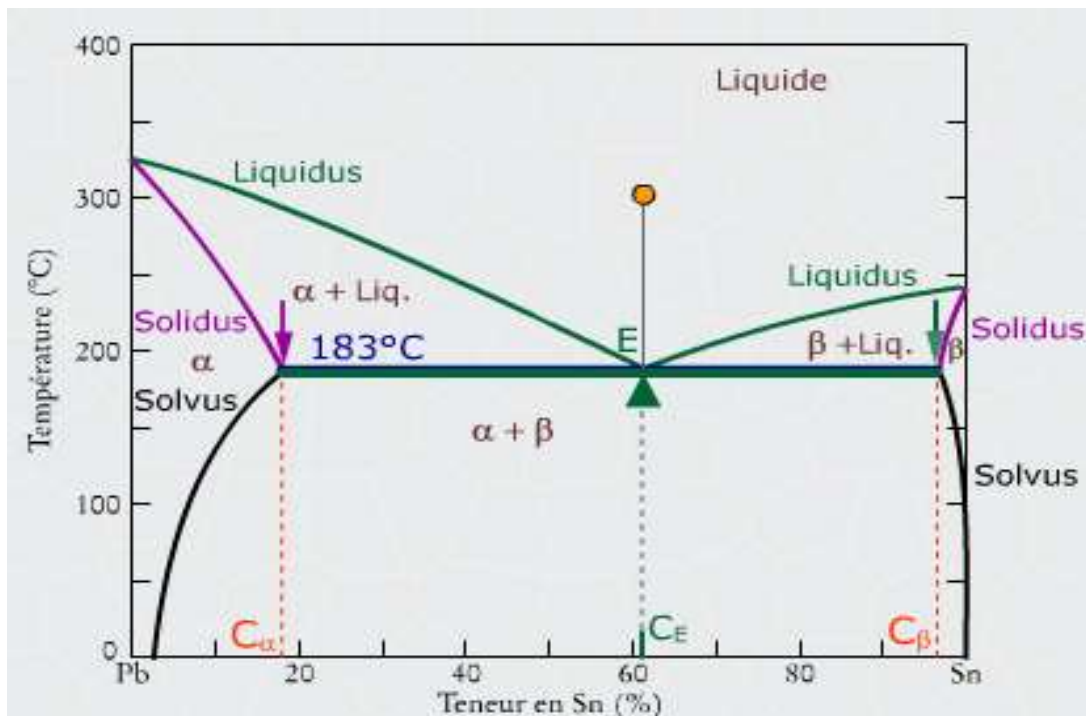
3.5.1. Transformation eutectique

Dans ce type de diagramme existe un point invariant dont la température est inférieure à la température de fusion des deux constituants. Un des intérêts de ces alliages eutectiques est de pouvoir être utilisé en brasure. L'exemple présenté ici est l'alliage binaire argent-cuivre. Les températures de fusion de l'argent et du cuivre purs sont respectivement de 962°C et de 1083°C. A 779°C, la solubilité du cuivre dans l'argent est de 8,8% massique et la solubilité de l'argent dans le cuivre est de 8% massique. Pour les alliages compris entre ces deux intervalles, l'ensemble des courbes de refroidissement présente un palier isotherme dont la longueur maximale se situe au point eutectique.

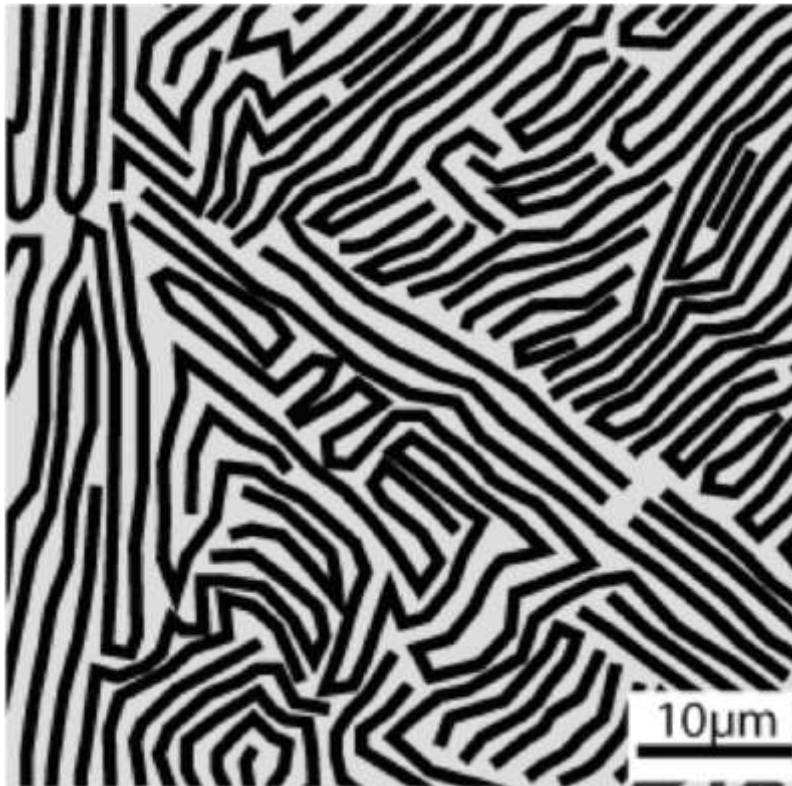


Construction d'un diagramme de phases avec point eutectique (13)

Au niveau du point E ou point eutectique, l'équilibre s'établit entre trois phases : une phase liquide d'une part, et deux phases solides d'autre part. A ce point, un liquide se transforme simultanément en deux phases solides :



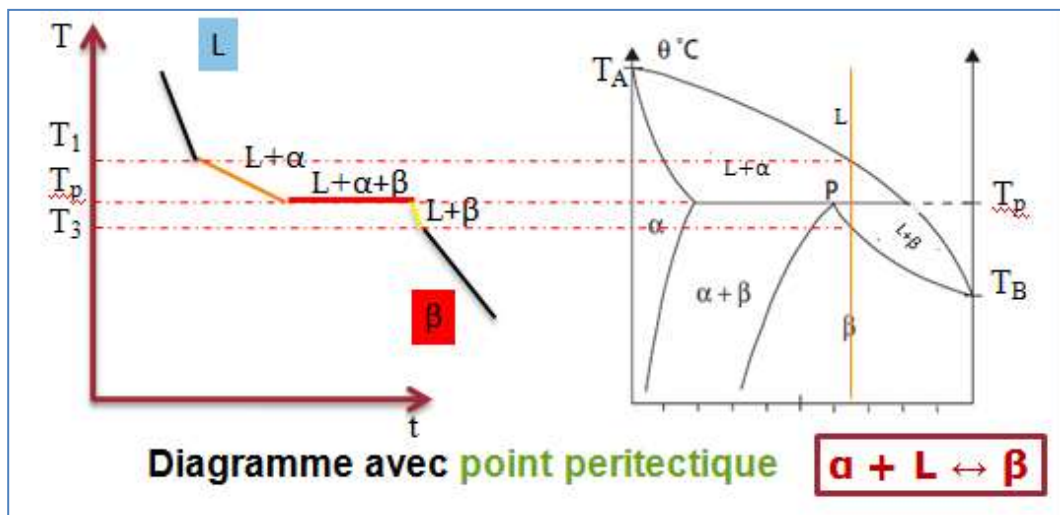
En fonction des composants, l'aspect d'un eutectique peut présenter différentes morphologies, en lamelles, en bâtonnets, en globules ou aciculaire.



Aspect d'un alliage eutectique (17)

3.5.2. Transformation peritectique

Dans une transformation peritectique, une phase liquide et une phase solide se transforment en une seule phase solide de composition définie. Le point peritectique (point P) est invariant, à température fixe avec un équilibre entre les trois phases.



La partie supérieure du diagramme de phases de l'alliage argent platine (figure 12) illustre l'aspect typique d'une transformation du type peritectique. Le point peritectique se situe à 1185°C pour une composition de 55%*m* de platine et 45%*m* d'argent. A cette composition, juste au-dessus de 1185°C coexistent deux phases, une phase β solide de composition $C_\beta = 86\%$ Pt et une phase liquide de composition $C_l = 32\%$ Pt. A 1185°C, ces deux phases se transforment brutalement en une seule phase solide α de composition $C_\alpha = 55\%$ Pt.

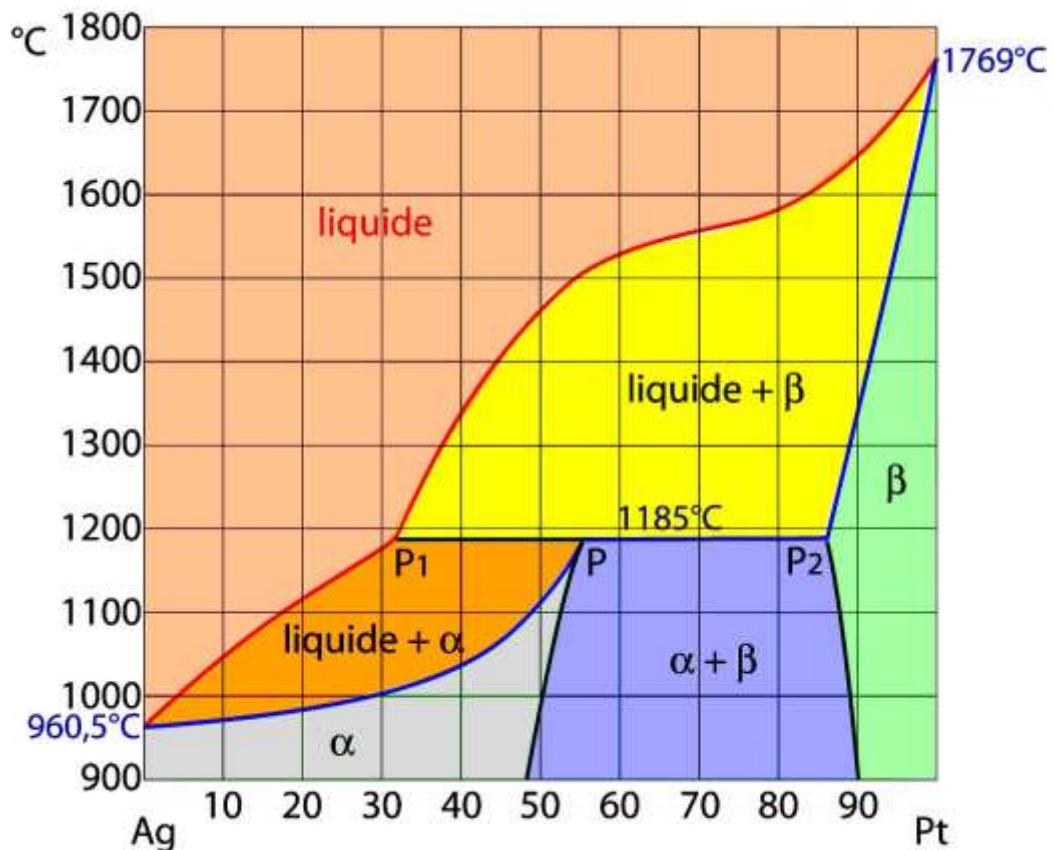


Diagramme de phase de l'alliage Ag-Pt (13)

Le liquidus (en rouge) et le solidus (en bleu) n'ont que deux points de rencontre à 0% et à 100% de platine. Le point P est appelé point peritectique du diagramme.

3.5.3. Transformation eutectoïde

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



3.5.4. Transformation peritectoïde

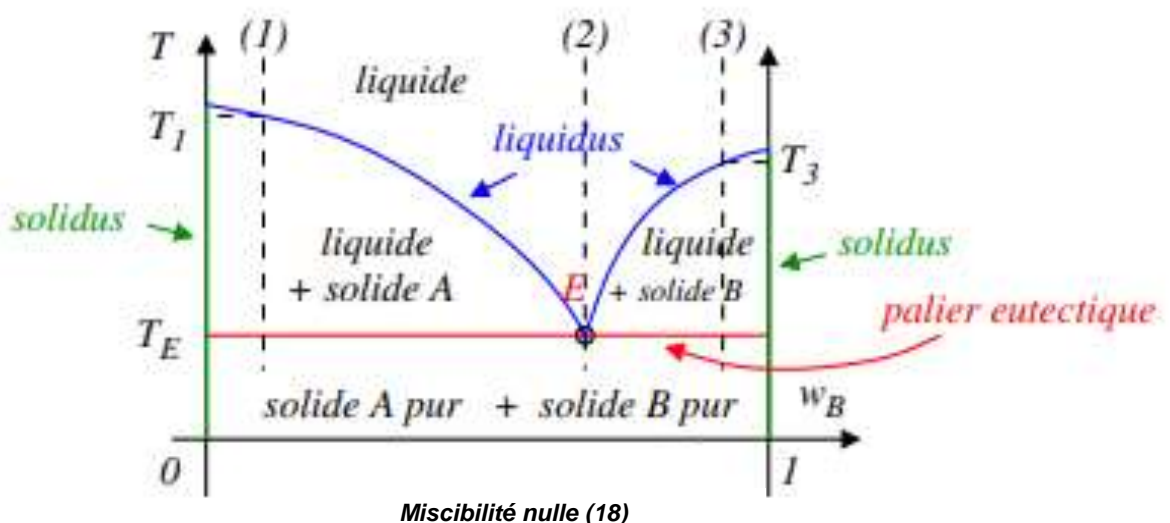
Le mécanisme de la transformation peritectoïde est très ressemblant à la transformation peritectique, mais au cours de cette transformation solide, ce sont deux phases solides qui se transforment simultanément en une nouvelle phase solide.



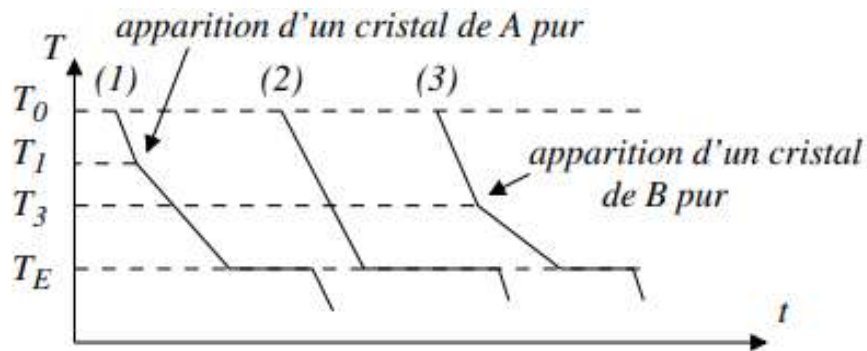
3.5.5. Miscibilité nulle à l'état solide

La non miscibilité à l'état solide est une situation très courante. Dans ces systèmes, la coexistence des trois phases (deux solides non miscibles et la phase liquide) se traduit par l'existence d'un point caractéristique appelé eutectique « qui fond bien ».

Exemples : Antimoine-Bismuth ; Bismuth-Cadmium ...



3.5.5.1. Analyse thermique

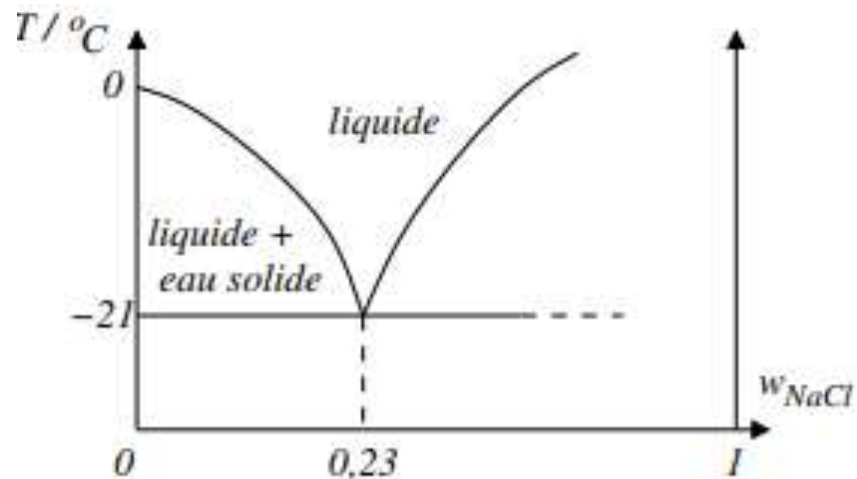


- Alliage 1 : lorsque la température atteint T_1 , il y a apparition de cristaux purs de A. Le système entre dans le domaine biphasique (A solide pur et liquide). Comme seul A cristallise, le liquide s'enrichit en B, le point représentatif de la phase liquide parcourt le liquidus. Quand la température atteint T_E , la composition du liquide est celle de l'eutectique, le solide B apparaît. On observe la cristallisation simultanée des solides A pur et B pur. Pendant tout le processus, la température est bloquée à T_E .
- Alliage 2 : le liquide possède la composition de l'eutectique, il se refroidit jusqu'au point eutectique. Les deux solides cristallisent à la composition de l'eutectique. On observe un palier de température.

Une fois la cristallisation terminée, on observe le simple refroidissement des solides. On note que, quelle que soit la composition initiale, il y a toujours un palier horizontal pour la courbe de refroidissement. Ceci différencie le diagramme à eutectique (miscibilité nulle à l'état solide) du diagramme à point indifférent (miscibilité totale à l'état solide, mélange non idéal).

3.5.5.2. Applications

- Traitement des routes en hiver : S'il ne s'agit pas d'un alliage métallique, l'eutectique le plus connu est celui du couple eau-sel. En hiver, les services d'entretien salent les routes afin d'éviter la formation de glace. La justification de cette action se comprend en étudiant le diagramme binaire eau-chlorure de sodium :

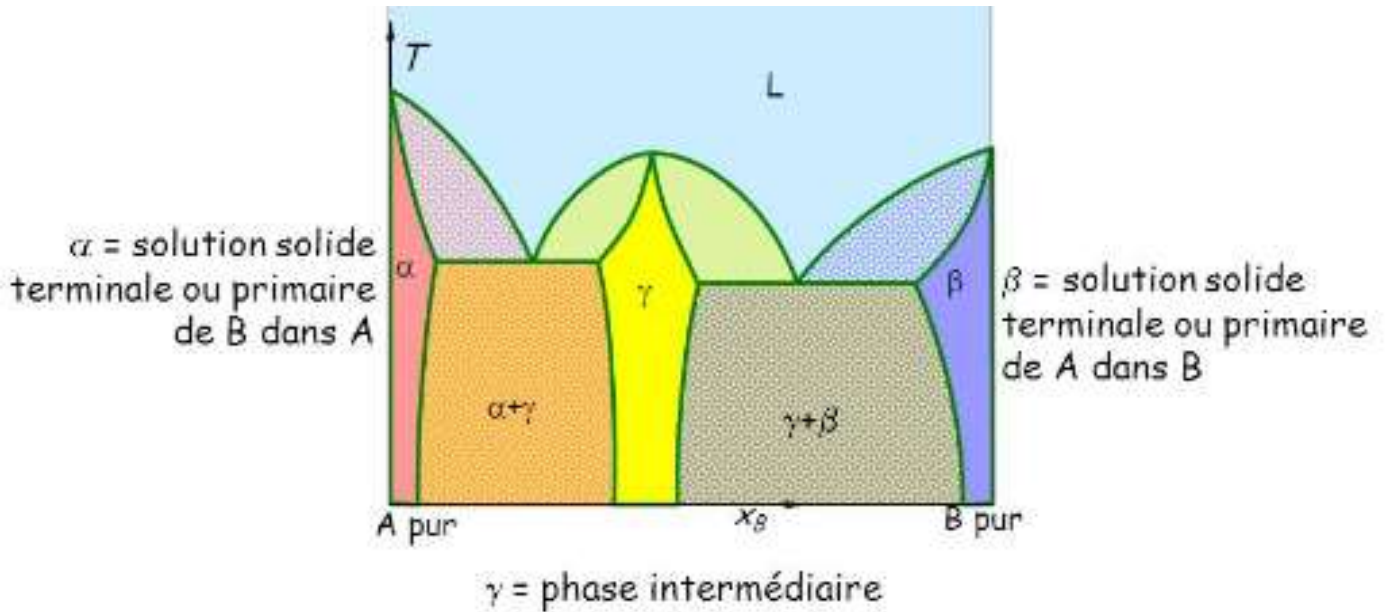


- Brasage de composants électroniques : Le brasage est l'assemblage de deux matériaux à l'aide d'un métal d'apport ayant une température de fusion plus faible que celle des matériaux à assembler. En électronique, le métal d'apport était généralement constitué de 60% d'étain et de 40% de plomb en masse afin de produire un mélange presque eutectique (point de fusion inférieur à 190°C).

3.5.6. Présence de phases intermédiaires et composés définis

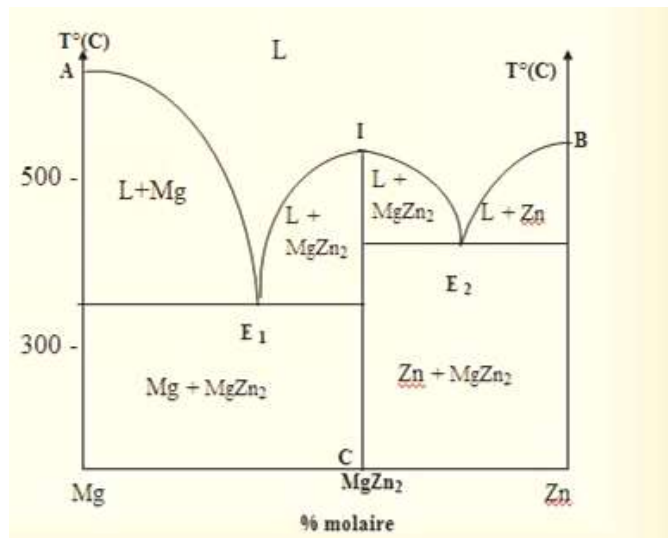
La partie centrale de certains diagrammes peut être décrite comme la zone de raccordement de deux diagrammes binaires simples à réaction eutectique ou péritectique. Cette zone de raccordement se traduit par la présence d'un maximum sur la courbe du liquidus. Deux cas peuvent se produire :

- 1^{er} cas : la zone centrale peut s'étendre sur un certain intervalle de concentrations, on parle de : **solution solide secondaire ou intermédiaire**. Ex : Cuivre-Etain et Cuivre-Zinc.



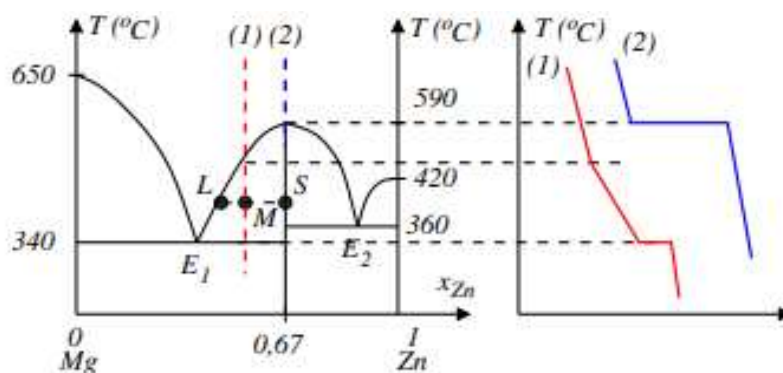
Présence de phases intermédiaires (19)

- 2^{ème} cas : lorsque l'intervalle de compositions est très étroit, on obtient **un composé défini ou intermétallique** (AX BY). Ex : Fer-Carbone ; Magnésium-Silicium.



Présence de composés définis (20)

3.5.6.1. Analyse thermique (21) (22)



Partant d'une phase liquide ayant la composition du composé défini (cas n°2), on observe la courbe de refroidissement d'un corps pur avec un palier à la température de fusion du composé défini. → Pour une composition légèrement inférieure en zinc, on observe un changement de pente à l'apparition de $MgZn_2(s)$, le palier n'étant présent qu'au niveau de l'eutectique E1.

3.5.6.2. Cas du diagramme Fer- Carbone (23) (24)

Le principal élément d'alliage est le carbone. Il peut entrer en solution solide d'insertion dans le fer; les atomes de carbone se glissent alors dans des espaces libres entre les atomes de fer. Une telle insertion n'est possible que parce que l'atome de carbone est petit, mais seulement lorsque l'arrangement des atomes de fer laisse les espaces nécessaires. C'est ainsi que l'on constate une très grande différence de solubilité du carbone dans les deux formes allotropiques du fer, à savoir le fer α (dans lequel le carbone n'est pratiquement pas soluble) et le fer γ (dans lequel le carbone peut se dissoudre). La solution solide de carbone dans le fer α (bien que la solubilité soit très faible) s'appelle ferrite (F), la solution solide de carbone dans le fer γ s'appelle austénite (A). Ainsi donc, dès que l'on forme un alliage Fe-C, on peut mettre du carbone en solution solide dans le fer si l'on chauffe celui-ci pour le porter à l'état γ , mais par contre, en conditions d'équilibre et dès l'instant où le fer revient à l'état α , on doit trouver ce carbone sous forme de précipités (à l'exclusion de la très petite quantité restant en solution solide). Cette précipitation peut se faire sous forme de graphite mais, le plus souvent, elle prend la forme du carbure de fer Fe_3C dénommé cémentite. L'examen de ce diagramme d'équilibre permet de proposer une distinction entre aciers et fontes :

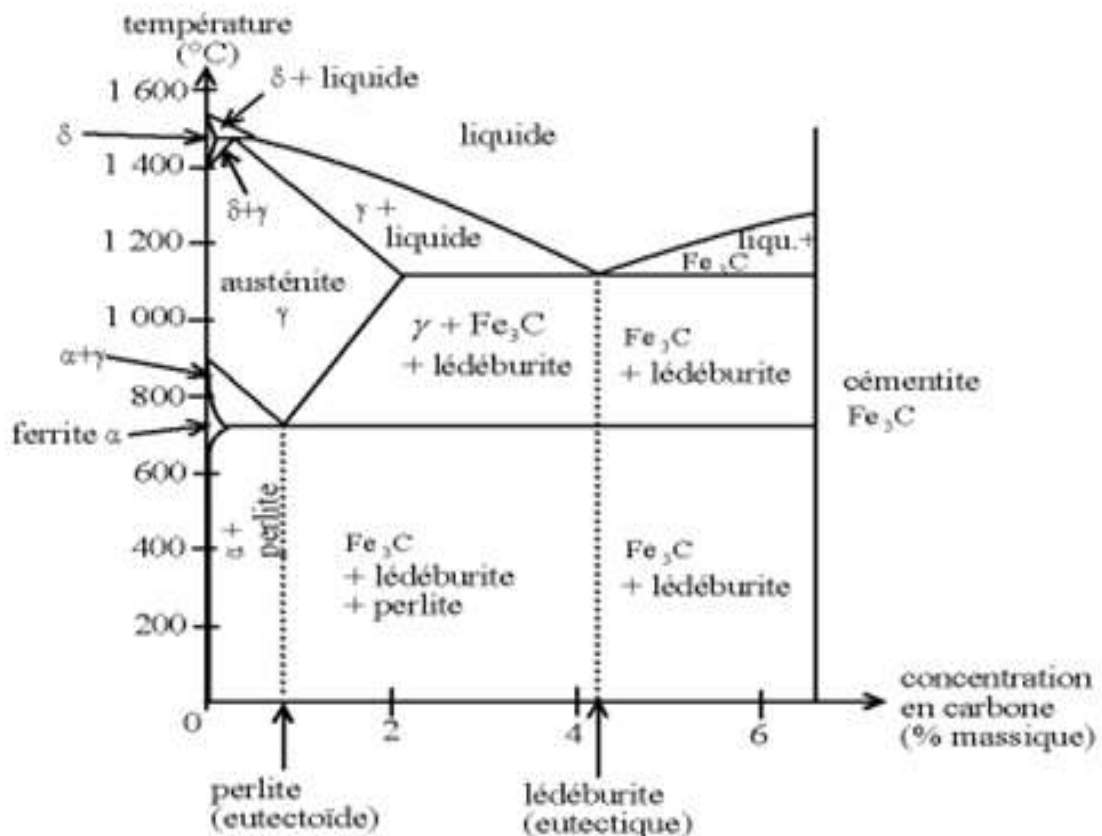


Diagramme de phase de l'alliage Fe-C (18)

- les aciers; alliages fer/carbone dans lesquels le carbone dissous à l'état liquide est totalement en solution solide dans les phases solides formées (fer δ , fer γ) au moment où s'achève la solidification. Tout le carbone présent peut être mis en solution, à l'état solide, par chauffage (d'où, en l'absence d'éléments d'alliage, la limitation à 2,1 % de la teneur en carbone);
- les fontes; alliages fer/carbone dans lesquels une partie du carbone dissous à l'état liquide précipite (sous forme de graphite ou de carbure) au cours de la solidification. Il est impossible, par chauffage, de mettre tout le carbone présent en solution, à l'état solide; seule la fusion le permet.

Le diagramme Fer-carbone contient trois réactions isothermes caractérisées par des paliers :

- Eutectique à 1147°C : il marque la température minimale d'existence du liquide.
- Eutectoïde à 723°C (A1). Il marque la fin de la transformation au chauffage de la perlite en austénite. Au-dessus de 723°C, la perlite n'existe plus .
- Péritectique à 1487°C, mais d'importance négligeable de point de vue industrielle.

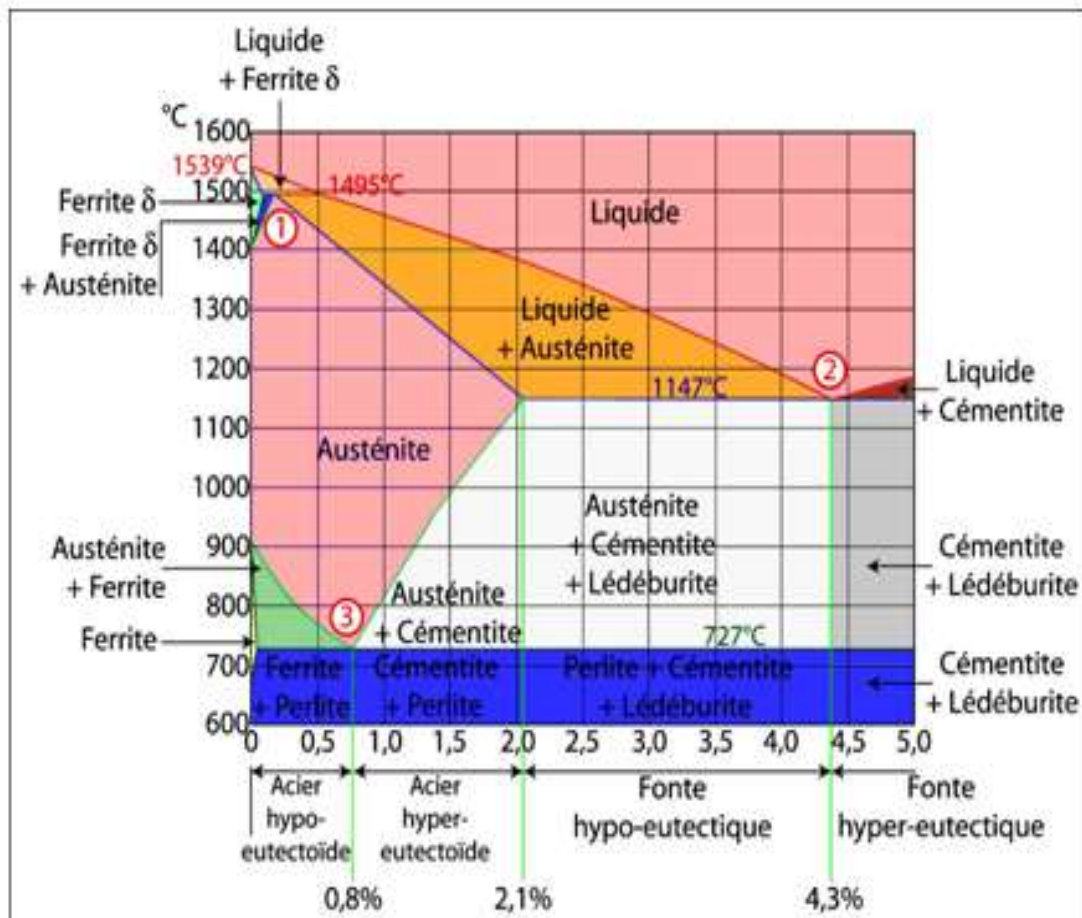


Diagramme de phase de l'alliage Fe-C (13)

- Réaction eutectoïde : Un premier point remarquable doit être noté, correspondant à la teneur de 0,8% C à 723°C, ce point est dit eutectoïde ; les aciers qui contiennent moins de 0,8% C sont dits hypoeutectoïdes et ceux qui sont plus carburés hypereutectoïdes.
- Réaction eutectique : Un deuxième point remarquable doit être noté correspondant à la teneur de 4,3% de carbone à 1147°C, ce point est dit eutectique. A la température eutectique il existe trois phases en équilibre. Le liquide se solidifie, pour former les phases d'austénite et de cémentite on l'appelle lédéburite.
- Réaction péritectique : Un troisième point remarquable correspondant à la teneur de 0,51% de carbone à 1487°C, ce point est dit péritectique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. <http://www.ottdq.com/protheses.php> (24/12/19)
2. M. Dequatremare, T. Devers, Précis des matériaux, DUNOD, Paris 2012.
3. M.F. Ashby, D.R.H. Jones: Matériaux, 2. Microstructure et mise en oeuvre, Dunod, 1991, 385p.
4. J.-P. Bailon, J.-M. Dorlot : Des Matériaux, Presse Internationales Polytechniques, Montréal, 2000, 3ème édition, 736p.
5. <https://www.slideserve.com/isaura/materiaux-dentaires-cours-no-1> (24/12/19)
6. https://fr.wikipedia.org/wiki/Proth%C3%A8se_dentaire (24/12/19)
7. <https://demesure.sciencesconf.org/156844/document> (22/12/19)
8. J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot : Métallurgie générale, Masson édition, Paris, 1984, 2ème éd., 651p.
9. F. Michael, Ashby and David R. H. Jones, matériaux, microstructures, mise en oeuvre et conception DUNOD, Paris, 2008.
10. L. Nazé : Matériaux pour l'ingénieur, Ecoles des mines, 2006.
11. G. Murry, Aide mémoire de Métallurgie, Usine nouvelle Edition DUNOD, Paris, 2010.
12. C. Chaussin et G. Hilly Métallurgie, DUNOD, Paris, 1996.
13. P. MILLET. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires. 2009-2010.
14. <https://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/SM4uc1-2.html> (22/12/19)
15. https://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Alliage_ordonne_desordonne.png (22/12/19)
16. http://www.uqac.ca/chimie_ens/Thermochimie/Chap_hm/CHAP_11.html (22/12/19)
17. P. Lours. Au coeur des matériaux cristallins, Paris ; Presses des Mines, Collection sciences de la matière, 2016.
18. M. Colombié, matériaux métalliques, 2ème Edition DUNOD, Paris 2008.
19. A. Belfar, cours et exercices de cristallographie, photocopié, USTO, 2014-2015.
20. M.F. Ashby, Choix des matériaux en conception mécanique, Dunod, Paris 2000, 482 p.
21. J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie, du minerai au matériau, Masson, Paris (1998), 1107 p.
22. G.E. Dieter, Mc Graw-Hill. Mechanical Metallurgy, New York 1961, 615 p.
23. JP.Bailon, JM. Dorlot: Des matériaux, 3ème édition. Montréal, Presses Internationales Polytechnique, 2000.
24. M. Belahouel. Métallurgie. 2016-2017.

Bon courage