

PASSAGE DU MILIEU ATOMISTIQUE AU MILIEU CONTINU

1.1 STRUCTURE DE LA MATIERE

Depuis l'antiquité, on soupçonnait la matière d'être constituée d'atomes, donc de ne pas être *continue* mais *discrète*. Les principaux états connus de la matière sont :

- les **solides**, constitués en général d'arrangements denses et ordonnés d'atomes ou de molécules, peu déformables, rigides, difficilement compressibles,
- les **solides amorphes** ou **verres**, constitués des mêmes entités mais sous forme dense et désordonnée, peu déformables, difficilement compressibles,
- les **liquides**, qui sont comme des verres mais facilement déformables,
- les **gaz**, beaucoup moins denses, compressibles, pour lesquels les atomes ou molécules interagissent beaucoup moins entre eux,
- les **plasmas**, qui sont des gaz ionisés.

La science des matériaux traitant en général des phases dites condensées, nous nous bornerons donc dans ce cours aux solides (éventuellement amorphes) et aux liquides. Ce qui distingue de prime abord ces deux classes de matériaux est leur comportement mécanique : les premiers ne se déforment que peu et les efforts mis en jeu pour le faire sont importants, alors que les seconds sont caractérisés par une très grande mobilité des atomes (ou molécules) et peuvent donc se déformer sans peine. Dans des conditions de sollicitation mécanique identiques (cf. fig. 1), les efforts mis en jeu pour obtenir un même résultat de déformation diffèrent aisément d'un facteur 10^{20} !

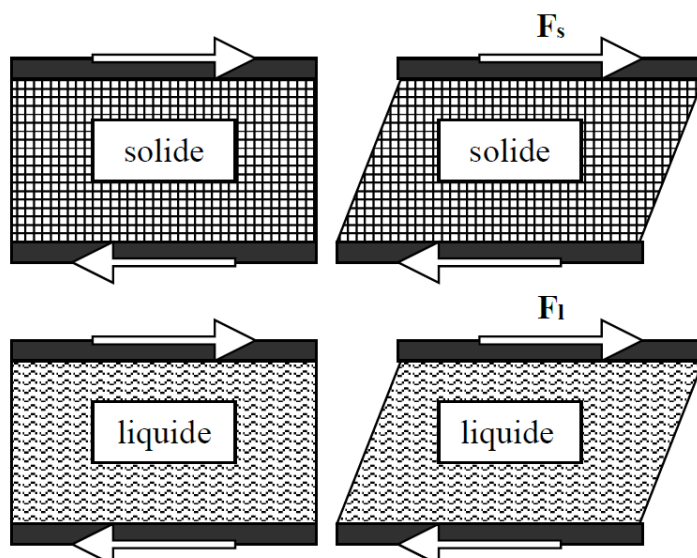


Figure 1.1 :
Pour cisailer un petit parallélépipède rectangle d'un angle donné, la force mise en jeu à l'état solide serait 10^{20} plus grande qu'après avoir liquéfié ce même matériau.

Les solides, mêmes homogènes et donc constitués d'une seule phase (par exemple une aube de turbine de moteur d'avion), sont généralement constitués de différents *grains*, chacun d'eux étant caractérisé par des atomes (ou molécules) régulièrement arrangés selon un réseau cristallographique propre (fig. 2).

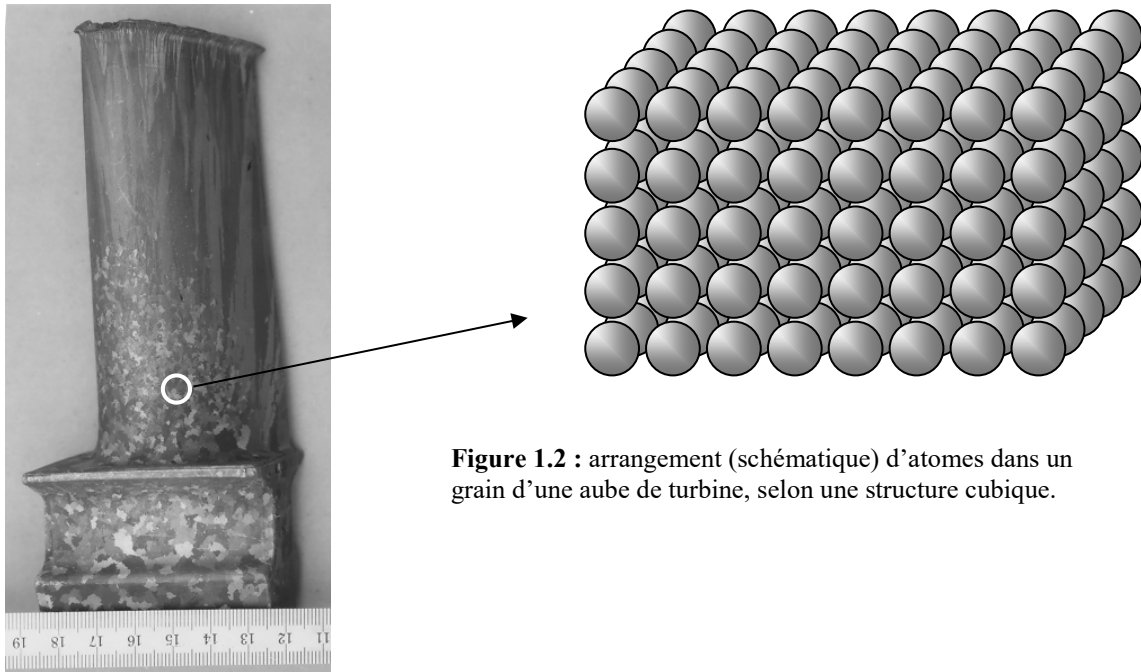


Figure 1.2 : arrangement (schématique) d'atomes dans un grain d'une aube de turbine, selon une structure cubique.

Dans de nombreuses situations, des structures intermédiaires entre l'atome et l'objet sont présentes dans les matériaux : ce sont les *dendrites*. Par ailleurs, plusieurs phases peuvent co-exister, donnant donc des matériaux *hétérogènes*. On peut retrouver des niveaux similaires d'organisation de la structure solide dans les polymères, le béton, le bois, etc. Si les propriétés des matériaux sont effectivement données par les liaisons au niveau le plus intime entre les atomes, la taille des grains, la proportion des différentes phases présentes et leur distribution spatiale sont bien sûr tout aussi déterminantes. Bien que les matériaux soient clairement discrets (constitués d'atomes/molécules) et hétérogènes (présence de grains, de différentes phases), on les traite souvent comme des milieux *continus* et *homogènes*. Afin toutefois d'illustrer le passage du niveau atomique au niveau continu, l'exemple d'un monocristal est traité dans les sections suivantes.

1.2 POTENTIEL D'INTERACTION ATOMIQUE

Prenons le cas d'un monocristal idéal, c'est-à-dire d'un arrangement régulier d'atomes sans défaut et régulier au travers de tout un domaine (cf. fig. 2 droite). Ce pourrait par exemple être un monocristal de silicium utilisé dans presque tous les composants électroniques. Pour simplifier, nous supposons que les atomes sont arrangés selon un *réseau cubique* : chaque atome est donc entouré de six voisins situés à

égale distance, r_0 . Bien que les interactions électroniques liant ces atomes entre eux soient très complexes (domaine de la mécanique quantique), nous allons les simplifier en première approximation à un potentiel (ou une énergie) interatomique fonction de la distance uniquement, $E(r)$ (fig. 1.3). La distance d'équilibre entre deux atomes correspond donc à un minimum d'énergie, noté $-\epsilon_0$ sur la figure 3. Si l'on rapproche deux atomes en deçà de cette valeur, ils se repoussent, si on les éloigne au delà, ils s'attirent.

La force s'exerçant entre eux, également représentée sur la figure 3, dérive du potentiel d'énergie et est donc être décrite comme :

$$F = -\frac{dE}{dr} \quad (1.1)$$

(A noter que cette force (un vecteur) s'exerce de manière centrale, une force négative correspondant à une attraction entre deux atomes). Une énergie d'interaction, $E(r)$, très fréquemment utilisée pour calculer les phénomènes au niveau atomique (*dynamique moléculaire*) est donnée par l'expression de Lennard-Jones :

$$E = \epsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (1.2)$$

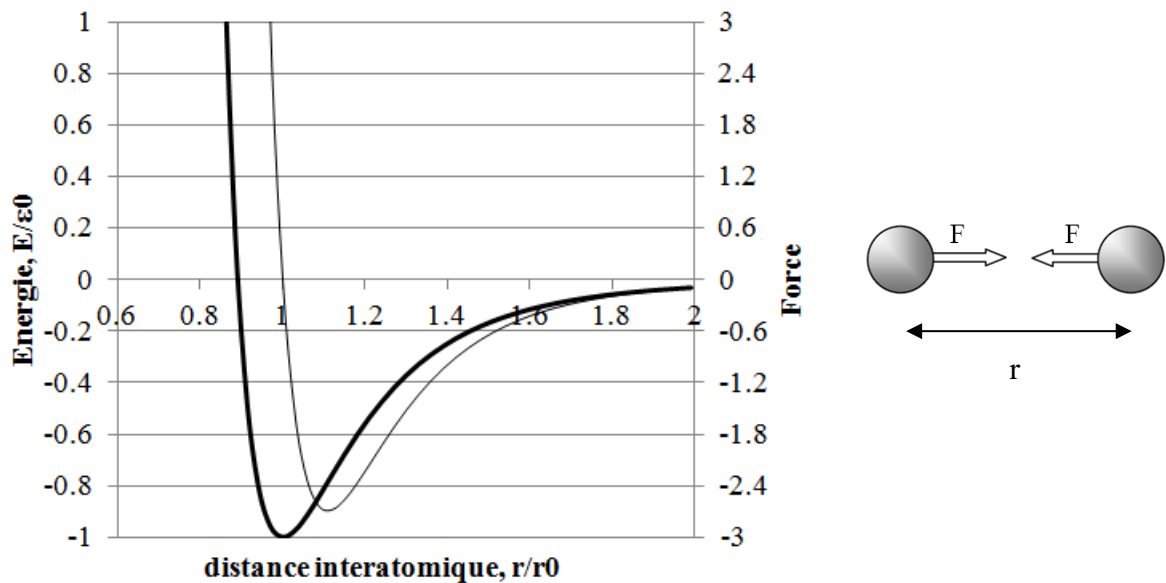


Figure 1.3 : Energie d'interaction (en gras) et force (en trait fin) entre deux atomes en fonction de leur distance interatomique normalisée.

Cette énergie d'interaction ainsi que l'arrangement des atomes étant fixés, on peut maintenant poser quelques questions au sujet des propriétés et du comportement mécanique d'un tel corps solide idéalisé :

- Quelle est sa masse spécifique?

- Quelle est sa résistance maximale, par unité de surface, lorsque l'on cherche à déformer un tel cristal par étirement (on parle alors de *traction*) ?
- Quel est l'incrément de force, δF , à exercer proche du minimum d'énergie (distance interatomique proche de r_0), toujours par unité de surface, pour déplacer les atomes d'une quantité δr ? Dans le cas où δr est perpendiculaire à la surface du cristal, on parlera de *module d'élasticité*, alors que si δr est parallèle à celle-ci, il s'agira du *module de cisaillement*.
- Quelle est l'énergie nécessaire à fournir, par unité de surface, pour séparer le cristal en deux (clivage) ?
- Si l'on perturbe la position d'un atome par rapport à l'équilibre, comment se propage cette perturbation (vitesse de propagation des ondes) ?

1.3 PROPRIETES D'UN MONOCRISTAL

1.3.1 Masse spécifique

La masse spécifique, ρ , du cristal est très facile à calculer si l'on donne la masse atomique, M_A , des atomes le composant. Sachant qu'un atome occupe un volume r_0^3 dans cette structure très simple, la masse spécifique sera simplement donnée par :

$$\rho = \frac{M_A}{N_A} \frac{1}{r_0^3} \quad (1.3)$$

où $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ est le nombre d'Avogadro. Dans le cas de structures cristallographiques plus complexes, par exemple cubique à faces centrées (cfc) (cf. fig.1.4), le volume moyen occupé par un atome peut être un peu plus délicat à calculer. Pour la structure cfc, le volume de la maille cubique élémentaire est toujours donné par r_0^3 , si l'on note toujours r_0 la distance séparant deux atomes selon l'arête du cube. Celle-ci contient 8 atomes sur ses sommets, chacun d'eux appartenant également à 7 autres mailles voisines (donc 1 atome en propre comme pour la structure cubique simple), mais en plus 6 atomes sur les faces, chacun d'eux appartenant également à une maille voisine (donc 3 atomes en propre). Dans ce cas, la masse spécifique serait donnée par :

$$\rho = \frac{M_A}{N_A} \frac{4}{r_0^3} \quad (1.4)$$

Pour l'aluminium, qui a la structure cfc, $M_A = 27$ g/mol et $r_0 = 4,05$ Å. On trouve donc avec (1.4) que $\rho = 2700$ kgm⁻³, ce qui correspond bien à la valeur donnée à

température ambiante. Pour les structures cubiques (simples, centrées et cfc), r_0 est égal au paramètre de maille mais le nombre d'atomes dans la maille varie.

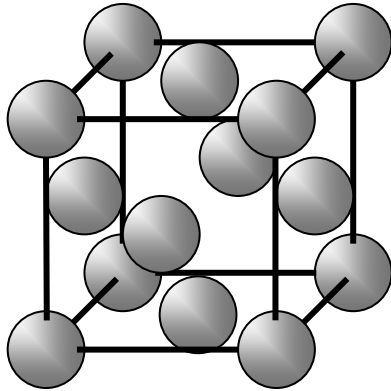


Figure 1.4 : structure cubique à faces centrées (cfc)

1.3.2 Résistance maximale

La résistance maximale du cristal lorsqu'il est étiré à partir de sa position d'équilibre a lieu lorsque la pente de l'énergie interatomique, $E(r)$, est maximum. Ce maximum étant donné par le zéro de la dérivée seconde, il est aisé de démontrer que ceci a lieu pour :

$$r_{\max} = \left(\frac{13}{7} \right)^{1/6} r_0 \quad (1.5)$$

et que par conséquent la force de résistance par unité de surface (qui vaut dans ce cas r_0^2) s'exprime comme :

$$R_{\max} = \frac{F_{\max}}{r_0^2} = \frac{12\varepsilon_0}{r_0^3} \left[\left(\frac{7}{13} \right)^{7/6} - \left(\frac{7}{13} \right)^{13/6} \right] \approx \frac{2.7\varepsilon_0}{r_0^3} \quad (1.6)$$

En prenant une énergie d'interaction, ε_0 , de l'ordre de 1 eV ($1.6 \cdot 10^{-19}$ J) et une distance interatomique de 4 Å, nous trouvons une résistance maximum de $6.75 \cdot 10^9$ Nm⁻² (6.75 GPa). De par les nombreux défauts existant dans les solides réels (dislocations, macles, etc.), cette valeur est certes trop grande par rapport aux valeurs mesurées, mais tout de même de l'ordre de grandeur de celle d'un acier à très haute résistance (environ 1 GPa).

1.3.3 Module élastique

Une des grandeurs mécaniques importantes d'un matériau est sa capacité à résister à un petit incrément de distance, δr , lorsqu'il se trouve proche de sa position d'équilibre mécanique. Lorsque le déplacement est effectué perpendiculairement à la surface du cristal (traction simple), on parle de *module élastique* (cf. fig. 1.5). La force développée

pendant cet incrément de distance vaut δF et est à nouveau normalisée par l'unité de section transverse (r_0^2). Le déplacement δr est quant à lui normalisé par la distance à l'équilibre, r_0 . Nous verrons plus tard que le rapport $\delta r/r_0$ n'est rien d'autre que la *déformation* du matériau. Le module élastique, qui est donc proportionnel à la pente de la courbe $F(r)$ en $r = r_0$ (cf. fig. 1.3), peut donc s'écrire comme :

$$E_{el} = -\frac{dF}{r_0^2} \frac{r_0}{dr} = -\frac{1}{r_0} \left(\frac{dF}{dr} \right)_{r_0} = \frac{1}{r_0} \left(\frac{d^2E}{dr^2} \right)_{r_0} \quad (1.7)$$

Le module élastique, E_{el} , est lié à la dérivée seconde (la courbure) de la forme du potentiel (ou de l'énergie) interatomique, $E(r)$. En utilisant l'expression (1.2), on obtient :

$$E_{el} = \frac{72\varepsilon_0}{r_0^3} \quad (1.8)$$

Cette valeur exprimée dans les mêmes unités que R_{max} est toutefois de nature différente : R_{max} est une force maximale (normalisée par la surface) que peut subir le matériau idéalisé, alors que E_{el} représente un incrément de force (toujours normalisée par la surface) pour un incrément de distance (normalisé par la distance à l'équilibre). Dans le cas présent, E_{el} vaut environ 27 R_{max} , soit environ 180 GPa pour les valeurs choisies précédemment.

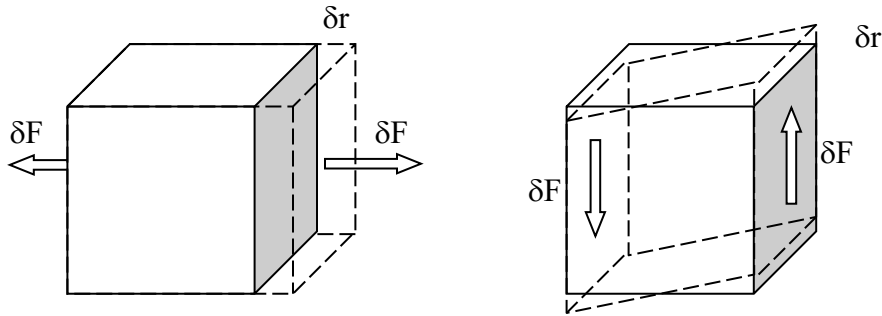


Figure 1.5 : Modules d'élasticité (gauche) et de cisaillement (droite).

1.3.4 Energie de surface

L'énergie de surface, γ , d'un cristal peut être définie comme l'énergie nécessaire à fournir, par unité de surface, pour rompre les liaisons entre les atomes situés de part et d'autre de cette surface. On parle aussi de travail de *clivage*, l'opération de clivage consistant effectivement à séparer un cristal en deux. Pour une surface parallèle au réseau cubique des atomes, cette énergie de surface vaut simplement :

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_0}{r_0^2} \quad (1.9)$$

le facteur $\frac{1}{2}$ tenant compte du fait que deux surfaces sont créées lors de cette opération. Avec les valeurs choisies précédemment, on obtient $\gamma = 0.5 \text{ Jm}^{-2}$, ce qui est là aussi du bon ordre de grandeur.

1.3.5 Vitesse de propagation d'onde

Après des valeurs de mécanique « statique », c'est-à-dire où la dynamique et donc l'inertie des atomes n'intervient pas, considérons maintenant la vitesse à laquelle peut se propager une perturbation de la position d'un atome. On peut par exemple appliquer un choc sur une face d'un cristal qui déplacerait localement les atomes de surface d'une quantité δr , et calculer alors comment les autres atomes vont bouger. En supposant un déplacement selon la direction x , l'équation qui va régir le mouvement d'un atome quelconque du cristal, est simplement donnée par la loi de Newton :

$$m \frac{d^2 X_0}{dt^2} = F_+ - F_- \quad (1.10)$$

où F_+ et F_- sont les forces exercées par les deux voisins directs de l'atome étudié et dont la position en x est donnée par X_0 (fig. 1.6). Or, ces forces peuvent s'exprimer à l'aide de la position actuelle des atomes et de l'expression (1.1) :

$$F_+ = -\frac{dE}{dr} \text{ pour } r_+ = X_+ - X_0 \quad \text{et} \quad F_- = -\frac{dE}{dr} \text{ pour } r_- = X_0 - X_- \quad (1.11)$$

X_+ et X_- sont les positions actuelles des deux atomes voisins. Compte tenu que les forces sont nulles pour $r_{+/-} = r_0$ et que l'on a des petits déplacements proches de l'équilibre, on peut aussi écrire :

$$F_+ = -\frac{d^2 E}{dr^2} (X_+ - X_0 - r_0) \quad F_- = -\frac{d^2 E}{dr^2} (X_0 - X_- - r_0) \quad (1.12)$$

En insérant la relation (1.15) dans (1.13), nous obtenons :

$$m \frac{d^2 X_0}{dt^2} = -\frac{d^2 E}{dr^2} (X_+ - 2X_0 + X_-) \quad (1.13)$$

Or, la dernière parenthèse de (1.16) peut aussi s'exprimer comme :

$$(X_+ - 2X_0 + X_-) = \frac{\partial^2 X_0}{\partial x^2} r_0^2 \quad (1.14)$$

A noter que les dérivées droites ont été remplacées par des dérivées partielles, puisque le champ de position des atomes, $X_0(x,t)$, est supposé maintenant dépendre de la position x dans le cristal et du temps t . En prenant les définitions de la masse spécifique et du module élastique, on aboutit au résultat :

$$\rho \frac{\partial^2 X_0}{\partial t^2} = -E_{el} \frac{\partial^2 X_0}{\partial x^2} \quad (1.15)$$

qui n'est autre qu'une équation de propagation d'onde, dont les solutions sont du type :

$$X_o(x,t) = A \sin (kx \pm \omega t) \quad (1.16)$$

avec la vitesse de propagation : $v = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{E_{el}}{\rho}}$ (1.17)

En reprenant les valeurs calculées précédemment ($E_{el} = 180$ GPa et $\rho = 2700 \text{ kgm}^{-3}$), la vitesse de propagation d'onde est égale à 8165 ms^{-1} , soit environ 24 fois la vitesse du son dans l'air (340 m/s). Enfin, remarquons que des ondes de type cisaillement peuvent également se propager dans un corps solide (déplacement des atomes dans la direction perpendiculaire à celle de la propagation) contrairement à des milieux liquides ou gazeux.

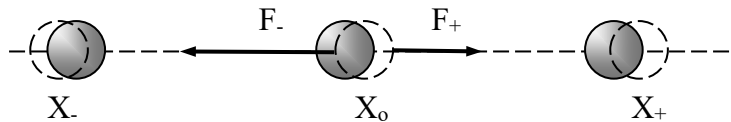


Figure 1.6 : forces et positions d'atomes voisins lors de la propagation d'onde de type compressif selon x

Exercices

Exercice 1.1 : Potentiel d'interaction atomique

On considère l'énergie d'interaction entre deux atomes, donnée par le potentiel de Lennard-Jones (eq. 1.2) :

$$E(r) = \varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

où r est la distance entre les atomes, prise d'un centre à l'autre dans une structure cubique simple et ε_0 et r_0 sont des constantes.

1. Démontrer que l'énergie d'interaction est minimale en $r = r_0$
2. Calculer la force maximale d'interaction entre les atomes.
3. Calculer la résistance maximale (théorique) en traction, suivant une direction perpendiculaire au plan (100) puis au plan (110).
4. Démontrer que le module d'élasticité, E_{el} , peut être approximé par $E_{el} = 72 \frac{\varepsilon_0}{r_0^3}$ pour une direction de sollicitation perpendiculaire au plan (100).

Exercice 1.2

Le nickel a une structure cfc (cubique à faces centrées) et un rayon atomique de $1,24 \text{ \AA}$. Calculer l'énergie interfaciale γ du nickel pour les plans (100), (110) et (111). Pour ce faire, on définira pour chacun des plans la surface S et le nombre d'atomes n à considérer pour calculer γ . Faire les applications numériques en prenant ε_0 égale à 1 eV .

Exercice 1.3 : Module d'élasticité en compression hydrostatique

Le module d'élasticité en compression s'exprime comme $K = -V \frac{dp}{dV} \Big|_{r=r_0}$ ou p présente la pression exercée sur un volume V du solide. On fait l'hypothèse d'un système sphérique de rayon r et on exprime K comme un produit de dérivées $K = -V \frac{dp}{dV} = -V \frac{dP}{dF} \frac{dF}{dr} \frac{dr}{dV}$ ou F est la force appliquée sur la sphère.

1. montrer que K vaut $\frac{6\varepsilon_0}{\pi r_0^3}$ dans le cas du potentiel de Lennard-Jones.
2. Calculer K pour l'aluminium en prenant $\varepsilon_0 = 1 \text{ eV}$ et $r_0 = 4 \text{ \AA}$.
3. Les lois du comportement élastique des solides donne $K = \frac{E_{el}}{3(1-2\nu)}$, E_{el} étant le module de Young et ν le coefficient de Poisson. Calculer K pour l'aluminium avec $E_{el} = 70 \text{ GPa}$ et $\nu = 0.33$.
4. Expliquer cette différence.

NB : Calculer K dans l'hypothèse du potentiel de Morse donné à l'exercice 1.5.

Exercice 1.4 : vitesse de propagation d'une onde dans l'aluminium

L'aluminium possède une structure cubique à faces centrées. A partir du potentiel de Lennard-Jones, et connaissant le rayon atomique (143 pm), ainsi que la masse molaire ($M_{Al} = 27 \text{ g/mol}$), calculer la vitesse de propagation d'une onde selon la direction $\langle 100 \rangle$ en prenant ε_0 égale à 1 eV.

Exercice 1.5

On considère le potentiel de Morse qui donne l'énergie entre les atomes pour un cristal à structure cubique simple de paramètre de maille r_0 : $E(r) = \varepsilon_0 \{ e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)} \}$

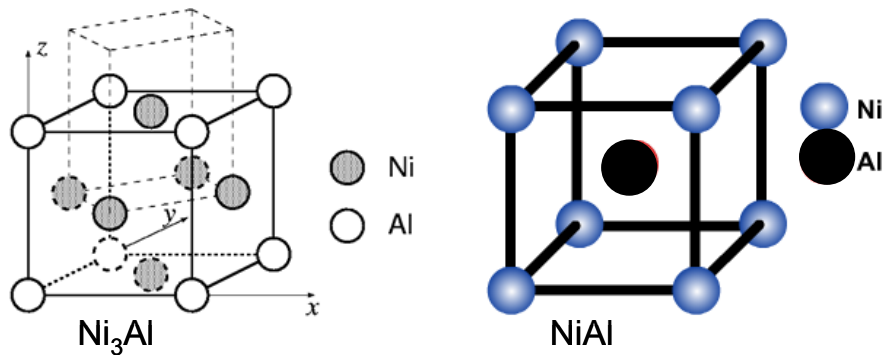
ou r est la distance entre les atomes et α et ε_0 sont des constantes positives.

- a) Quelle sont les unités de α et ε_0 ?
- b) Montrer que l'énergie est effectivement minimale (la force nulle) pour $r = r_0$ et qu'elle vaut alors $-\varepsilon_0$.
- c) Calculer la valeur du paramètre de maille r_0 dans le cas du Gallium (structure cubique simple) sachant que sa densité est de 5.91 et que sa masse molaire est 69.72 g/mole.
- d) Déterminer littéralement le module d'élasticité du Gallium selon une direction $\langle 100 \rangle$ en ne considérant que les interactions entre plus proches voisins. Que vaut alors la constante α pour obtenir un module de 200 GPa ? On prendra ε_0 égale à 1 eV.
- e) Calculer la résistance maximale du cristal de Gallium
- f) Calculer son énergie de surface pour un plan (100).

Exercice 1.6

Les structures cristallines des deux intermétalliques Ni_3Al et $NiAl$ sont présentées sur la figure ci-dessous. Déterminer pour chacune des structures le motif et le réseau cristallin et la masse spécifique du composé intermétallique.

On donne les masses molaires : $M_{\text{Al}} = 26,98 \text{ g/mol}$ et $M_{\text{Ni}} = 51,71 \text{ g/mol}$ et les paramètres de maille: $a_{\text{Ni}_3\text{Al}} = 0,357 \text{ nm}$ et $a_{\text{NiAl}} = 0,288 \text{ nm}$.



Exercice 1.7 : Énergie interfaciale

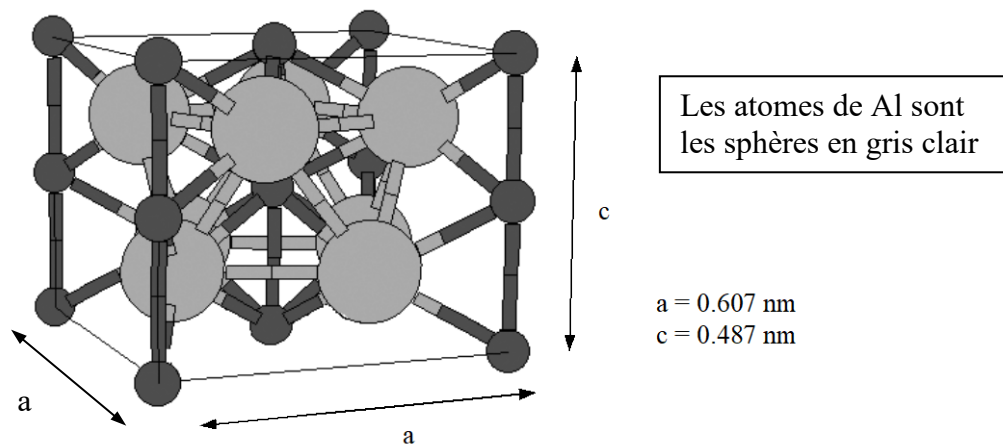
Le Fe a une structure cubique centrée (bcc) à température ambiante. Son rayon atomique est $R = 0,126 \text{ nm}$. Déterminer les formules littérales donnant :

- le paramètre de la maille a ,
- l'énergie interfaciale du Fe pour les faces (100), (110) et (111) du cristal.
- et la masse spécifique du Fe.

Faire les applications numériques en prenant ε_0 égale à 1 eV.

Exercice 1.8: Masse volumique du composé intermétallique Al_2Cu

Déterminez la masse volumique (ou masse spécifique) du composé intermétallique Al_2Cu sachant que la phase Al_2Cu a une structure tétragonale (voir figure ci-dessous) et que $M_{\text{Al}} = 27 \text{ g/mol}$ et $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g/mol}$.



Structure cristallographique de l' Al_2Cu (tétragonal C16).

Exercice 1.9 : Énergie de clivage dans le système hexagonal

Le zinc a une structure hexagonale compacte avec pour paramètres de maille $a = 0,266 \text{ nm}$ et $c = 0,495 \text{ nm}$. En prenant les interactions entre plus proches voisins uniquement, calculer l'énergie de clivage (ou rupture) d'un plan basal (0001) perpendiculaire à c et d'un plan latéral (1100) parallèle aux axes c et a . On prendra $\varepsilon_0 = 0,5 \text{ eV}$. En déduire l'anisotropie entre ces deux plans en faisant le rapport des énergies interfaciales.