

TD 9 : Microstructures (quelques exercices sur les matériaux inorganiques)

Exercice 1 : Energie de surface d'une structure cubique à faces centrées

On note ϵ l'énergie de liaison, S la surface par atome dans le plan de surface et B le nombre de liaisons « perdues » par chaque atome du plan de surface, en ne considérant que les premiers voisins.

On commence par calculer la valeur de B dans les trois cas donnés par l'énoncé, pour un atome à l'intérieur de la structure CFC. Dessiner pour cela une structure CFC et les plans correspondants.

- Plans $\{111\}$: chaque atome a 6 premiers voisins dans le plan. Il en reste donc 6 qui, par raison de symétrie se trouvent pour moitié (3) au-dessus et pour moitié (3) au-dessous, d'où $B = 3$.
- Plans $\{200\}$: chaque atome a 4 premiers voisins dans le plan donc (pour des raisons de symétrie) 4 au-dessus et 4 au-dessous, ce qui donne $B = 4$.
- Plans $\{220\}$: chaque atome a 2 premiers voisins dans le plan donc (pour des raisons de symétrie) 5 au-dessus et 5 au-dessous, d'où $B = 5$.

On calcule ensuite la valeur de S pour chacune des trois configurations, représentées sur la figure ci-dessous, en sachant que la distance entre plus proches voisins est égale à la demi-diagonale des faces du cube, soit $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ si a est le paramètre de maille du cube.

<p>Pour les plans $\{111\}$: $S = \left(a \frac{\sqrt{2}}{2}\right) \cdot \left(a \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}\right) = \frac{a^2 \sqrt{3}}{4}$</p>	
<p>Pour les plans $\{200\}$: $S = \left(a \frac{\sqrt{2}}{2}\right) \cdot \left(a \frac{\sqrt{2}}{2}\right) = \frac{a^2}{2}$</p>	
<p>Pour les plans $\{220\}$: $S = \left(a \frac{\sqrt{2}}{2}\right) \cdot (a) = \frac{a^2 \sqrt{2}}{2}$</p>	

L'énergie de surface est égale, par atome, à $B \cdot \epsilon / 2$ (chaque atome ne perd que la moitié de l'énergie de liaison qui le liait à son voisin). Pour calculer ϵ , on peut utiliser la chaleur latente de sublimation et considérer qu'elle est égale à $12 \epsilon / 2$ (il faut rompre les 12 liaisons pour passer à l'état de vapeur). L'énergie de surface par atome vaut donc $B \cdot \epsilon / 12$.

On en déduit les valeurs suivantes :

Energie d'interface solide/vapeur	Par atome : $B.\epsilon / 12$	Par unité de surface : $B.\epsilon. / 12 S$
Plans {111}	$\frac{1}{4} \cdot \frac{L_s}{N_a} = 0,25 \cdot \frac{L_s}{N_a}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \frac{L_s}{a^2 N_a} \approx 0,58 \cdot \frac{L_s}{a^2 N_a}$
Plans {200}	$\frac{1}{3} \cdot \frac{L_s}{N_a} \approx 0,33 \cdot \frac{L_s}{N_a}$	$\frac{2}{3} \cdot \frac{L_s}{a^2 N_a} \approx 0,67 \cdot \frac{L_s}{a^2 N_a}$
Plans {220}	$\frac{5}{12} \cdot \frac{L_s}{N_a} \approx 0,42 \cdot \frac{L_s}{N_a}$	$\frac{5\sqrt{2}}{12} \cdot \frac{L_s}{a^2 N_a} \approx 0,59 \cdot \frac{L_s}{a^2 N_a}$

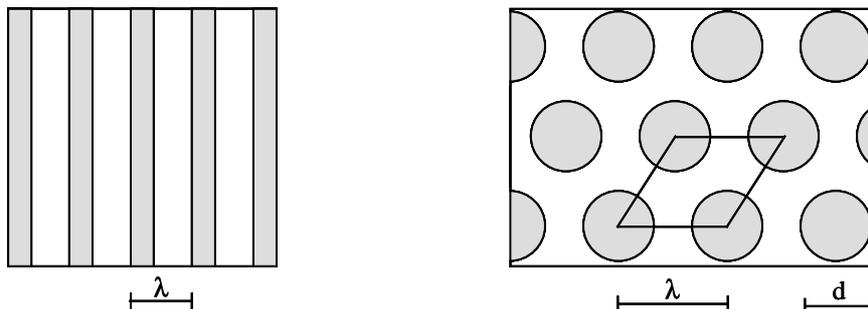
Pour faire ce calcul nous avons fait implicitement plusieurs hypothèses :

- L'énergie de surface est une enthalpie libre tandis que la chaleur latente de sublimation est une enthalpie. Il faut y ajouter le terme $(-T.\Delta S)$ qui n'est pas nul (la vapeur est plus « désordonnée » que le liquide). Ceci conduit à une diminution de l'énergie d'interface, d'une valeur d'environ 15 à 20%.
- La surface n'est pas contaminée par une espèce chimique. On sait pourtant que dans la réalité de nombreuses espèces peuvent être adsorbées à la surface des matériaux, réduisant là aussi l'énergie de surface.

Exercice 2 : Morphologie des alliages eutectiques et eutectoïdes

On représente les deux morphologies en coupe sur le schéma ci-dessous, en supposant que la phase α est majoritaire et que la phase β est minoritaire. Le parallélogramme sur la figure de droite représente un motif du réseau hexagonal 2D. La longueur du motif est notée λ dans les deux cas. L'énergie d'interface entre les deux phases est notée γ .

Pour une longueur unité dans la troisième direction on calcule l'énergie de surface pour chacune des deux configurations.



Pour la configuration lamellaire : cette énergie vaut $2\gamma/\lambda$ par unité de volume, quelles que soient les fractions relatives des phases.

Pour la configuration en bâtonnets : on calcule les fractions relatives des phases et l'énergie d'interface dans le parallélogramme de la figure ci-dessus.

Surface totale d'interface : elle est proportionnelle au périmètre des disques (le parallélogramme en contient exactement un), soit $\pi d \gamma$.

Fraction de phase β : on a un disque de surface $\frac{\pi \cdot d^2}{4}$ dans un parallélogramme de surface :

$\lambda \cdot (\lambda \cdot \sin(60^\circ)) = \frac{\lambda^2 \sqrt{3}}{2}$, soit une fraction de phase β égale à : $f_\beta = \frac{\pi \cdot d^2}{2 \cdot \lambda^2 \cdot \sqrt{3}}$ et une énergie de surface égale à : $\frac{2 \pi d \gamma}{\lambda^2 \sqrt{3}}$ par unité de volume.

La configuration en bâtonnets est plus stable pour $\frac{2 \gamma}{\lambda} \geq \frac{2 \pi d \gamma}{\lambda^2 \sqrt{3}}$, soit $\frac{\lambda}{d} \geq \frac{2}{\sqrt{3}}$, ce qui donne une

fraction de phase β $f_\beta \leq \frac{3}{\pi^2} \cdot \frac{\pi}{2\sqrt{3}}$ ou encore : $f_\beta \leq \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \approx 28\%$ de phase β .

Cette valeur est bien inférieure à 50%, ce qui conduit aux configurations suivantes :

- entre 0 et 28% de phase β : bâtonnets β dans une matrice α ;
- entre 28 et 72% de phase β : lamelles α et β parallèles ;
- entre 72% et 100% de phase β : bâtonnets α dans une matrice β .