

Nanomatériaux

Anaël Lemaître

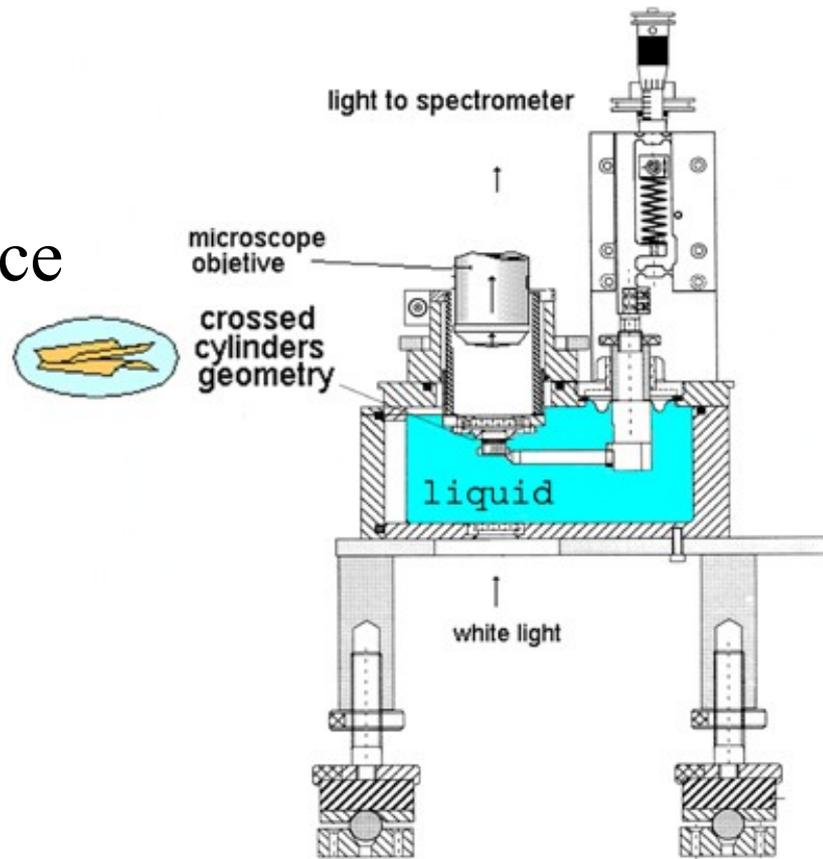
anael.lemaitre@lcpc.fr

Projet d'exposé I

Méthodes d'observation

Mécanismes de la friction:

1. Surfaces rugueuses
2. Surfaces lisses
3. Appareil à force de surface



BASIC SURFACE FORCE APPARATUS MARK 4

Projet d'exposé II

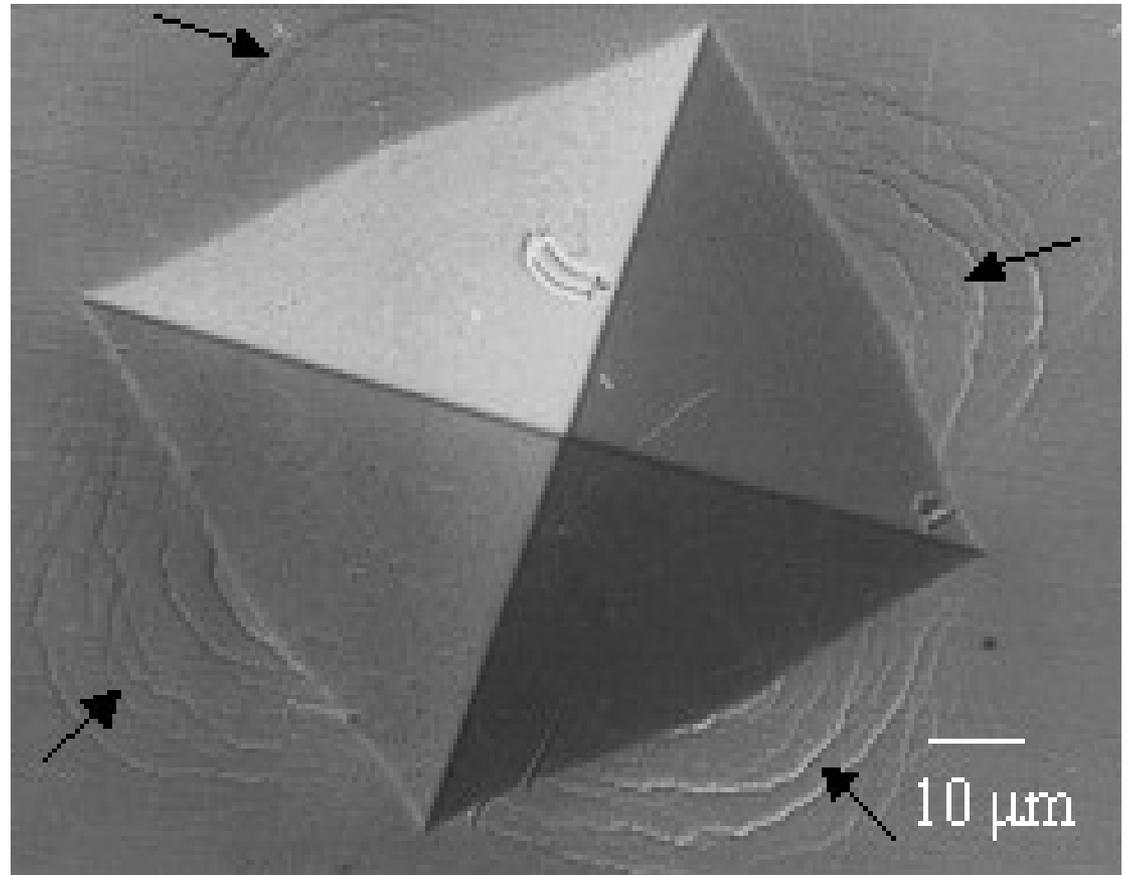
Méthodes d'observation

Identification des atomes en AFM

Projet d'exposé III

Méthodes d'observation

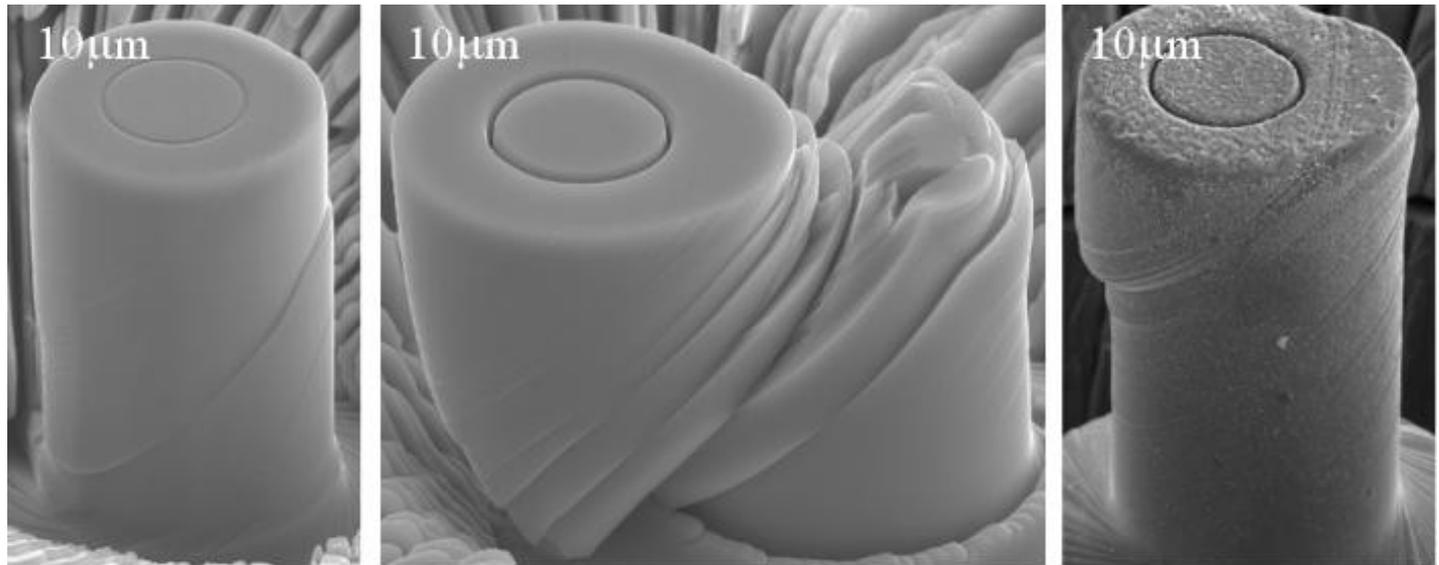
Nanoindentation:



Projet d'exposé III

Méthodes d'observation

Nanoindentation:

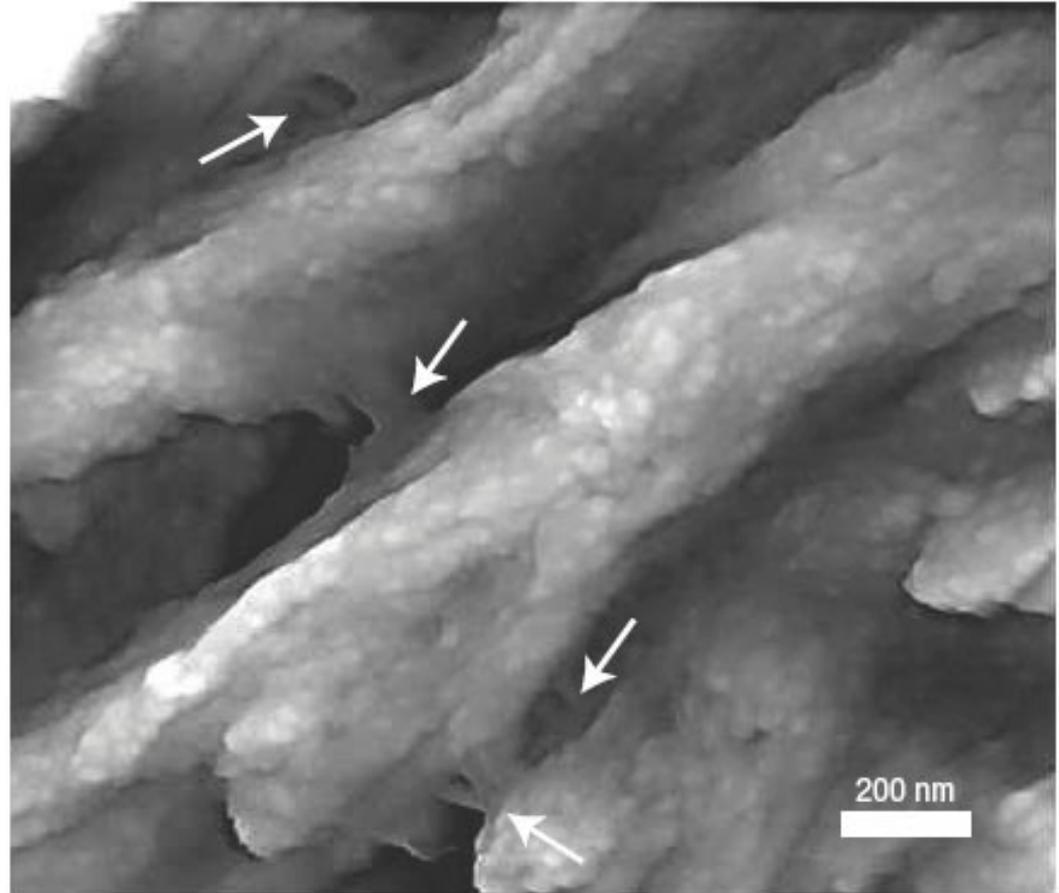


Projet d'exposé IV

Biomatériaux

Structure de l'os:

1. Matériau composite à petite échelle
2. Présence de colles polymères

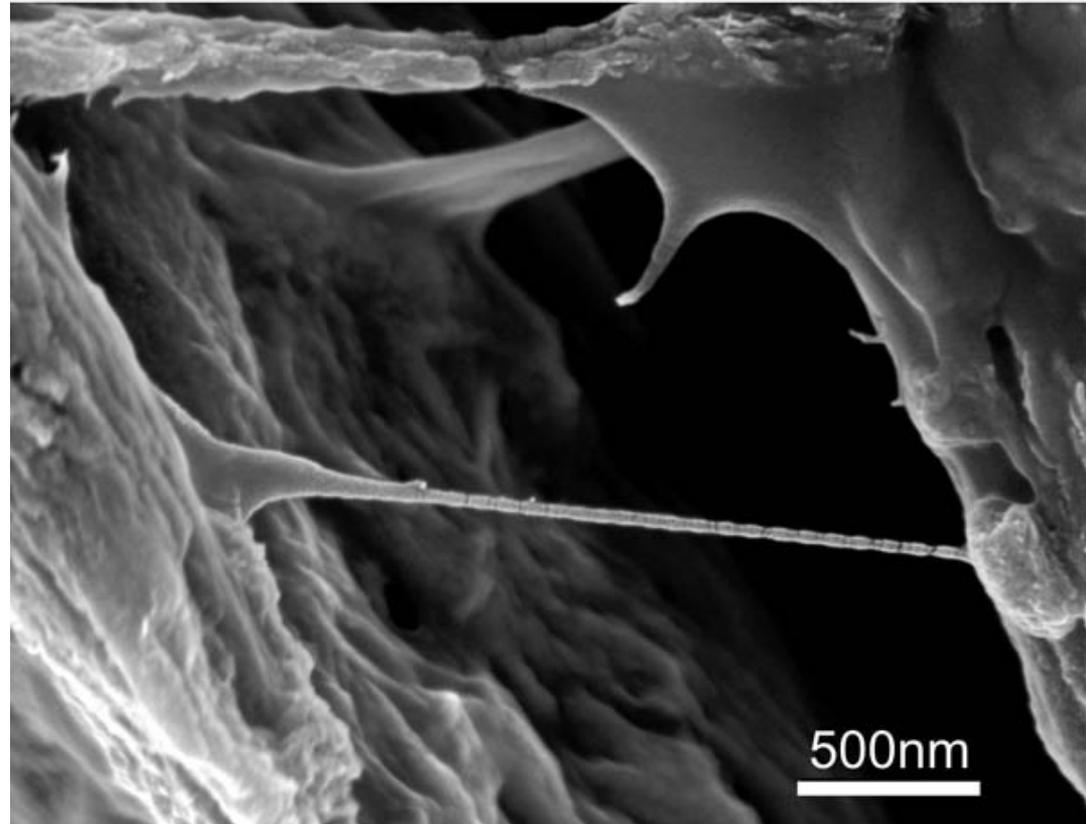


Projet d'exposé IV

Biomatériaux

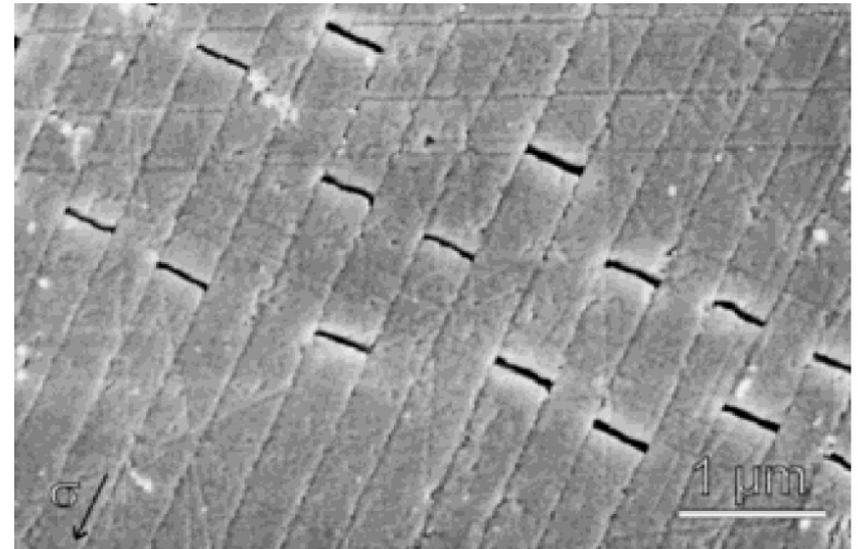
Structure de l'os:

1. Matériau composite à petite échelle
2. Présence de colles polymères



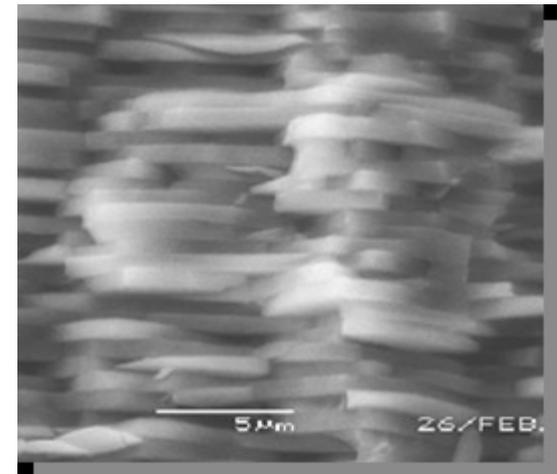
Projet d'exposé V

Biomatériaux



Fracture d'un coquillage:

1. Matériau composite à petite échelle
2. Lecture d'un article scientifique



Projet d'exposé VI

Biomatériaux

Le gecko, la mouche et la grenouille

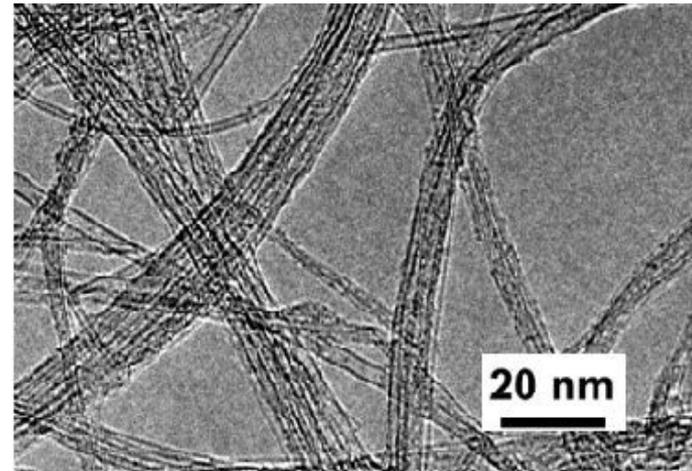
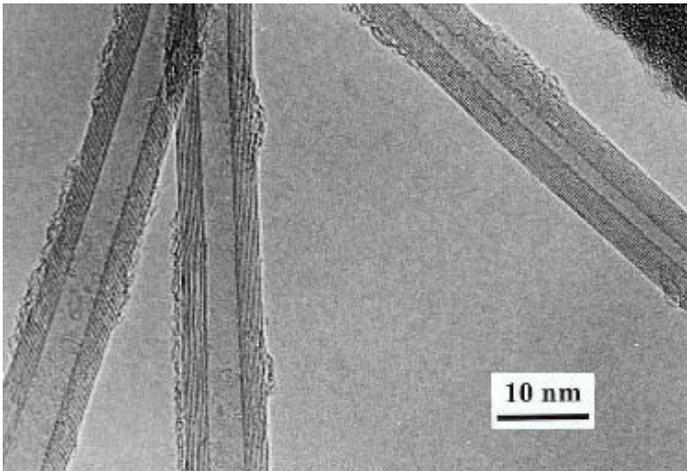
1. Mécanismes de l'adhésion
2. Quelles sont les pattes les plus fines?
3. Adhésion sèche ou humide?

Projet d'exposé VII

Matériaux nanostructurés

Nanotubes:

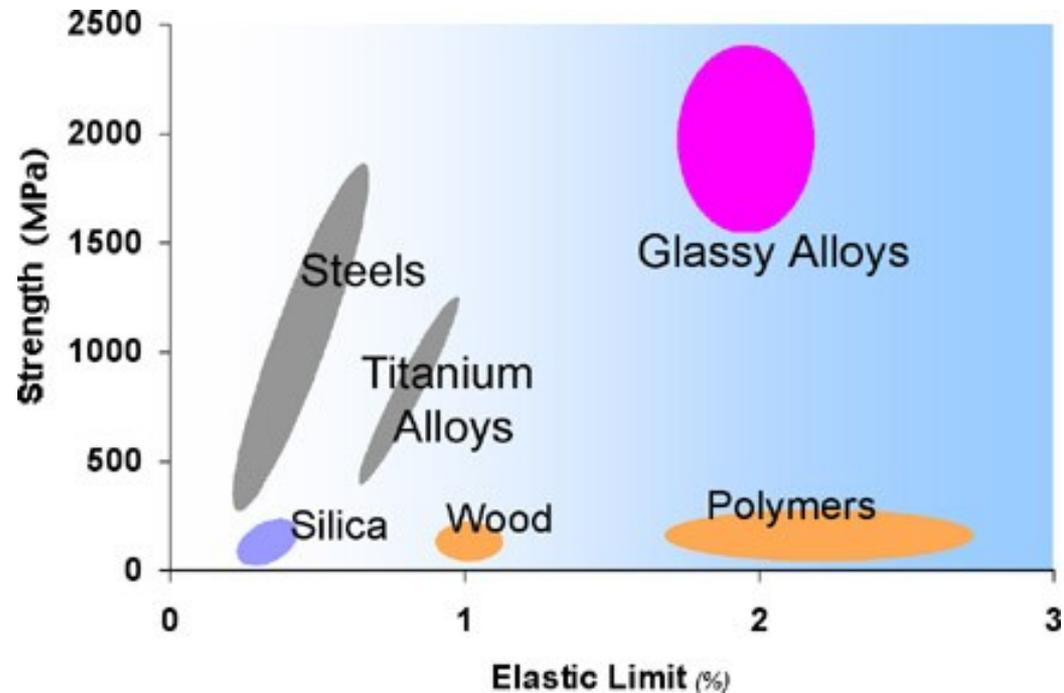
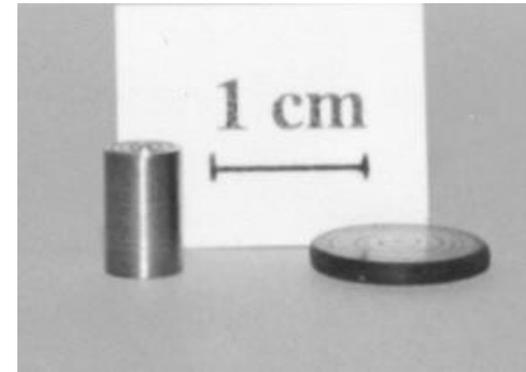
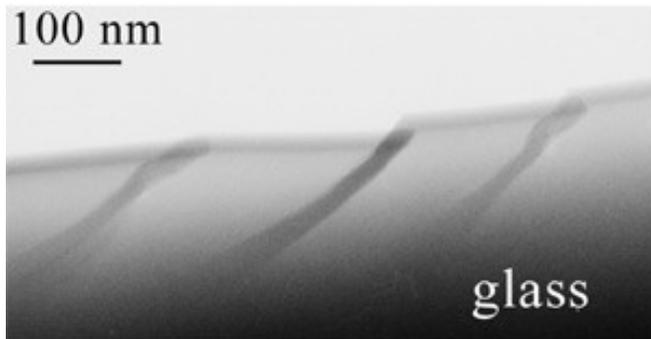
1. Procédés de fabrication
2. Propriétés physiques
3. Utilisation industrielle



Projet d'exposé VIII

Matériaux nanostructurés

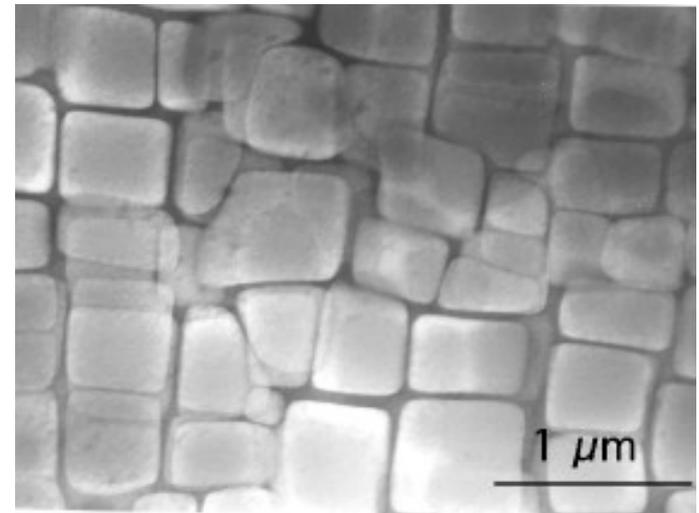
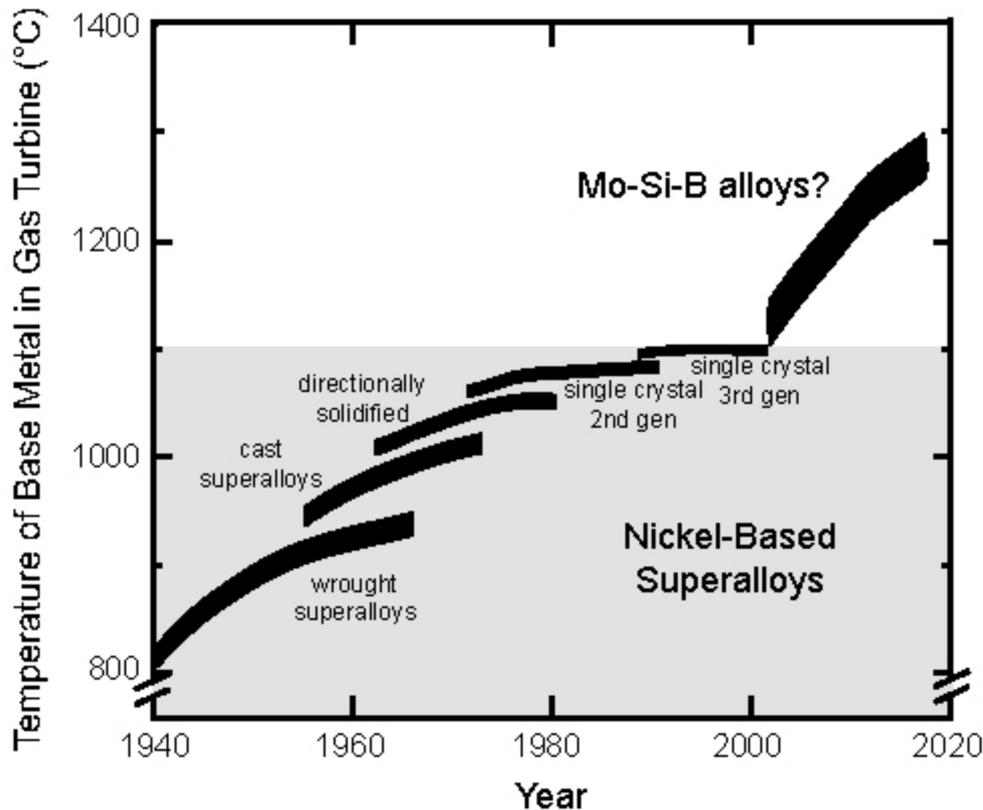
Verres métalliques



Projet d'exposé IX

Matériaux nanostructurés

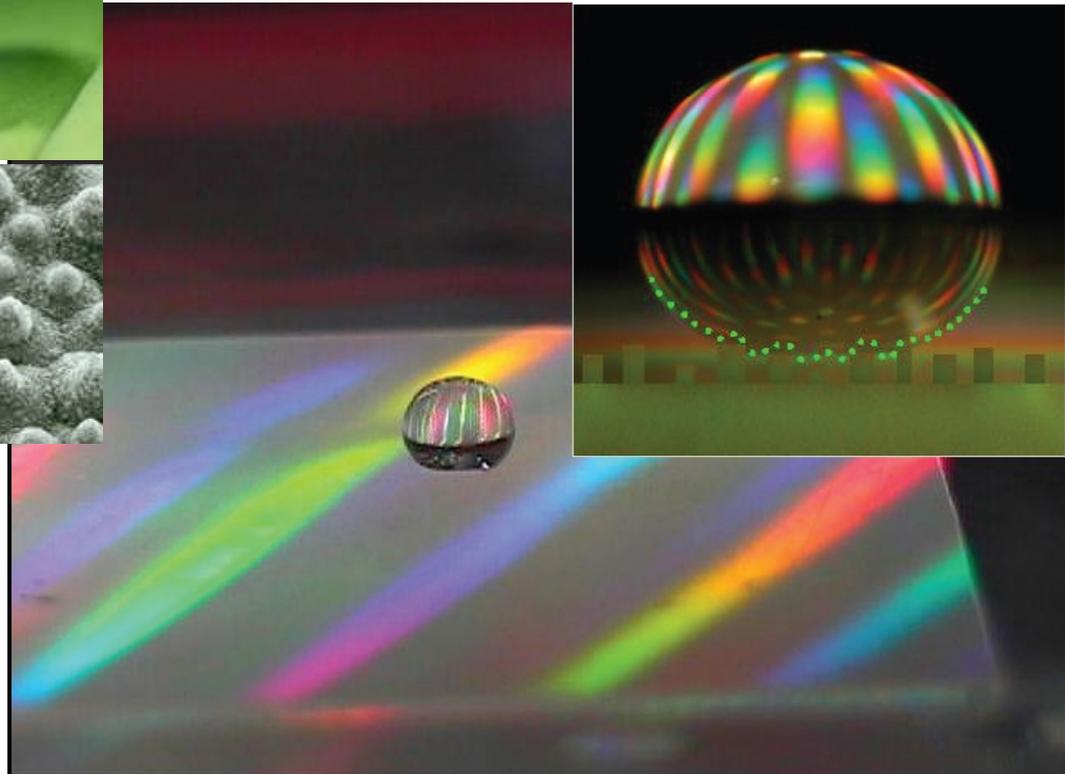
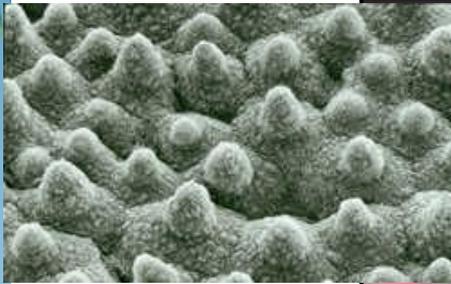
Hyperalliages



Projet d'exposé X

Matériaux nanostructurés

Surfaces nanotexturées



Projet d'exposé XI

Matériaux nanostructurés

Films minces & croissance épitaxiale

Exercice 0

Exercice: On cherche à estimer des ordres de grandeur, pour un objet de taille caractéristique L .

Question: Estimer, dans l'ordre:

- sa surface S
- sa masse M
- la force de gravité s'exerçant sur lui
- la pression correspondante
(imaginer que l'objet est posé sur une surface)
- la force de Van der Waals / la pression correspondante
- la force de friction solide
- la force de striction

Quelles conclusions en tirez vous?

Plan du cours

- Top-down: éléments de thermodynamique
 - Cristallisation, décomposition spinodale
 - Équilibre thermodynamique d'un alliage
- Bottom-up:
 - Interactions élémentaires et cohésion des solides
 - Méthodes numériques
- Mécanismes élémentaires de la déformation
 - Élasticité
 - Plasticité/fluage

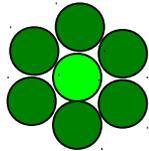
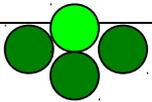
Exercice 1

Exercice: Vous jetez un peu d'eau (ou de l'huile) sur une surface parfaitement plane (ex: sur une poêle en téflon).

Question: Quelle est l'épaisseur du film fluide?

Pour vous aider: Pour commencer on supposera que l'énergie de cohésion d'une molécule est de l'ordre de 1eV, et que les molécules sont à une distance de 0.4nm.

Tension superficielle



Une molécule de la surface du fluide a environ deux fois moins de voisins qu'une molécule de l'intérieur.

Créer une surface A coûte une énergie γA , où:

$$\gamma = \frac{\mu^i}{2a^2}$$

μ^i = Énergie interne, ou énergie de cohésion du fluide

a = Distance intermoléculaire à la surface

Tension superficielle et gravité

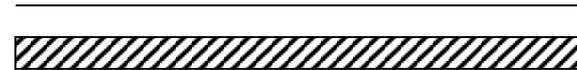


$$S = E_{\text{sec}}^{\text{substrat}} - E_{\text{mouillé}}^{\text{substrat}} = \underbrace{\gamma_{SG} - (\gamma + \gamma_{SL})}_{\text{Paramètre d'étalement}}$$

Paramètre d'étalement

2 situations:

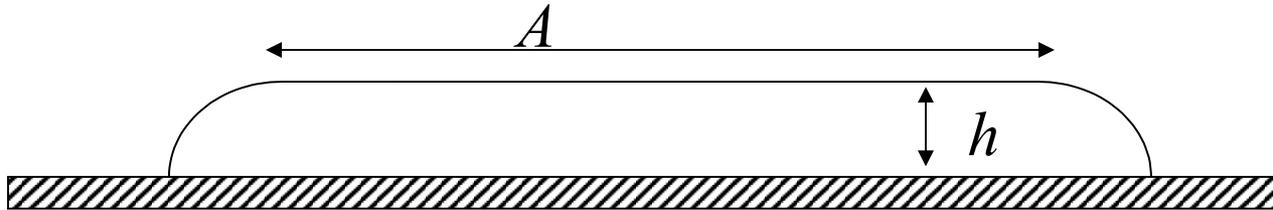
1. $S > 0$: mouillage total = étalement



2. $S < 0$: mouillage partiel



Tension superficielle et gravité



Si on néglige les interactions avec le substrat, l'énergie d'un film sous gravité est:

$$A \left(\frac{1}{2} \rho g h^2 + \gamma \right)$$

On minimise l'énergie pour $Ah = V = \text{Cte}$

$$\text{D'où, } h = \sqrt{\frac{2\gamma}{\rho g}}$$

On appelle, $\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ la **longueur capillaire**

Exercice 1

On trouve que l'épaisseur du film est de l'ordre du cm.

Question: Est-ce que cela vous semble raisonnable? Sinon, que faudrait-il, selon vous, changer au raisonnement précédent?

Les interactions de van der Waals correspondent à des énergies de l'ordre de **0.01eV**, ce qui dans notre exemple donne une épaisseur de l'ordre du mm.

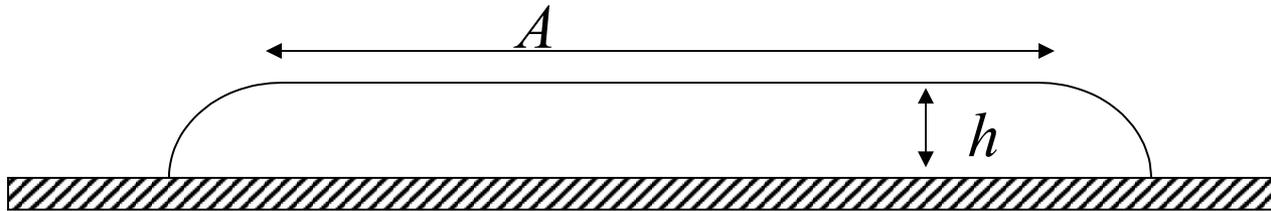
Huile/air	20mJ/m ²
Eau	72mJ/m ²
Verre fondu (1300C)	~ 300mJ/m ²

Attention: la tension superficielle est une propriété de la surface entre **deux phases**. Pour un liquide on parle en général de l'interface **liquide/air**.

Angle de mouillage



Angle de mouillage

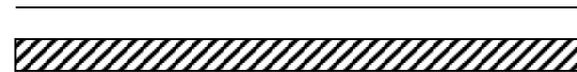


$$S = E_{\text{sec}}^{\text{substrat}} - E_{\text{mouillé}}^{\text{substrat}} = \underbrace{\gamma_{SG} - (\gamma + \gamma_{SL})}_{\text{Paramètre d'étalement}}$$

Paramètre d'étalement

2 situations:

1. $S > 0$: mouillage total = étalement



2. $S < 0$: mouillage partiel



Angle de mouillage

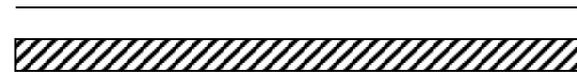


$$S = E_{\text{sec}}^{\text{substrat}} - E_{\text{mouillé}}^{\text{substrat}} = \gamma_{SG} - (\gamma + \gamma_{SL})$$

Paramètre d'étalement

2 situations:

1. $S > 0$: mouillage total = étalement



2. $S < 0$: mouillage partiel



Angle de mouillage

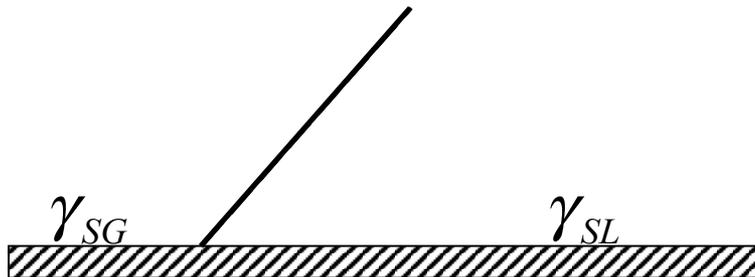


$$S = E_{\text{sec}}^{\text{substrat}} - E_{\text{mouillé}}^{\text{substrat}} = \gamma_{SG} - (\gamma + \gamma_{SL})$$

Paramètre d'étalement

Loi de Young-Dupré:

$$S < 0$$



Angle de mouillage

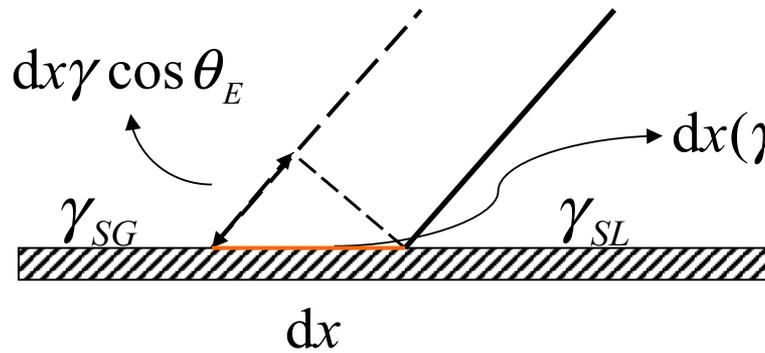


$$S = E_{\text{sec}}^{\text{substrat}} - E_{\text{mouillé}}^{\text{substrat}} = \gamma_{SG} - (\gamma + \gamma_{SL})$$

Paramètre d'étalement

Loi de Young-Dupré:

$$S < 0$$



$$\gamma \cos \theta_E = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$$

Bilan des puissances virtuelles: $\delta W = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL})dx - \gamma \cos \theta_E dx$

Étalement d'un film



L'énergie du film est:

$$E = \frac{1}{2} \rho g h^2 A + (\gamma + \gamma_{SL} - \gamma_{SG}) A$$

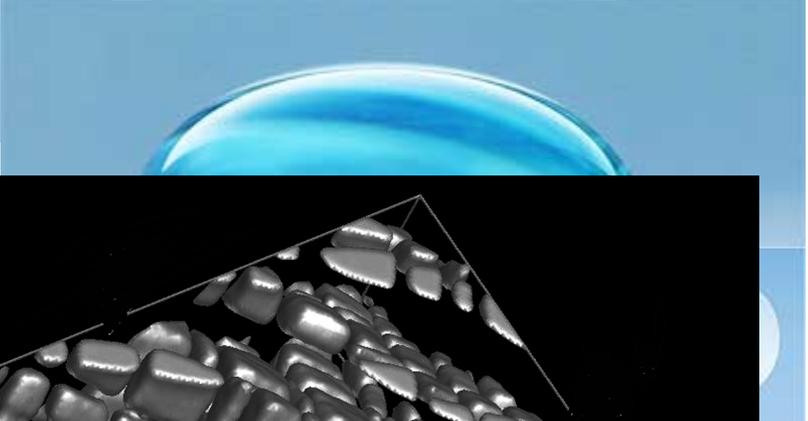
Et, $Ah = V = \text{Cte}$

Le minimum d'énergie est atteint pour:

$$\frac{1}{2} \rho g h^2 - (\gamma + \gamma_{SL} - \gamma_{SG}) = 0$$

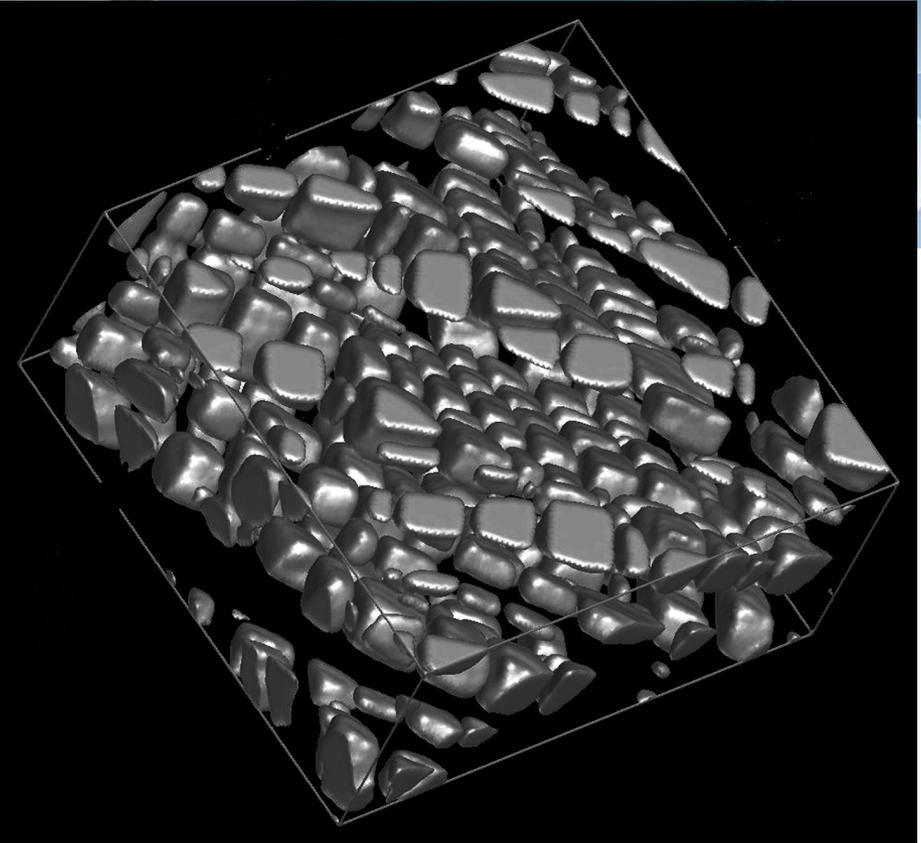
On trouve:

$$h = 2\kappa^{-1} \sin\left(\frac{\theta_E}{2}\right)$$

A close-up of a woman's face, with her eyes obscured by colorful, rippling water. Her lips are painted a vibrant red. The overall tone is sensual and refreshing.

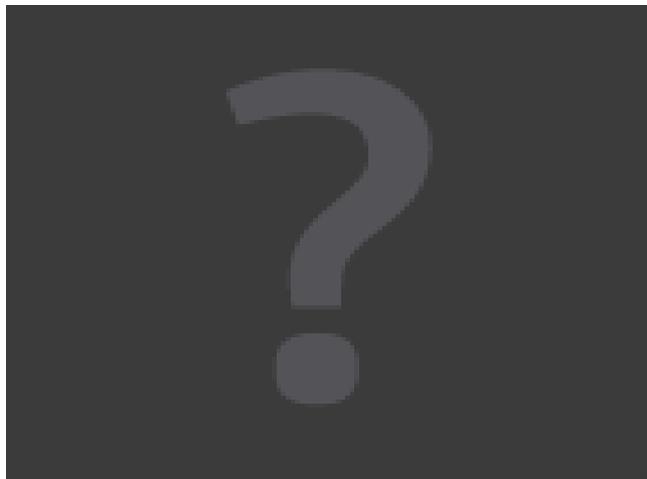
WHAT LIPS THIRST FOR.

Soft, smooth, luscious lips need moisture. That's why they need Quencher. Quencher has five ingredients to soothe, nourish, & sunscreen to help filter out the sun's harmful rays and shield yours to nurture and protect. And Quencher comes in dozens of gorgeous colors. All of which makes for the kind of beautiful lips that may never come up for air.

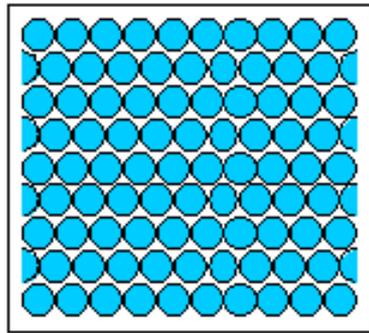
A stack of several Quencher lipsticks in various shades of red and pink, arranged in a fan-like pattern. The Quencher logo is visible in the bottom left corner of the advertisement.



Gmbh

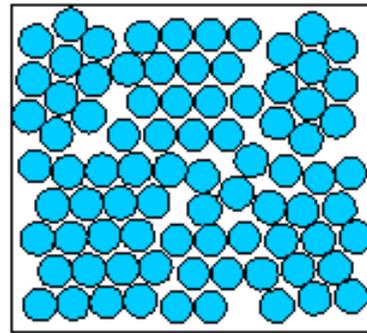


États solides



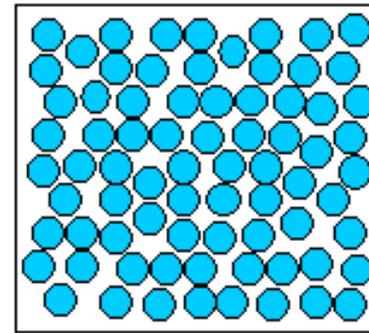
Single crystal

Periodic across the
whole volume.



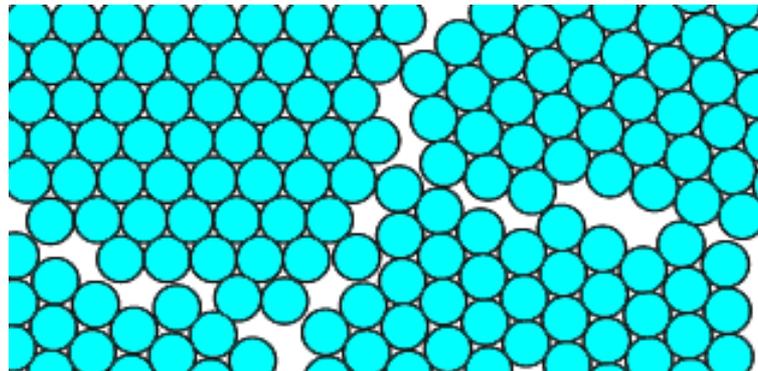
Polycrystal

Periodic across
each grain.

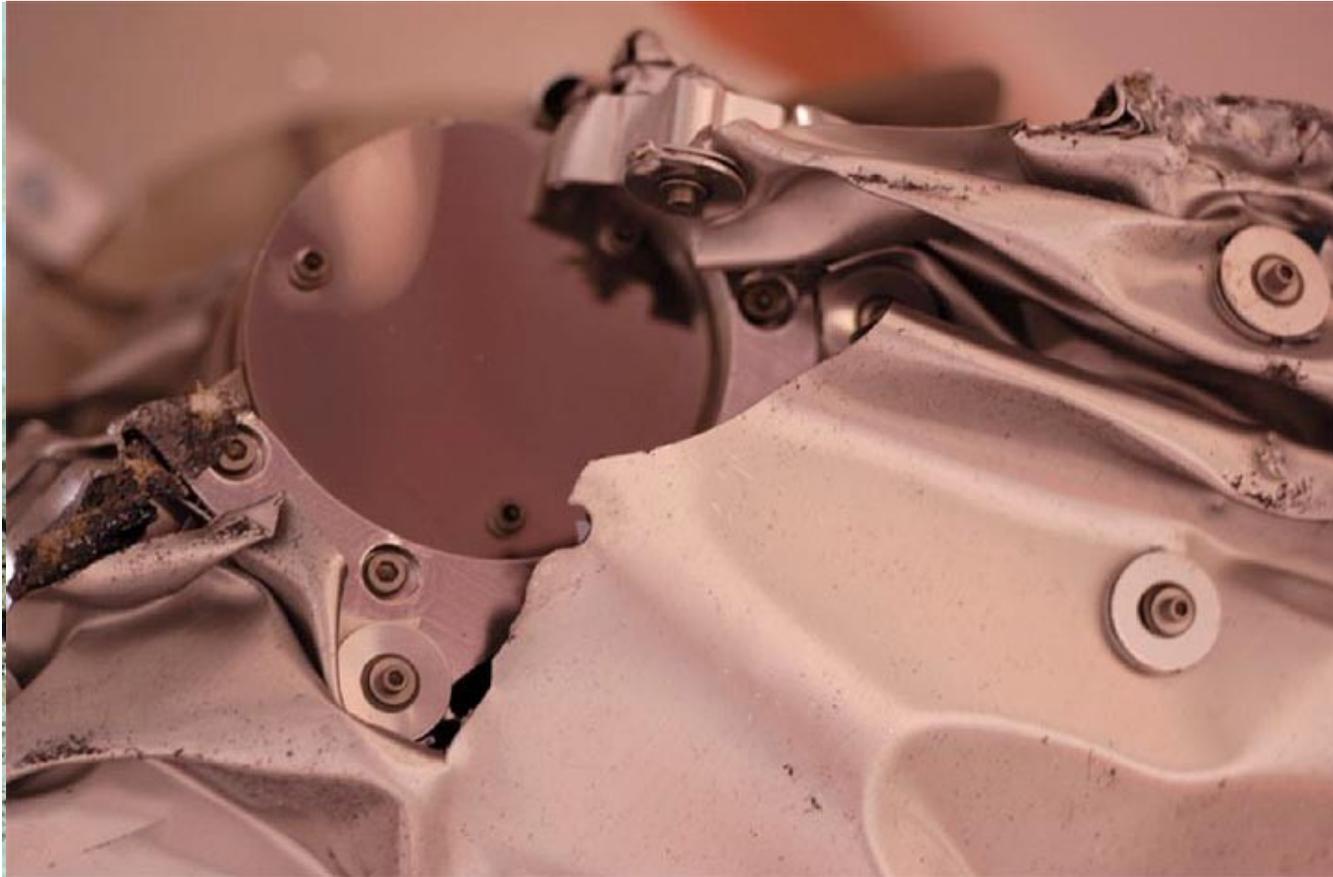


Amorphous solid

Not periodic.

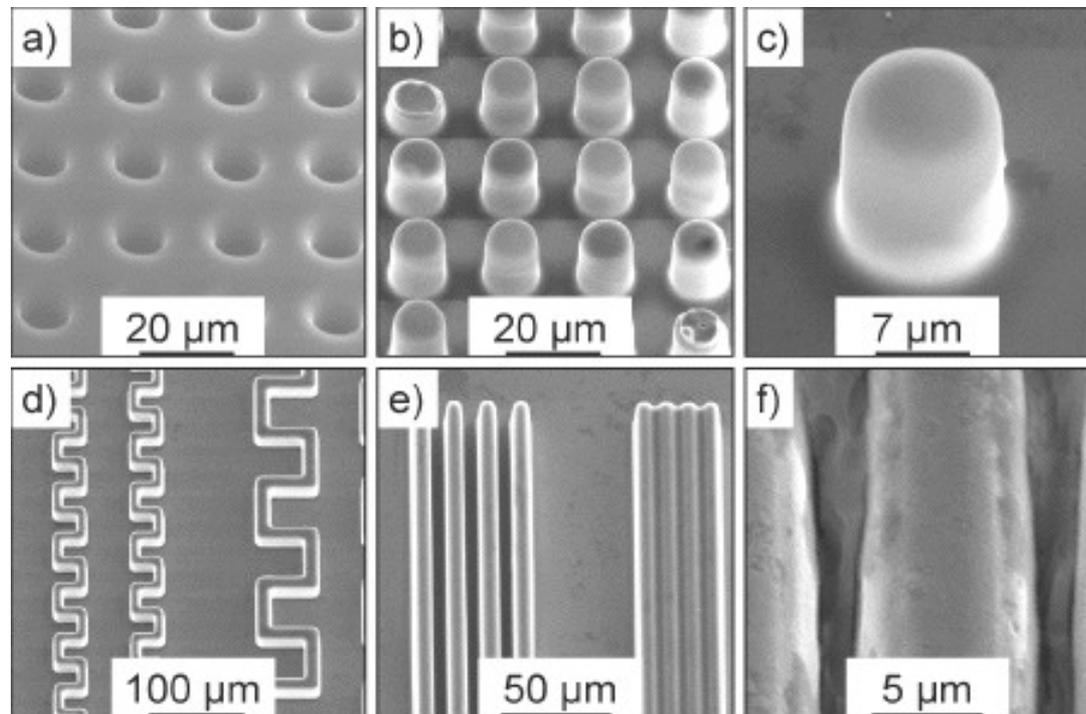


Verres métalliques



La sonde Cassini à l'atterrissage!

Verres métalliques

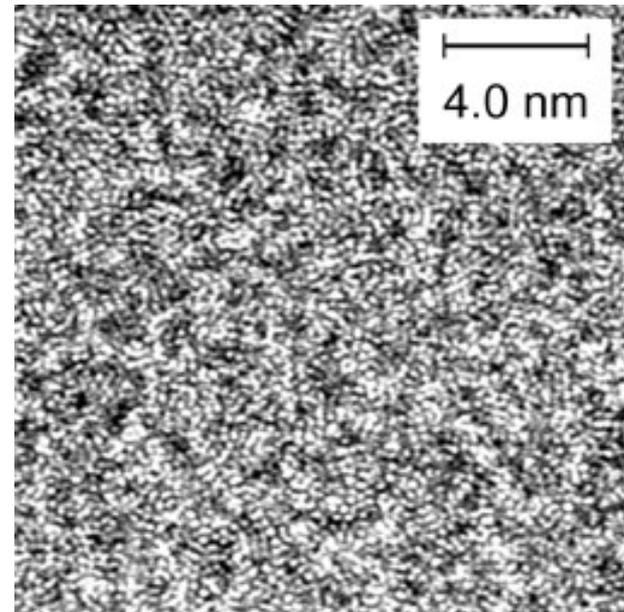
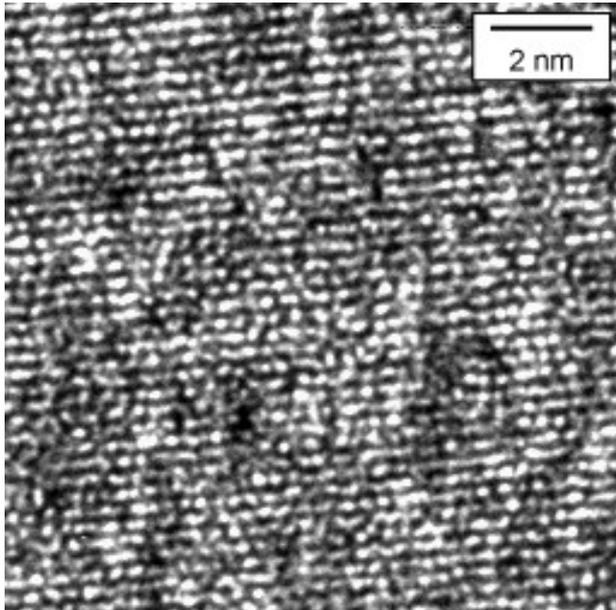


Verres métalliques

Alliage Zr-Ti-Cu-Ni-Al



TEM Hufnagel



Fusion d'une nanoparticule

Exercice: A une température donnée, l'énergie libre d'une particule sphéroïde, contenant N atomes vérifie: $W(T) = \frac{4}{3} \pi R^3 G_{\infty}(T) + 4\pi R^2 \gamma$

Note: dans la plupart des matériaux inorganiques, γ est indépendant de la température. On négligera les variations de volume liés à la transition. Ce matériau présente une température de fusion T_m , au voisinage de laquelle la différence d'énergie libre entre les phases liquide et solide varie comme:

$$\Delta G_{f\infty} = G_{c\infty} - G_{l\infty} = -B(T_{m\infty} - T)$$

On note γ_l et γ_c les tensions superficielles du liquide et du cristal.

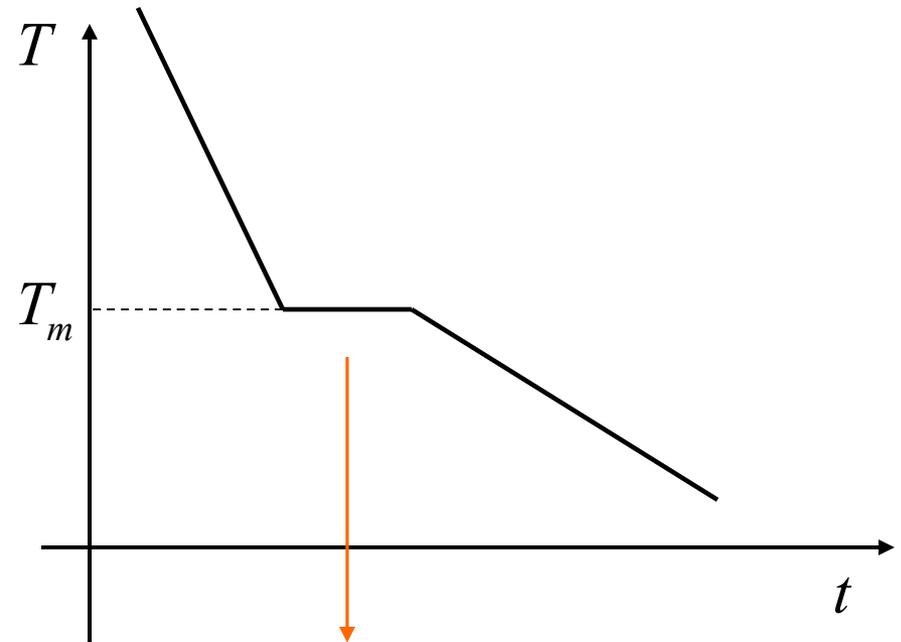
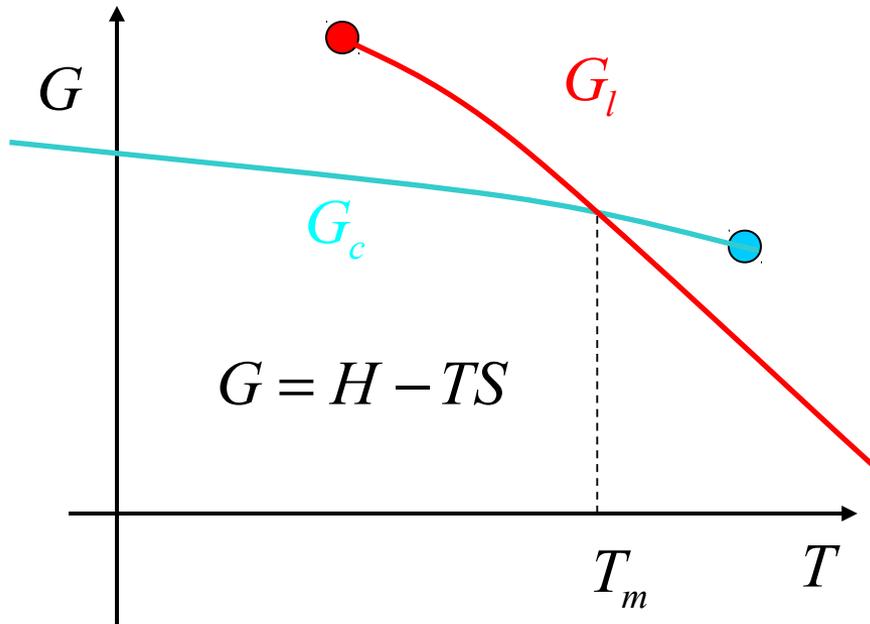
Question: écrire la température de fusion de la nanoparticule sous la forme:

$$T_m = T_{m\infty} \left(1 - \frac{2\alpha}{R} \right)$$

TABLEAU 2.2 TEMPÉRATURE DE FUSION HABITUELLE ($T_{m\infty}$)
 ET COEFFICIENT (CALCULÉ ET MESURÉ) DE VARIATION
 DE LA TEMPÉRATURE DE FUSION DE QUELQUES ÉLÉMENTS.

Élément	$T_{m\infty}$ (K)	α (nm)	α_{exp} (nm)
Ag	1234	1,27	
Al	933	1,14	0,6
Au	1336	0,92	0,96
Co	1768	1,00	
Cr	2148	1,05	
Cu	1356	1,02	
Ge	1210,6	2,30 3,33	
In	429,4	1,95	0,974
Mo	2883	0,98 1,58	
Pb	600,6	0,98 1,40	1,048
Pd	1825	0,88 1,43	
Si	1683	1,88	
Sn	505,1	1,57	1,476

Transitions de phase du 1er ordre

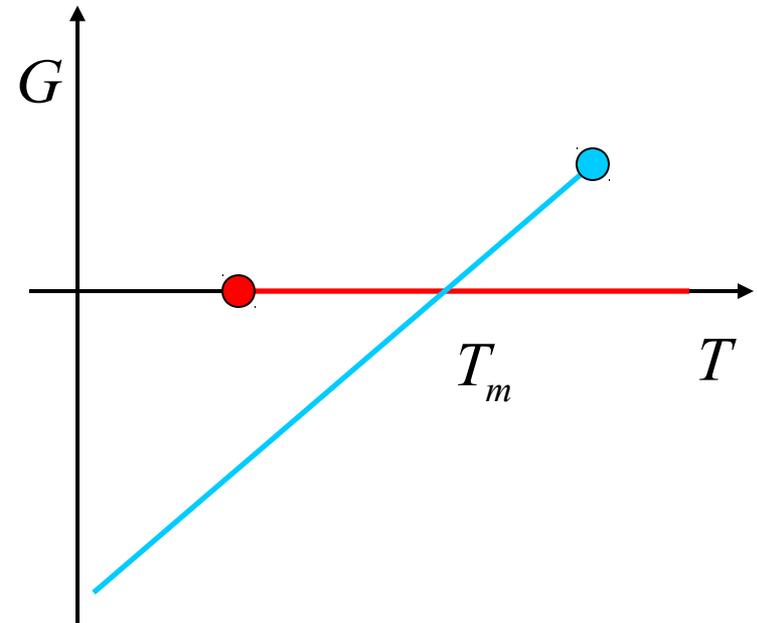
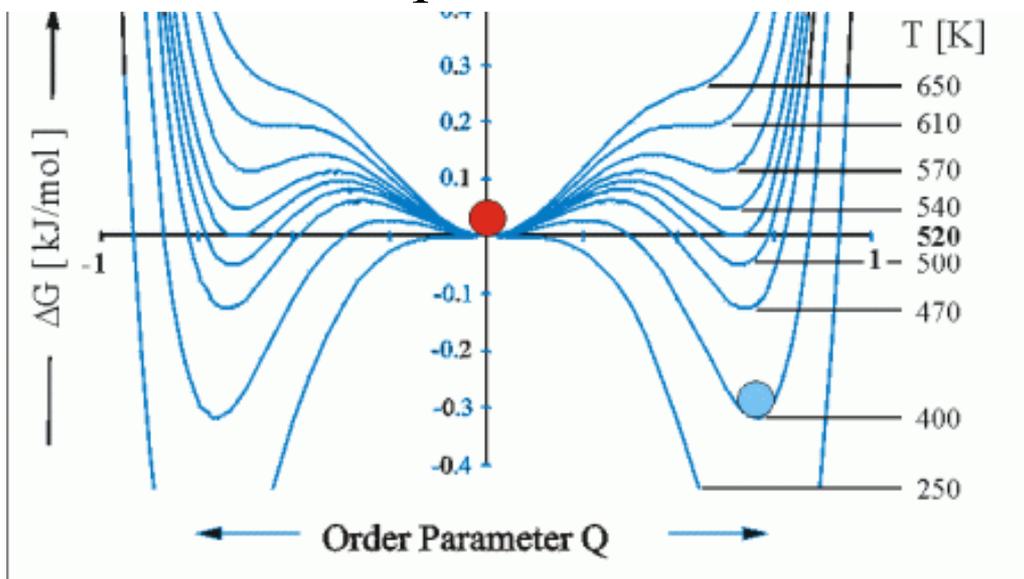


Chaleur latente

Les transitions gaz-liquide, liquide-solide, et les transitions cristallographiques sont des transitions du premier ordre.

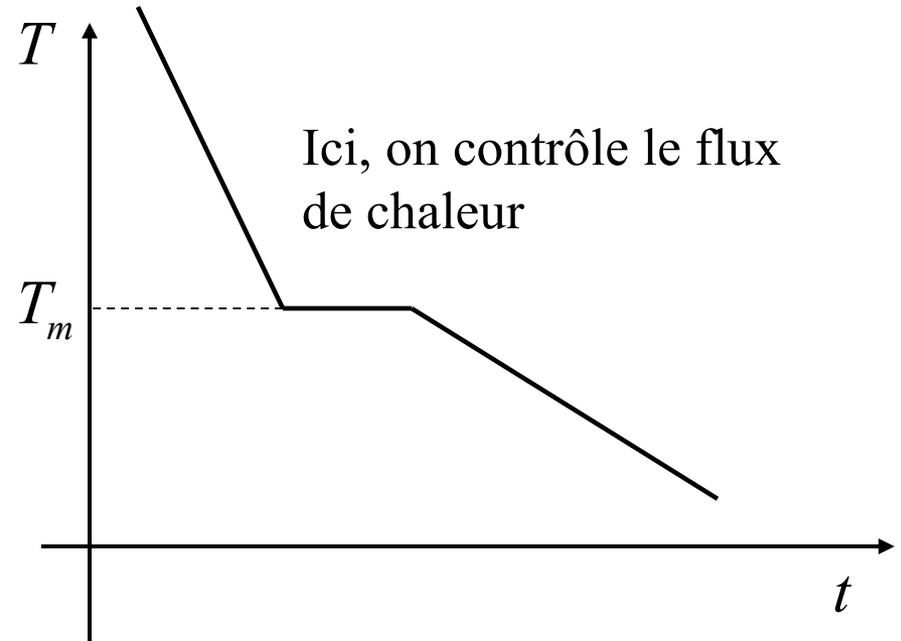
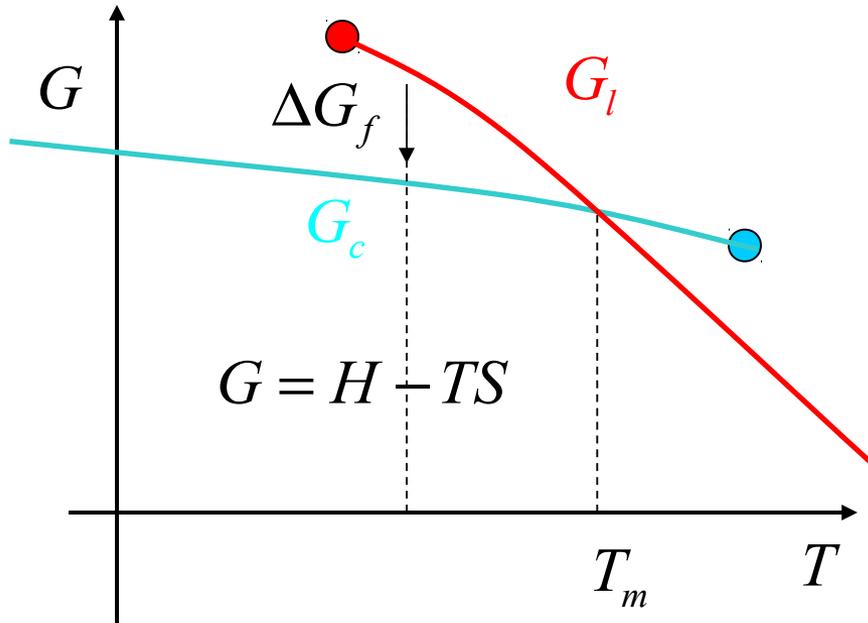
Théorie de Landau

1. On cherche à représenter l'énergie libre du système dans des états qui ne sont pas à l'équilibre thermodynamique
2. Idée: utiliser un paramètre d'ordre qui représente l'état du système dans des configurations intermédiaires entre les différentes phases



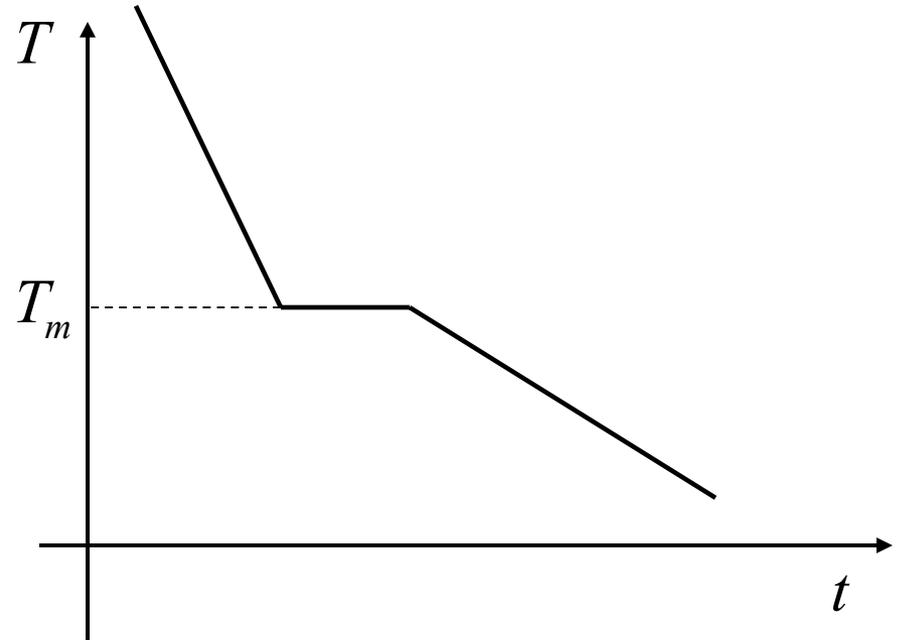
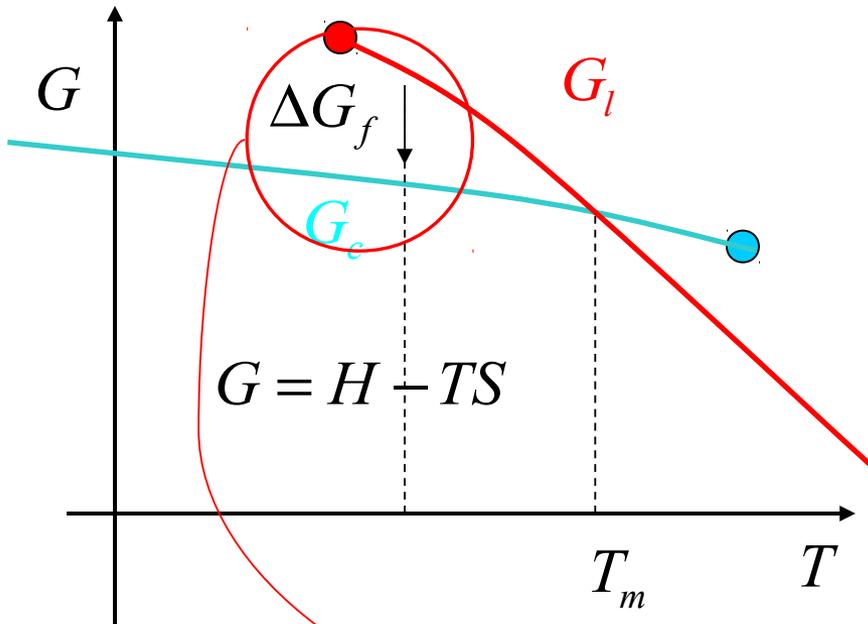
Exemple: phase cristobalite du SiO_2

Trempe



Quand on trempe un liquide à une température inférieure T_m à T_m , il se trouve hors équilibre: la cinétique de cristallisation est contrôlée par la différence d'énergie libre à la température de trempe. On dit que le liquide est surfondu.

Convention

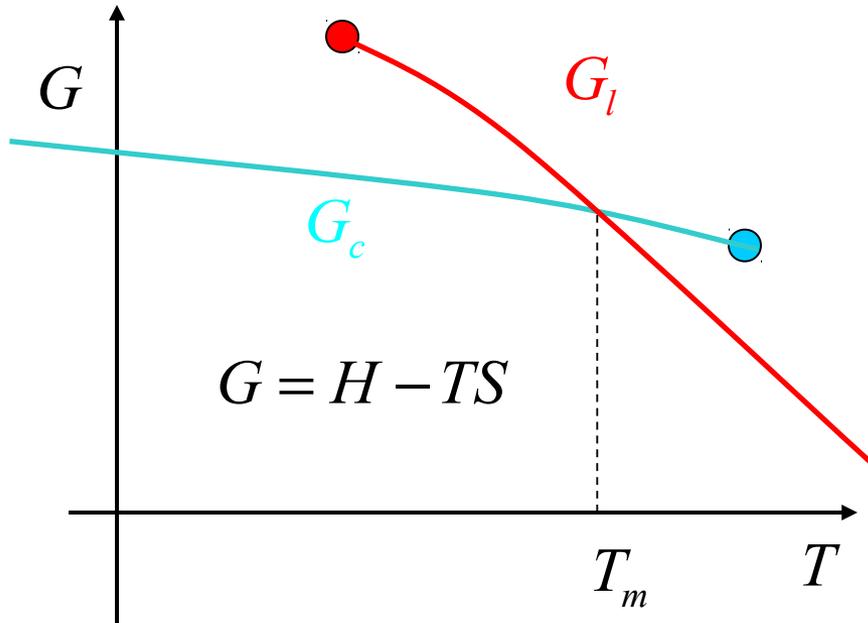


On convient de noter: $\Delta G_f = G_{c\infty} - G_{l\infty}$

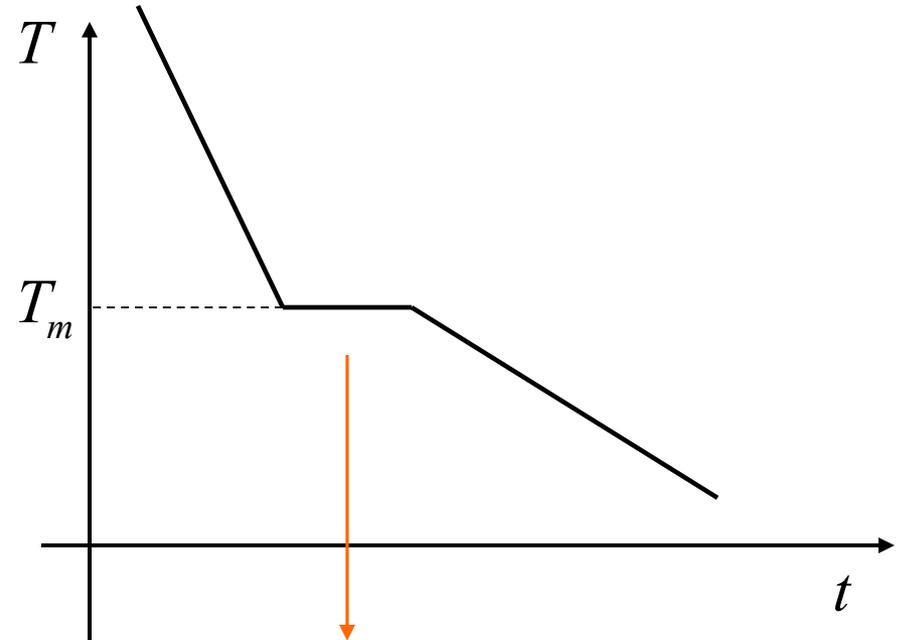
Donc: $\Delta G_f > 0$ pour $T > T_m$

Et $\Delta G_f < 0$ pour $T < T_m$

Rappel

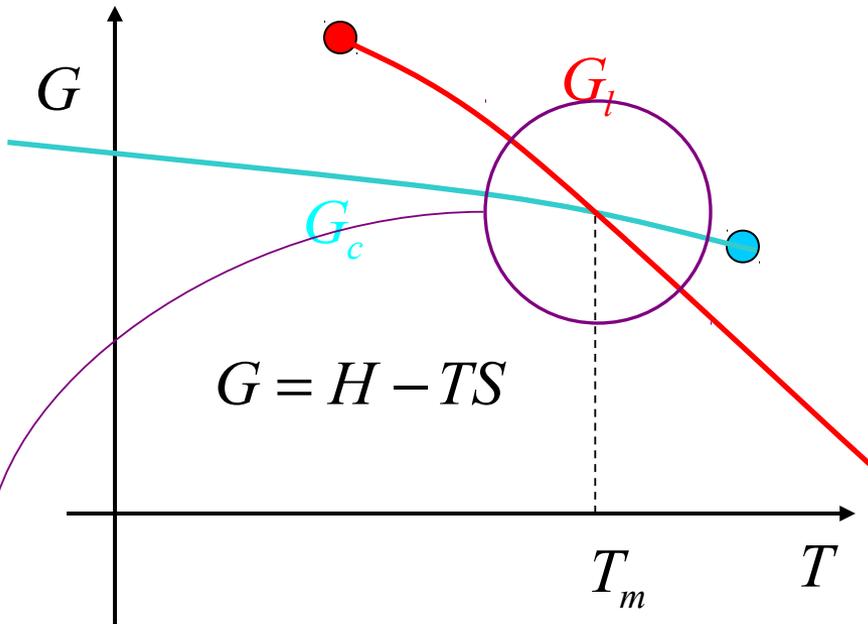


Par définition:
$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S$$



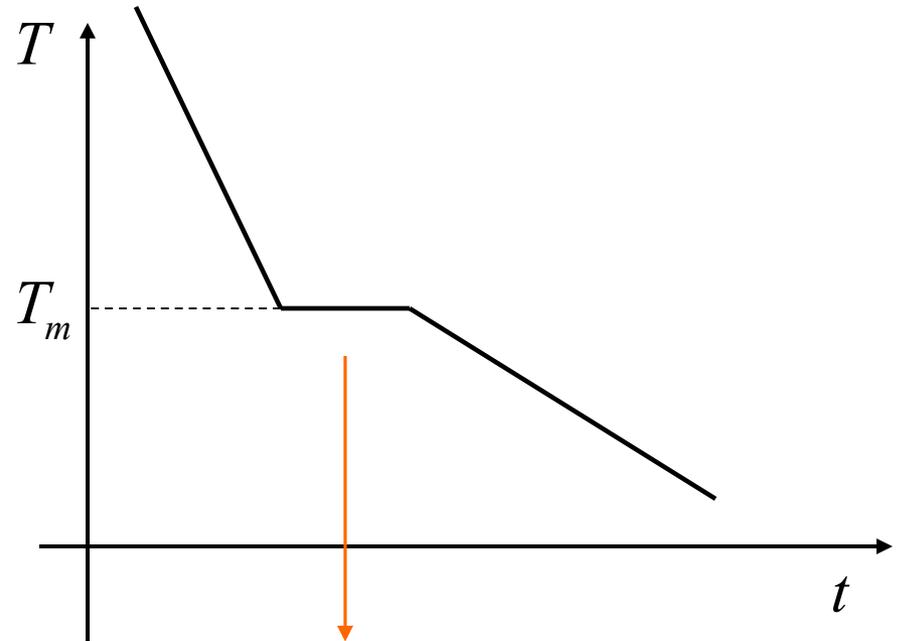
Chaleur latente
$$\delta Q = T_m (S_l - S_c) = H_m > 0$$

Remarque importante



Par définition: $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$

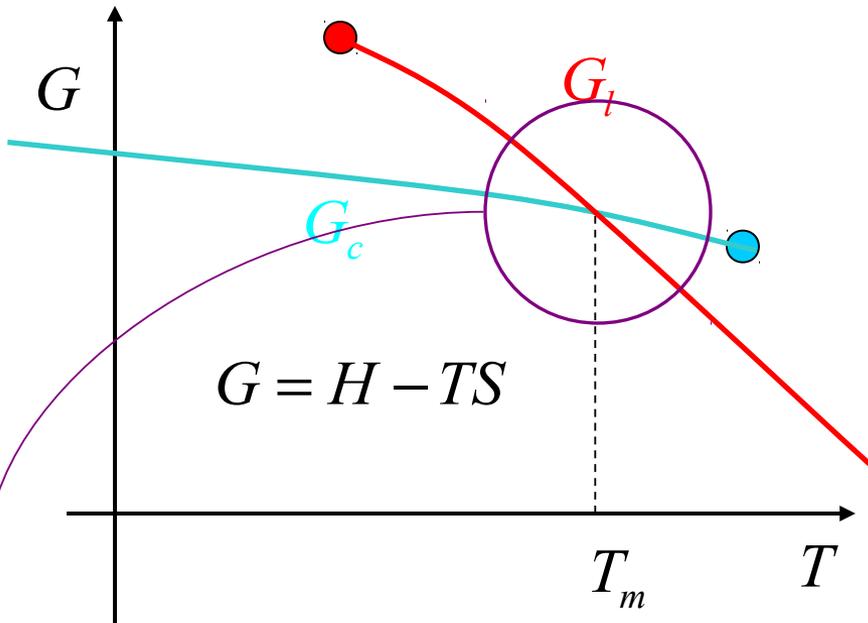
Autour de T_m : $\frac{\partial \Delta G_f}{\partial T} = ???$



Chaleur latente

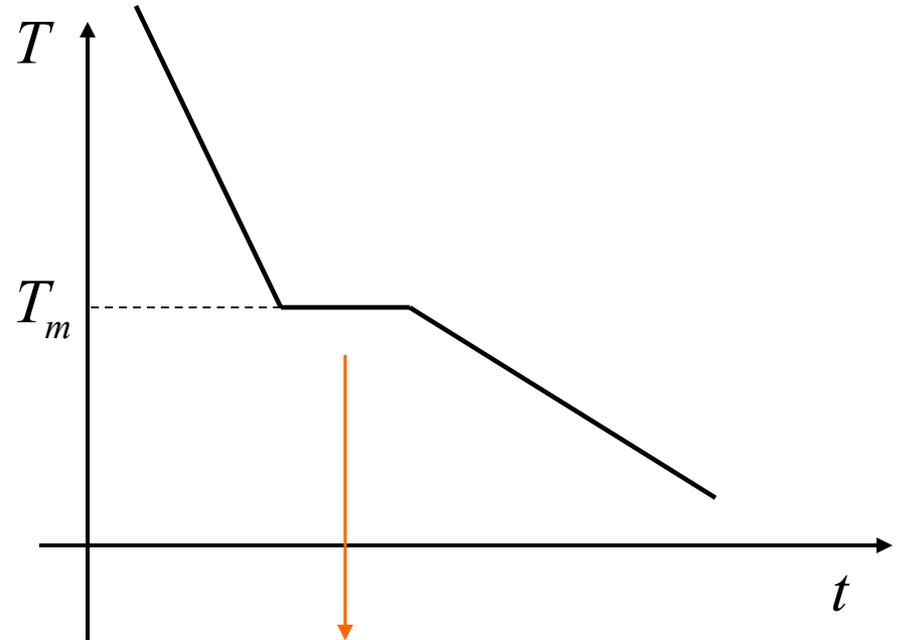
$$\delta Q = T_m (S_l - S_c) = H_m > 0$$

Remarque importante



Par définition: $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$

Around de T_m : $\frac{\partial \Delta G_f}{\partial T} = \frac{H_m}{T_m}$

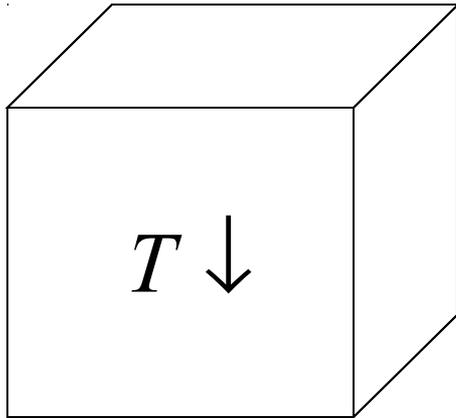


Chaleur latente

$$\delta Q = T_m (S_l - S_c) = H_m > 0$$

$$\Delta G_f \sim \frac{H_m \Delta T}{T_m} \Rightarrow \Delta G_f : \frac{H_m \Delta T}{T_m} \quad (\Delta T = T - T_m)$$

Cinétique de la cristallisation



Il y a deux cas importants à distinguer:

1. Nucléation hétérogène: la cristallisation se produit à partir de défauts préexistants
 1. au sein du fluide
 2. aux parois
2. Nucléation homogène: avec beaucoup de soin, on évite la présence de défauts; la cristallisation se produit à partir de défauts qui se nucléent spontanément par activation thermique

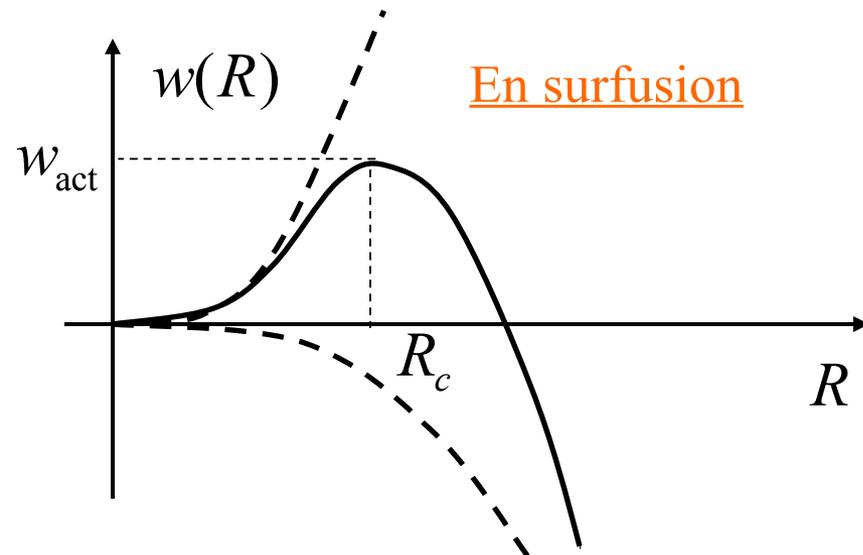
Plusieurs mécanismes limitent ainsi la cinétique de la transition:

1. Pour la nucléation homogène, un facteur limitant est la nucléation d'**embryons** cristallins
2. L'avancée des fronts de cristallisation à partir de défauts est limitée par une cinétique de la transformation liquide/cristal
3. Dans les alliages, il faut souvent aussi tenir compte d'effets diffusifs liés à la stochiométrie des différentes phases d'alliages

La nucléation homogène

On trempe un liquide (ex: SiO₂) en prenant beaucoup de soin pour éviter la présence de défauts à partir desquels les cristaux pourraient croître.

Quelle est l'énergie libre d'un embryon de rayon R ?



$$w(R) = \underbrace{\frac{4}{3} \pi R^3 \Delta G_f(T)}_{\text{Dépend de } T} + \underbrace{4\pi R^2 \gamma}_{\gamma > 0}$$

Dépend de T

Taux de nucléation d'un embryon cristallin:

$$J = \omega_L \exp\left(-\frac{w_{act}}{kT}\right)$$

Exercice

Exercice: On considère qu'au voisinage de la température de fusion, on peut représenter l'énergie libre de fusion par:

$$\Delta G_f = G_{c\infty} - G_{l\infty} = \frac{H_m \Delta T}{T_m}$$

Question: écrire le taux de nucléation d'un embryon critique en fonction de

$$T, T_m, \gamma, H_m$$

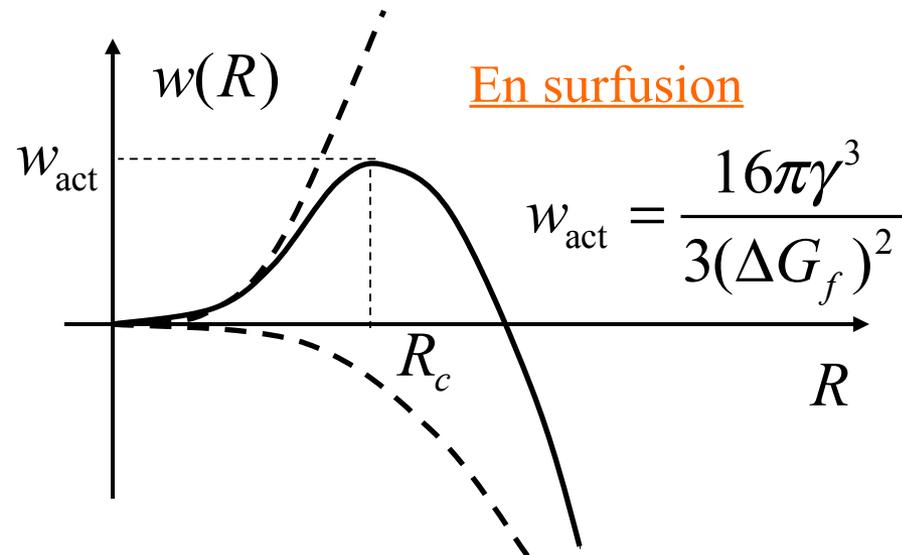
Représenter graphiquement J vs. T puis T vs. $\ln \tau_n = -\ln J$.

Y a-t-il, sur la base de ce seul critère, une température à laquelle il est plus approprié de faire la trempe? Pouvez-vous imaginer un procédé permettant d'éviter la cristallisation?

La nucléation homogène

On trempe un liquide (ex: SiO₂) en prenant beaucoup de soin pour éviter la présence de défauts à partir desquels les cristaux pourraient croître.

Quelle est l'énergie libre d'un embryon de rayon R ?



$$w(R) = \frac{4}{3}\pi R^3 \Delta G_f(T) + 4\pi R^2 \gamma$$

$$\gamma > 0$$

Dépend de T

Taille de l'embryon critique:

$$R_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_f}$$

Taux de nucléation d'un embryon cristallin:

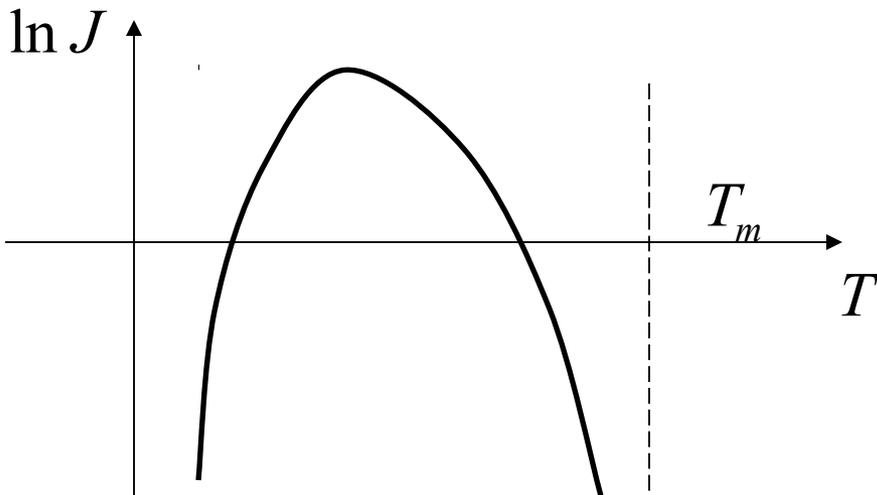
$$J = \omega_L \exp\left(-\frac{w_{\text{act}}}{kT}\right)$$

La nucléation homogène

On trempe un liquide (ex: SiO₂) en prenant beaucoup de soin pour éviter la présence de défauts à partir desquels les cristaux pourraient croître.

Quelle est l'énergie libre d'un embryon de rayon R ?

$$w(R) = \underbrace{\frac{4}{3} \pi R^3 \Delta G_f(T)}_{\text{Dépend de } T} + \underbrace{4\pi R^2 \gamma}_{\gamma > 0}$$



Dépend de T

Taux de nucléation d'un embryon cristallin:

$$J = \omega_L \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_f)^2 kT} \frac{1}{\ddot{}}\right)$$

Relaxation des liquides surfondus

Simulation de dynamique moléculaire

$$T \gg T_m$$



Relaxation des liquides surfondus

Simulation de dynamique moléculaire

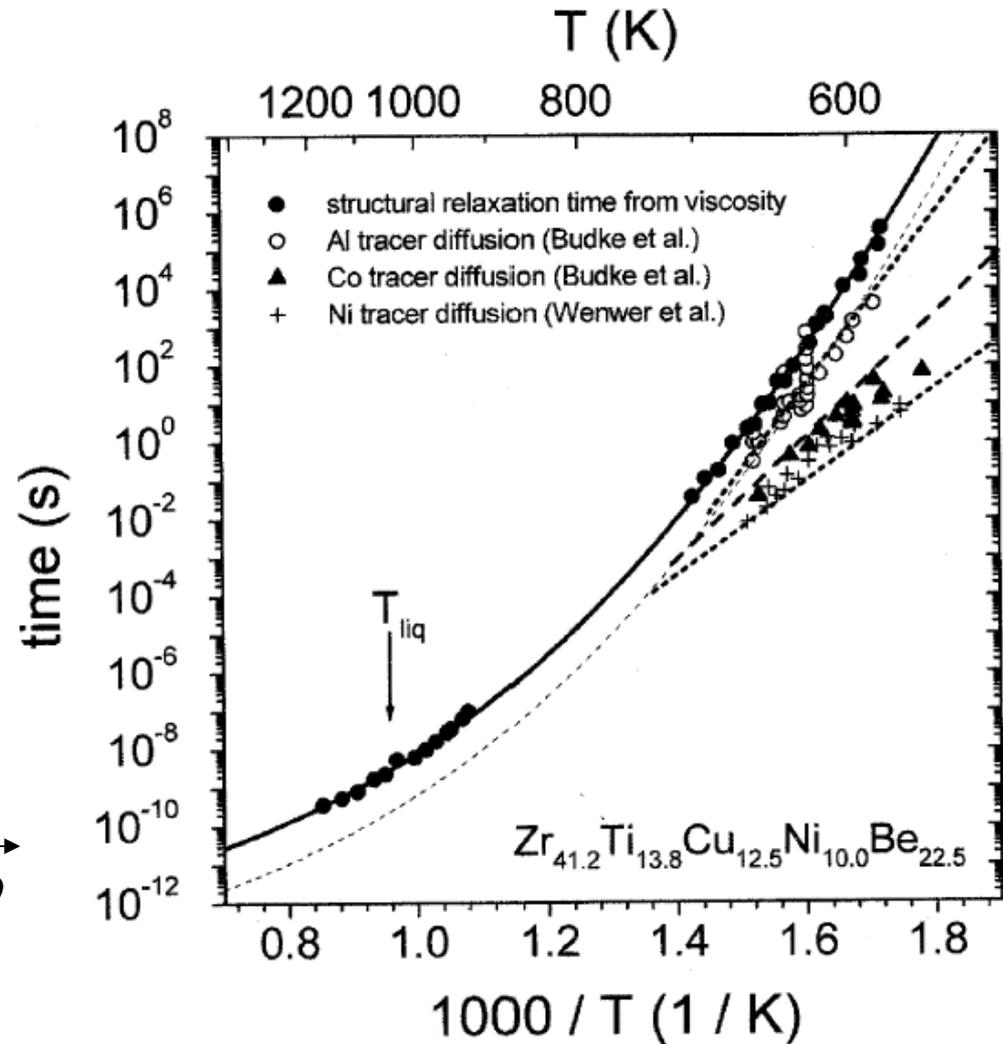
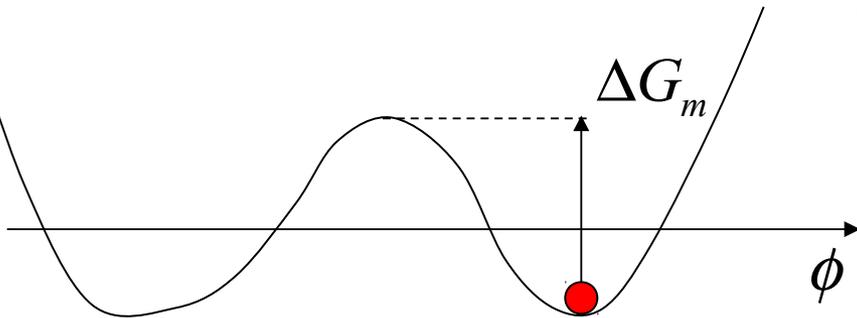
$$T \sim T_m$$



Relaxation des liquides surfondus

On fera l'hypothèse que la diffusion des atomes au sein du fluide est un processus activé, de type Arrhénius.

$$\omega_L = \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$$



Exercice

Exercice: On considère qu'au voisinage de la température de fusion, on peut représenter l'énergie libre de fusion par:

$$\Delta G_f = G_{c\infty} - G_{l\infty} = \frac{H_m \Delta T}{T_m}$$

Question: écrire le taux de nucléation d'un embryon critique en fonction de

$$T, T_m, \gamma, H_m$$

Représenter graphiquement J vs. T puis T vs. $\ln \tau_n = -\ln J$.

Y a-t-il, sur la base de ce seul critère, une température à laquelle il est plus approprié de faire la trempe? Pouvez-vous imaginer un procédé permettant d'éviter la cristallisation?

Exercice

Exercice: On considère qu'au voisinage de la température de fusion, on peut représenter l'énergie libre de fusion par:

$$\Delta G_f = G_{c\infty} - G_{l\infty} = \frac{H_m \Delta T}{T_m}$$

Question: écrire le taux de nucléation d'un embryon critique en fonction de

$$T, T_m, \gamma, H_m$$

Représenter graphiquement J vs. T puis T vs. $\ln \tau_n = -\ln J$.

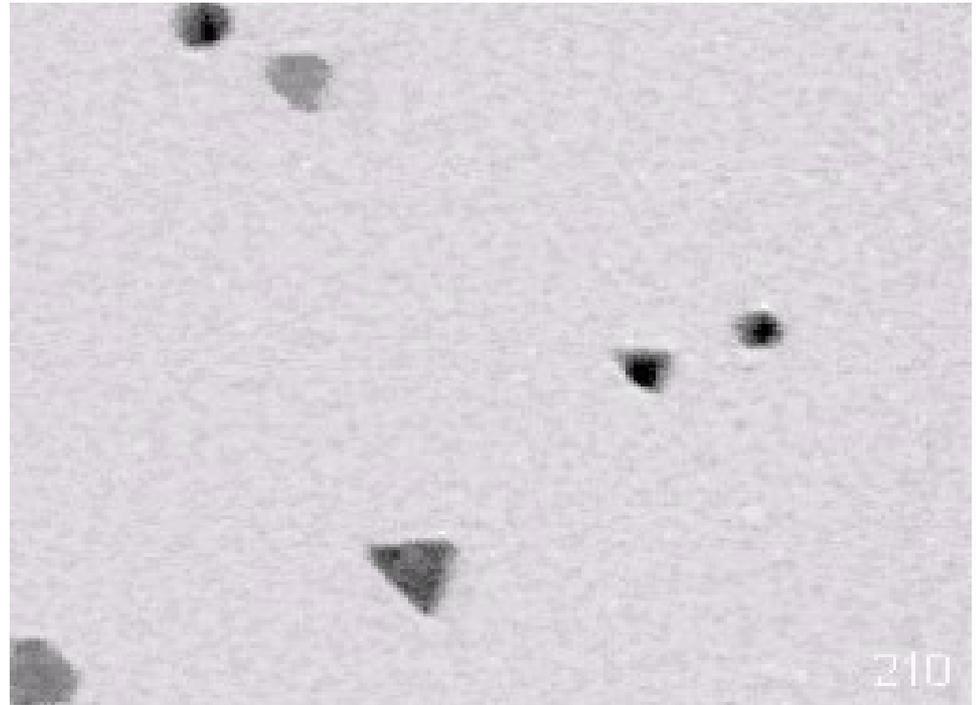
Y a-t-il, sur la base de ce seul critère, une température à laquelle il est plus approprié de faire la trempe? Pouvez-vous imaginer un procédé permettant d'éviter la cristallisation?

À la discussion précédente, on ajoute: $\omega_L = \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$
Qu'est-ce que cela change?

Croissance d'un cristal

On considère maintenant la croissance d'une facette cristalline au bord d'un défaut.

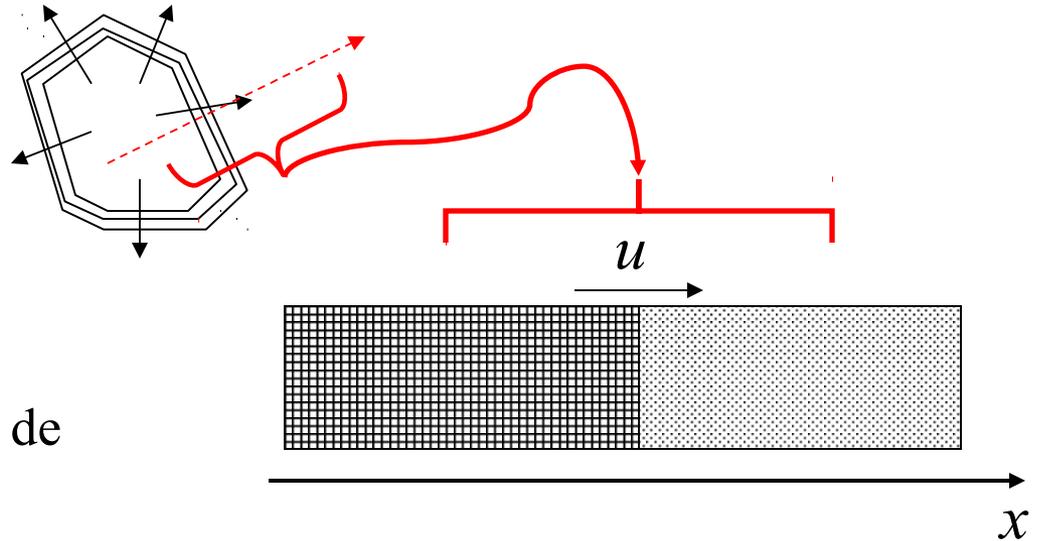
Ex: TEM film de Pd sur graphite cristallin à 480°C



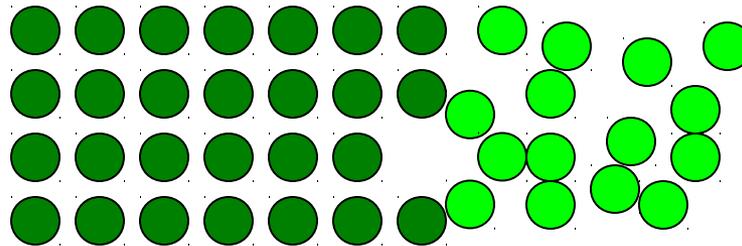
Croissance d'un cristal

On considère maintenant la croissance d'une facette cristalline au bord d'un défaut.

On suppose que la croissance cristalline se fait de façon homogène: cela permet d'utiliser de la thermodynamique « usuelle ».



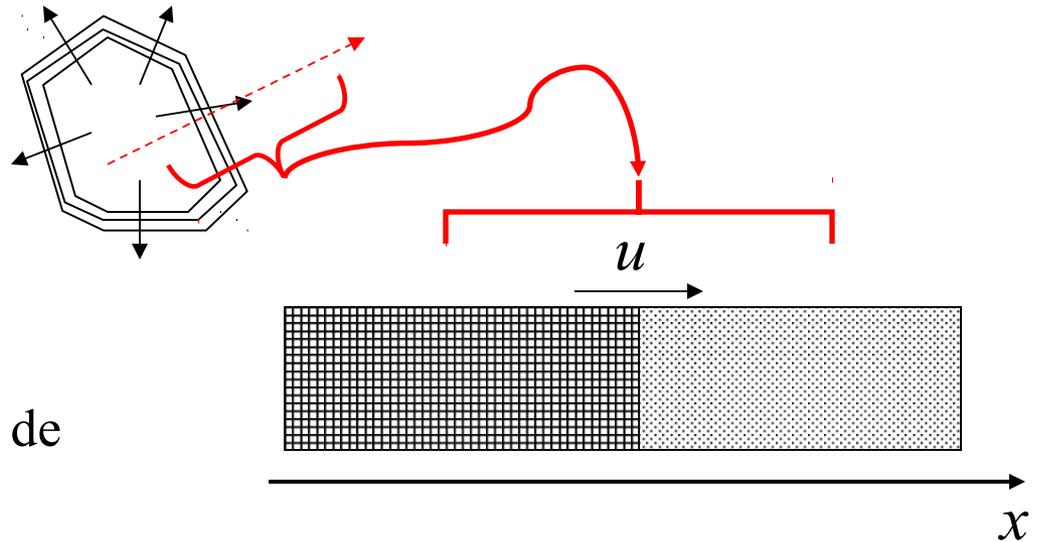
La vitesse du front dépend du bilan entre des événements d'adsorption et de désorption:



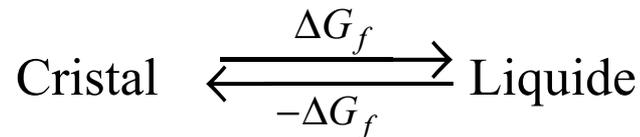
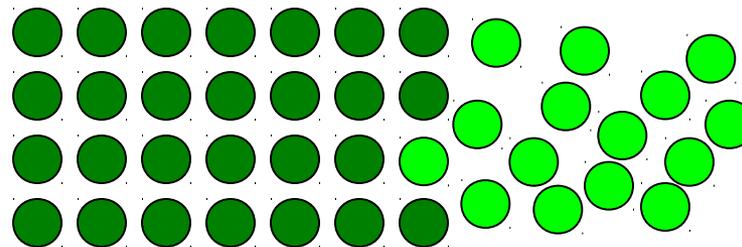
Croissance d'un cristal

On considère maintenant la croissance d'une facette cristalline au bord d'un défaut.

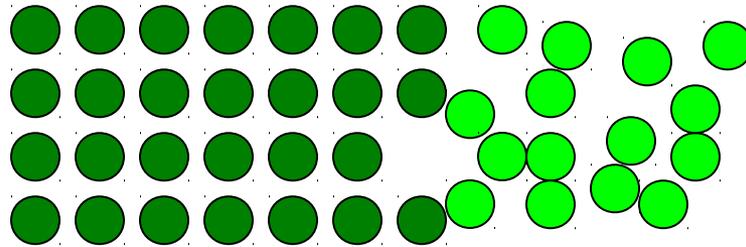
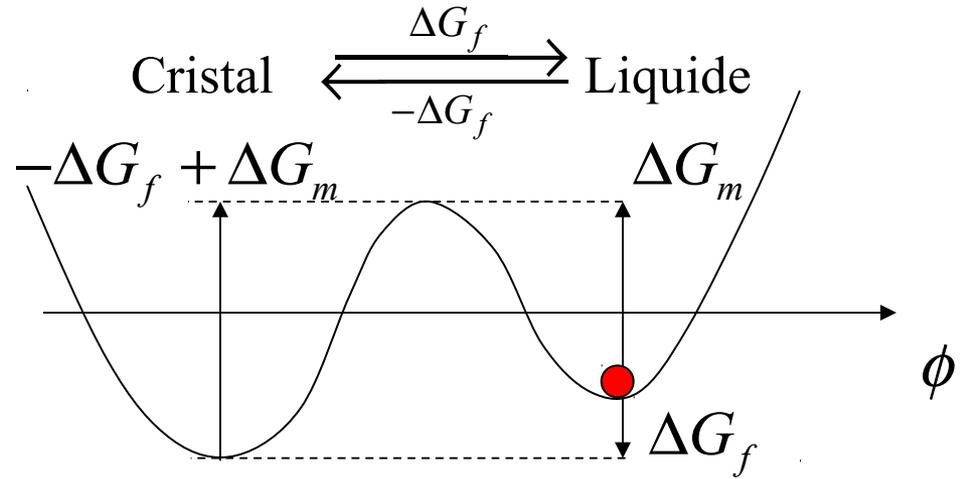
On suppose que la croissance cristalline se fait de façon homogène: cela permet d'utiliser de la thermodynamique « usuelle ».



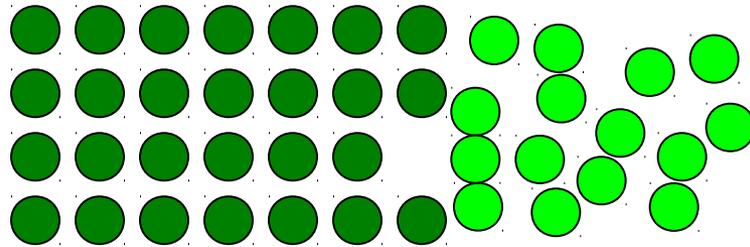
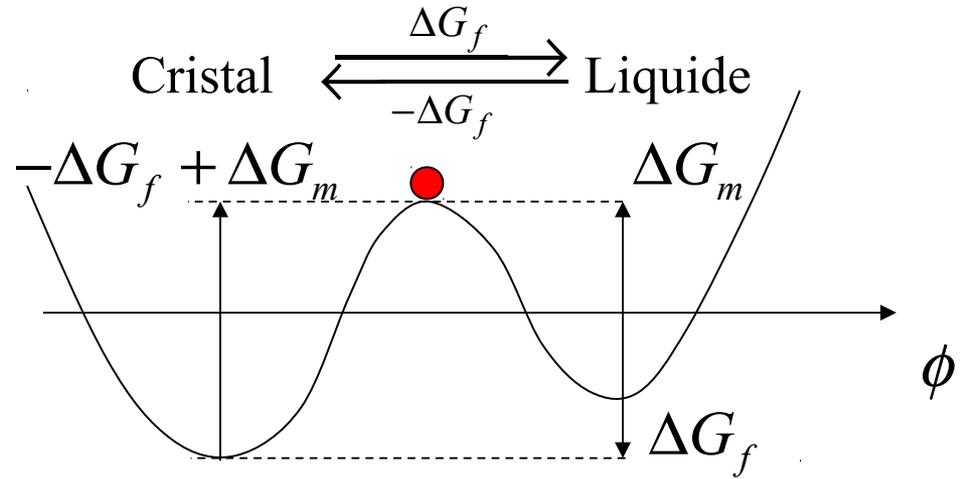
La vitesse du front dépend du bilan entre des événements d'adsorption et de désorption:



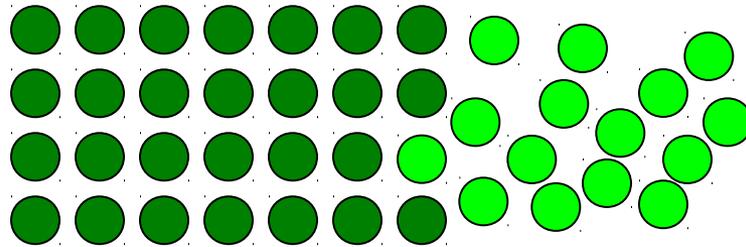
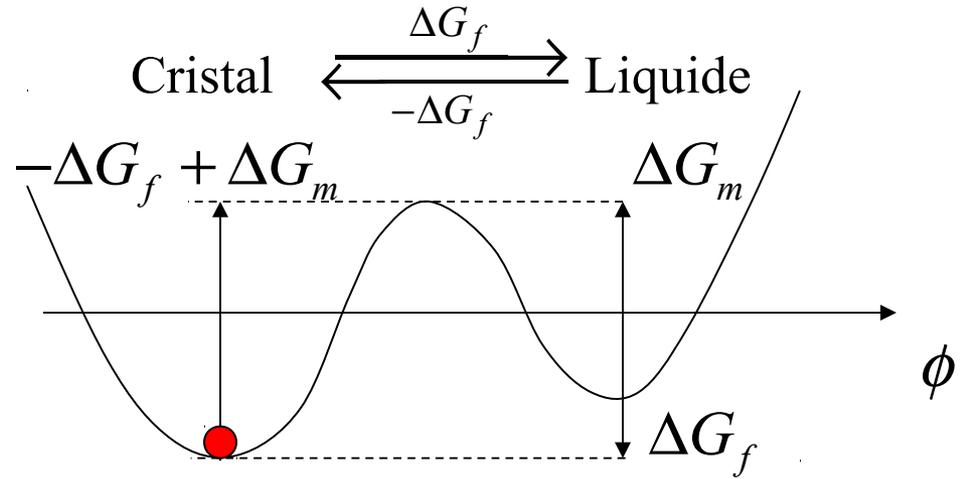
Diffusion biaisée



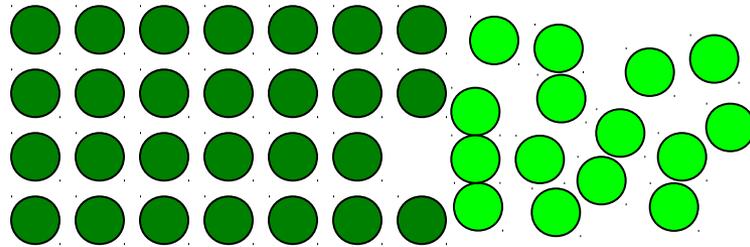
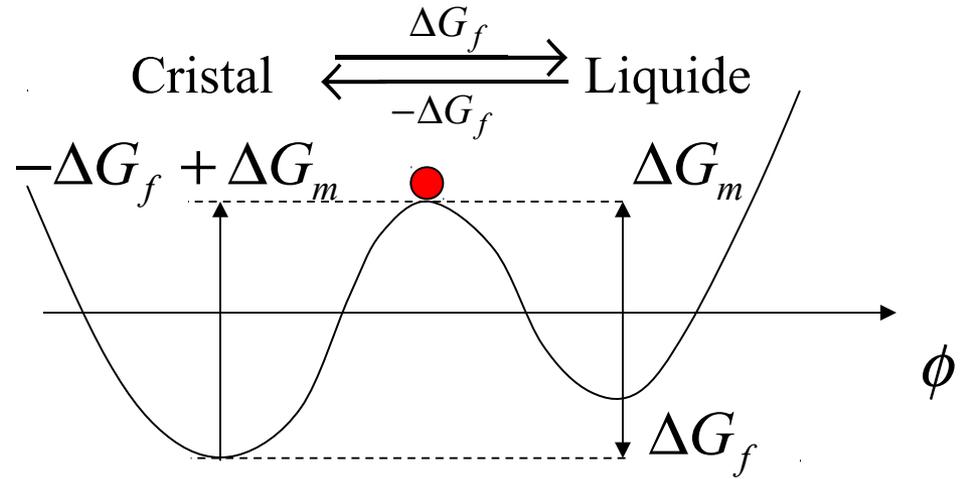
Diffusion biaisée



Diffusion biaisée



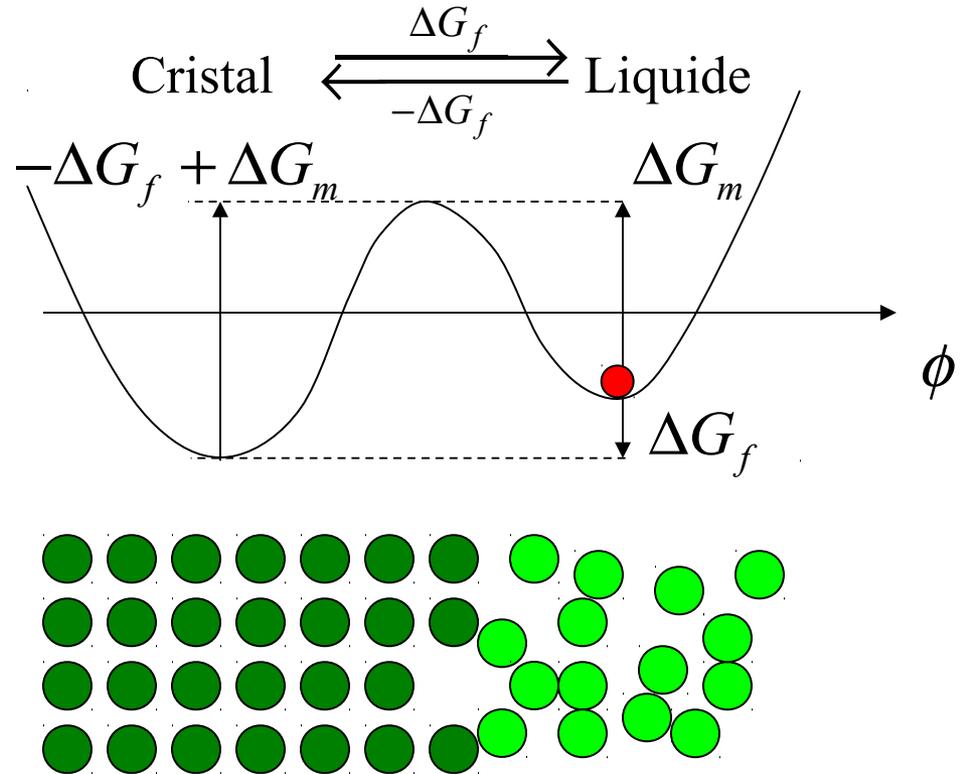
Diffusion biaisée



Diffusion biaisée

On fait le bilan des événements d'adsorption et de désorption:

Adsorption:

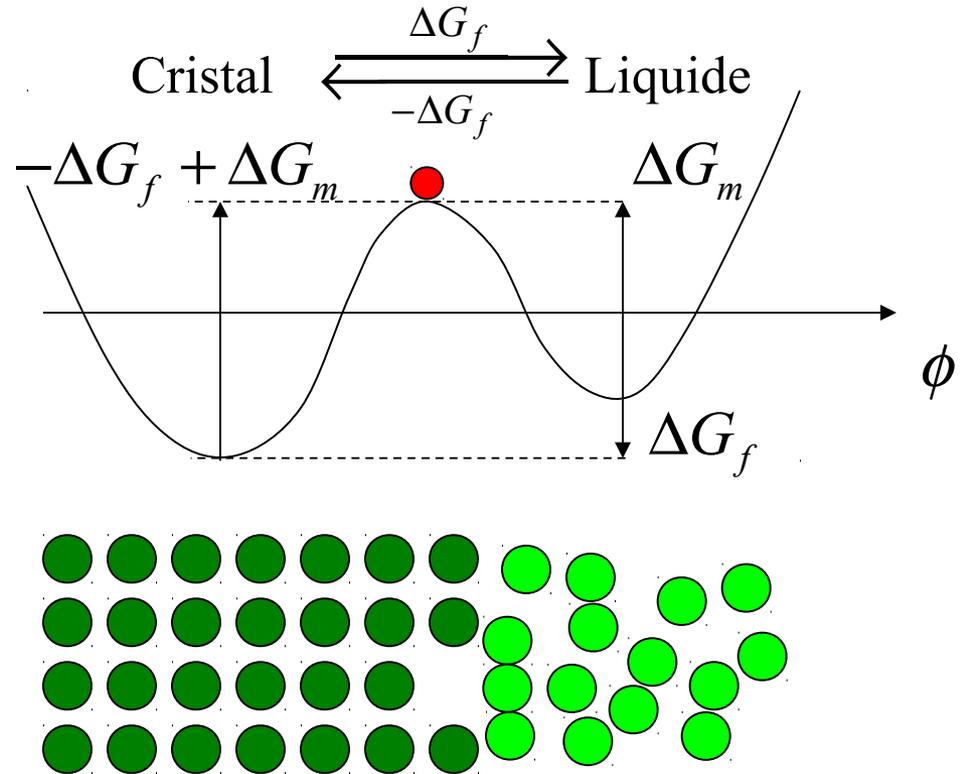


Diffusion biaisée

On fait le bilan des événements d'adsorption et de désorption:

Adsorption:

$$u_{\text{ads}} = \lambda_* \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$$



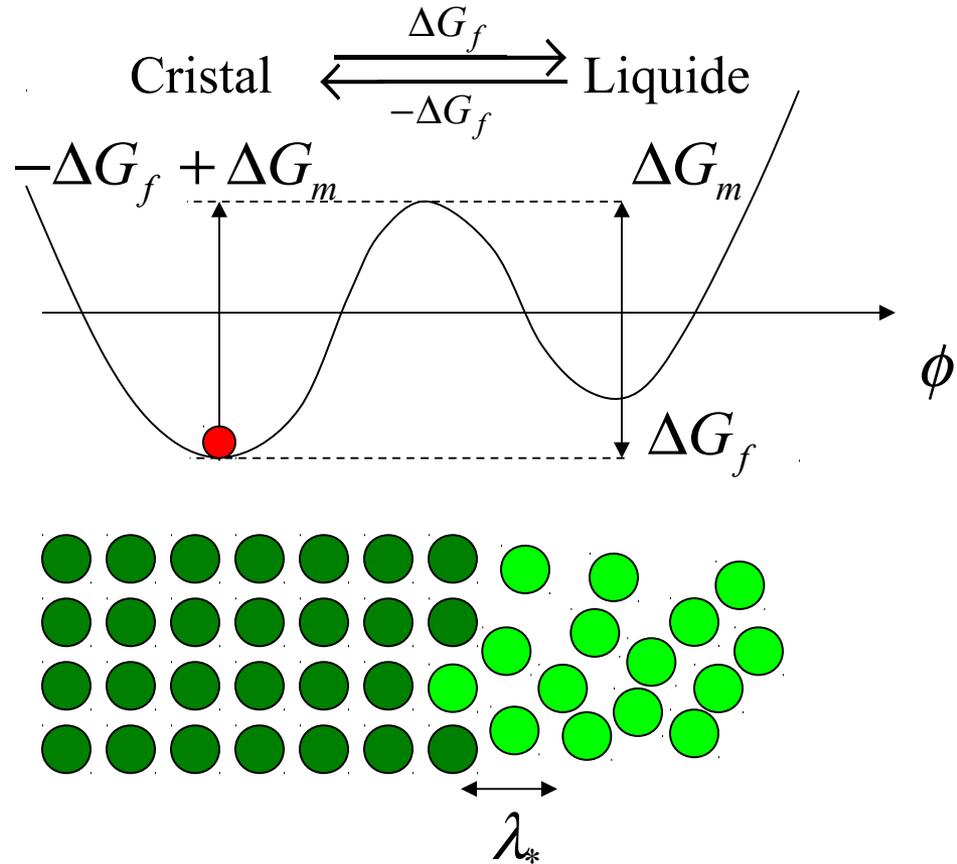
Diffusion biaisée

On fait le bilan des événements d'adsorption et de désorption:

Adsorption:

$$u_{\text{ads}} = \lambda_* \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$$

Désorption:



Diffusion biaisée

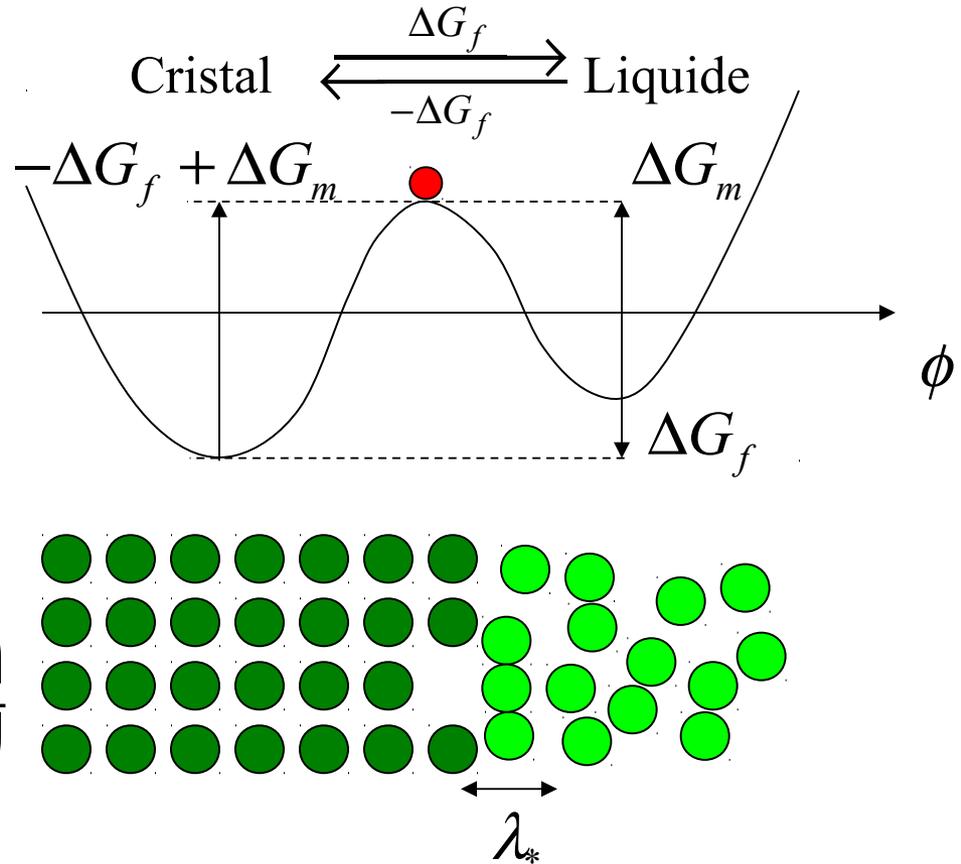
On fait le bilan des événements d'adsorption et de désorption:

Adsorption:

$$u_{\text{ads}} = \lambda_* \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$$

Désorption:

$$u_{\text{des}} = \lambda_* \omega_0 \exp\left(\frac{\Delta G_f - \Delta G_m}{kT}\right)$$



Diffusion biaisée

On fait le bilan des événements d'adsorption et de désorption:

Adsorption:

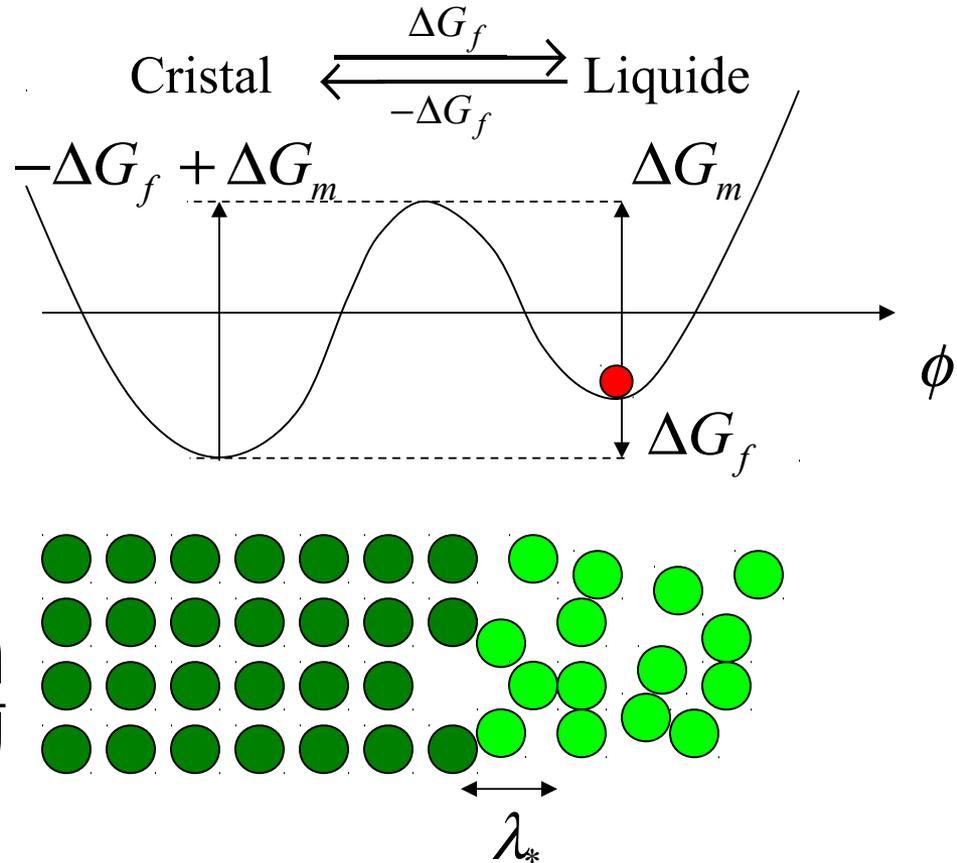
$$u_{\text{ads}} = \lambda_* \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$$

Désorption:

$$u_{\text{des}} = \lambda_* \omega_0 \exp\left(\frac{\Delta G_f - \Delta G_m}{kT}\right)$$

Au bilan

$$u = \lambda_* \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{\Delta G_f}{kT}\right)\right)$$



Diffusion biaisée

On fait le bilan des événements d'adsorption et de désorption:

Adsorption:

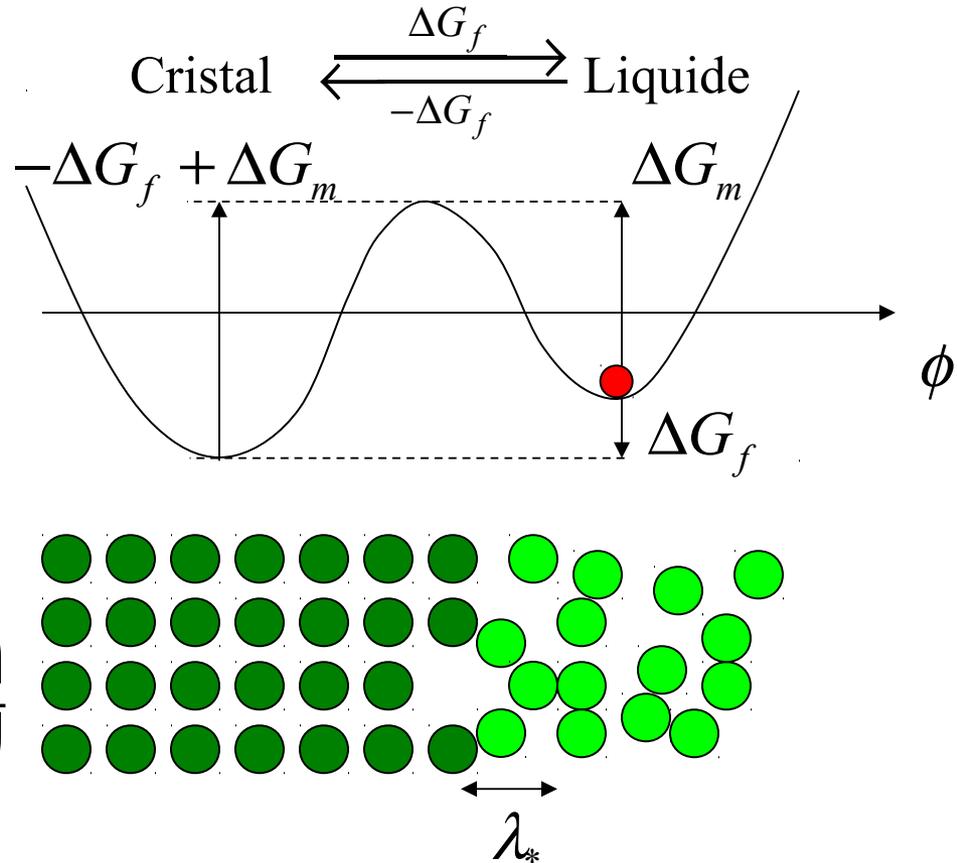
$$u_{\text{ads}} = \lambda_* \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$$

Désorption:

$$u_{\text{des}} = \lambda_* \omega_0 \exp\left(\frac{\Delta G_f - \Delta G_m}{kT}\right)$$

Au bilan

$$u = \lambda_* \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{\Delta G_f}{kT}\right)\right) \approx -\lambda_* \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \frac{\Delta G_f}{kT}$$



Diffusion biaisée

On fait le bilan des événements d'adsorption et de désorption:

Adsorption:

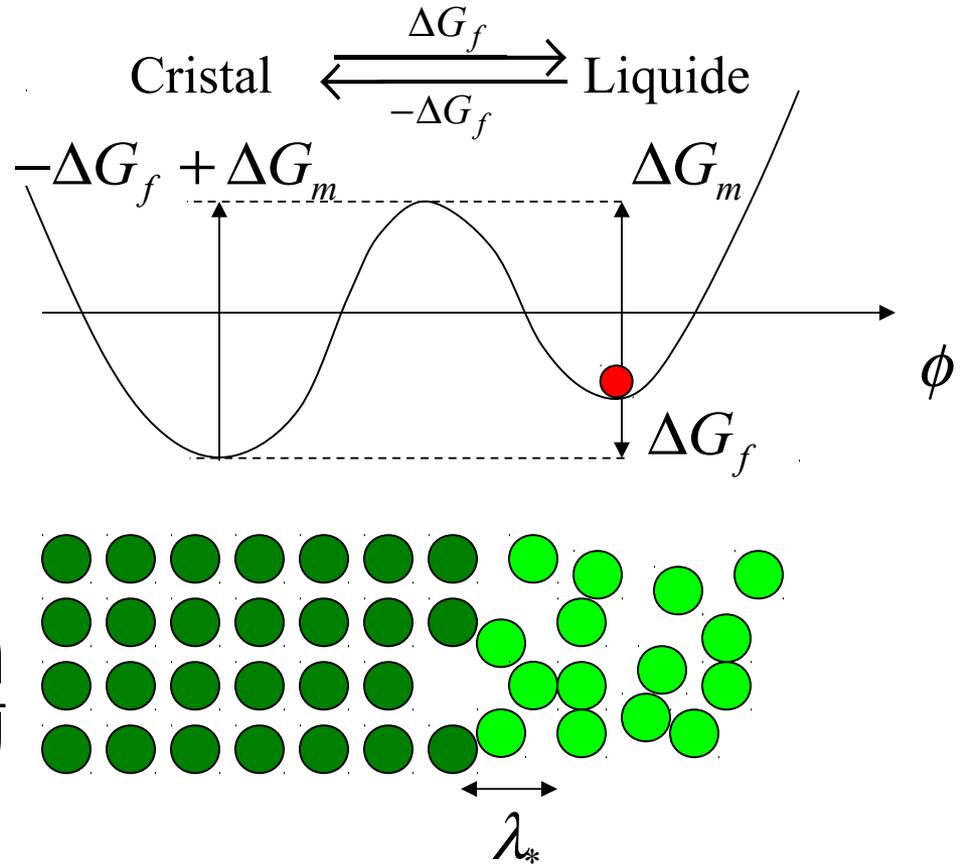
$$u_{\text{ads}} = \lambda_* \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$$

Désorption:

$$u_{\text{des}} = \lambda_* \omega_0 \exp\left(\frac{\Delta G_f - \Delta G_m}{kT}\right)$$

Au bilan

$$u \approx -\lambda_* \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \frac{\Delta G_f}{kT}$$



Diffusion biaisée

On fait le bilan des événements d'adsorption et de désorption:

Adsorption:

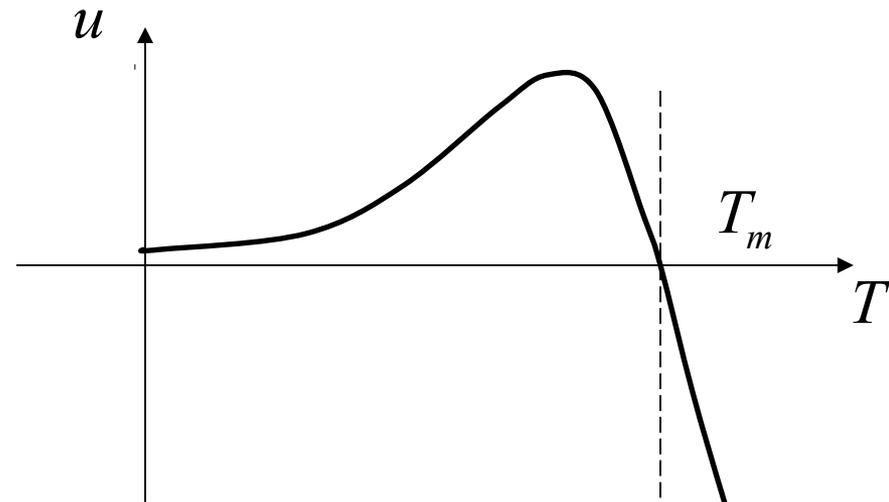
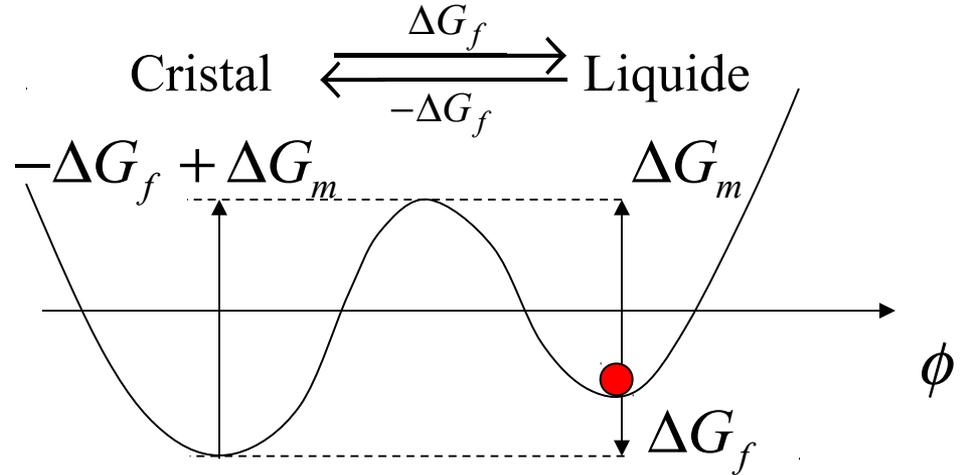
$$u_{\text{ads}} = \lambda_* \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$$

Désorption:

$$u_{\text{des}} = \lambda_* \omega_0 \exp\left(\frac{\Delta G_f - \Delta G_m}{kT}\right)$$

Au bilan

$$u \approx -\lambda_* \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \frac{\Delta G_f}{kT}$$



Diffusion biaisée

On fait le bilan des événements d'adsorption et de désorption:

Adsorption:

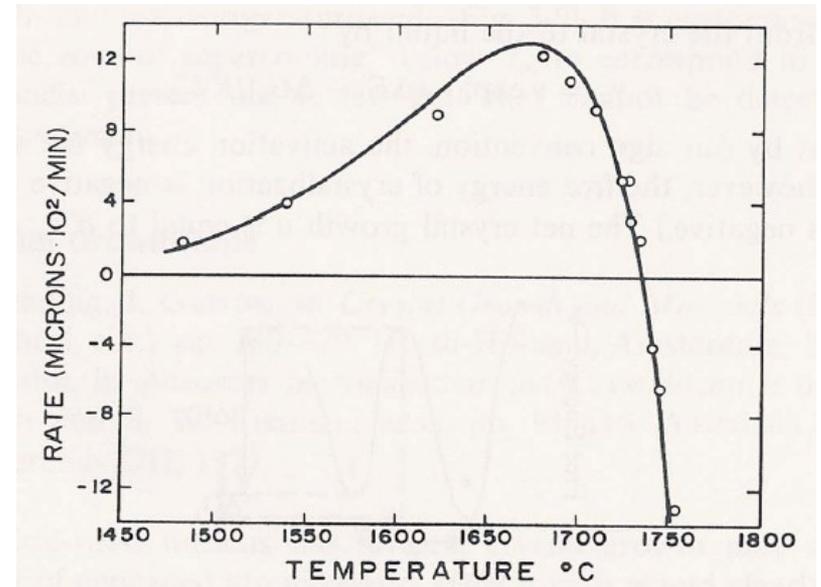
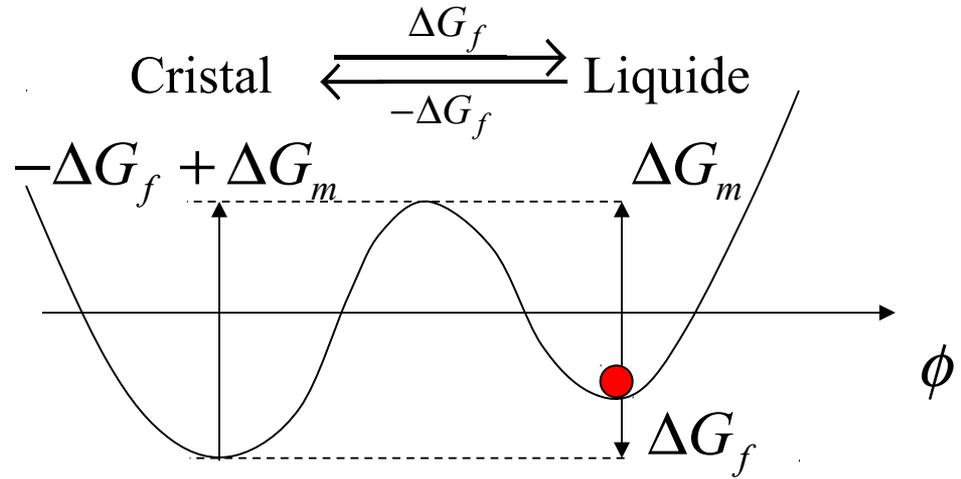
$$u_{\text{ads}} = \lambda_* \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \ddot{\phi}$$

Désorption:

$$u_{\text{des}} = \lambda_* \omega_0 \exp\left(\frac{\Delta G_f - \Delta G_m}{kT}\right) \dot{\phi}$$

Au bilan

$$u \approx -\lambda_* \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \frac{\Delta G_f}{kT}$$



Exercice

Application numérique: Près du point de fusion, on peut faire une approximation des effets diffusifs en utilisant une valeur typique de la constante de diffusion :

$$D = \lambda_*^2 \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) : 5.10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$$

Question: Expliquer la formule précédente et les unités.

Estimez la vitesse d'un front de cristallisation en supposant que $\Delta T = -0.1\text{K}$

$$H_m : 1/10\text{eV}$$

$$T_f : 1000\text{K}$$

$$\lambda_* : a : 0.4\text{nm}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

La théorie d'Avrami

On est maintenant en position de modéliser la cristallisation d'un système homogène. La question est: **comment le volume de matériau cristallisé évolue-t-il au cours du temps?**

Avrami propose (1939) de considérer que

1. Les cristaux en formation ne se voient pas
2. Ils sont caractérisés par leur rayon
3. Leurs rayons croissent à la vitesse u

Il en résulte qu'à un instant τ le volume occupé par les cristaux est:

$$\phi = \int_0^{\tau} J \frac{4\pi}{3} (u(\tau - t))^3 dt = \frac{\pi}{3} J u^3 \tau^4$$

Un volume cible ϕ , est donc atteint au temps:

$$\ln \tau = \frac{1}{4} \ln \frac{3}{\pi} \phi - \frac{1}{4} \ln J - \frac{3}{4} \ln u$$

Diagramme TTT

$$\ln \tau = \frac{1}{4} \ln \frac{3}{\pi} \phi - \frac{1}{4} \ln J - \frac{3}{4} \ln u$$

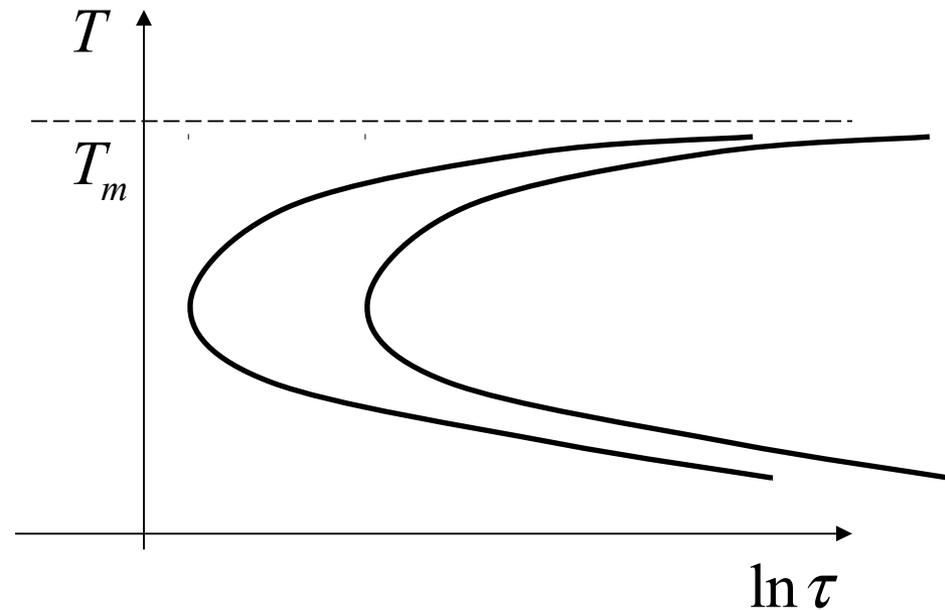
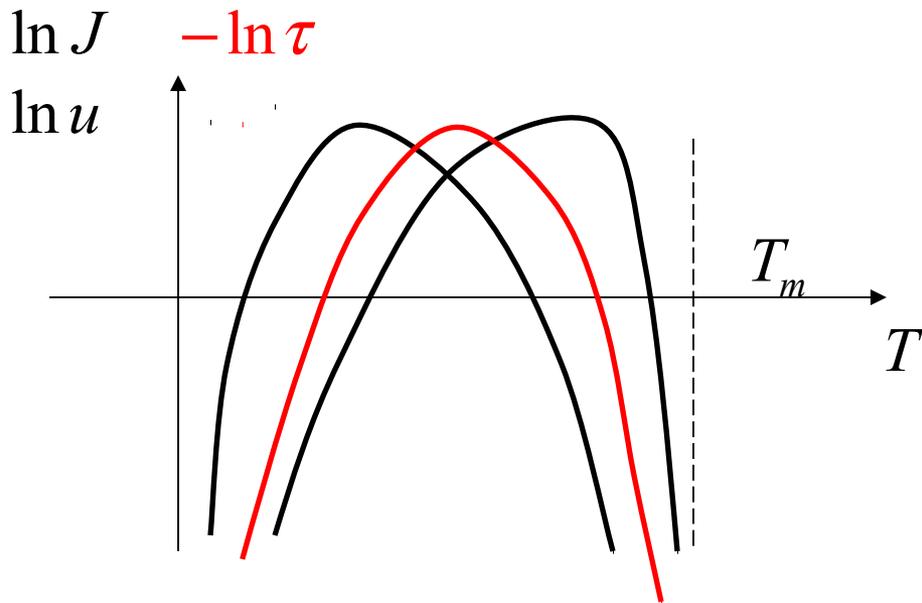
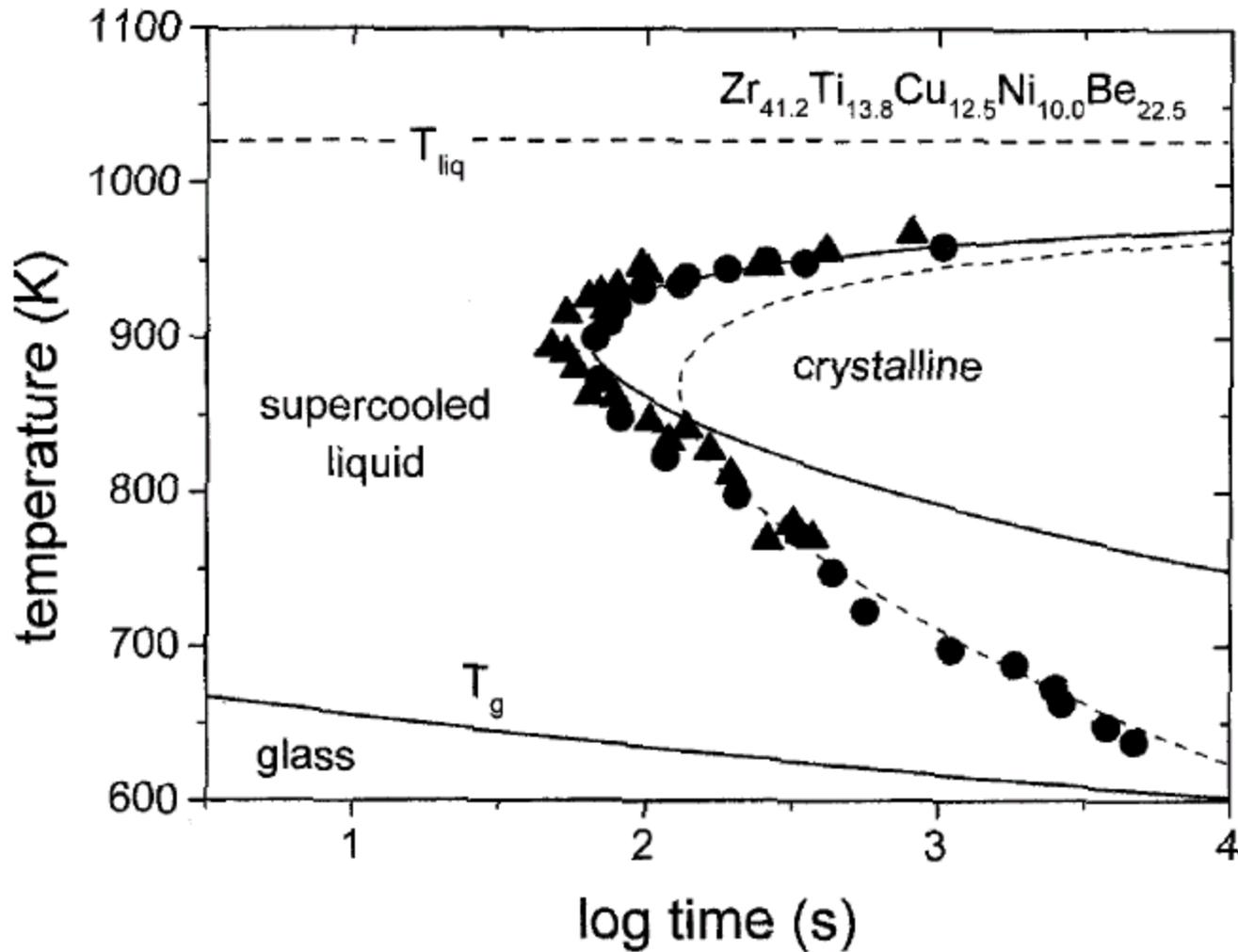


Diagramme TTT



Taux de refroidissement

Examples of Critical Cooling Rates ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$) for Glass Formation

Material	Homogeneous nucleation	Heterogeneous nucleation contact angle (deg)		
		100	60	40
SiO_2 glass ^a	9×10^{-6}	10^{-5}	8×10^{-3}	2×10^{-1}
GeO_2 glass ^a	3×10^{-3}	3×10^3	1	20
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass ^a	6×10^{-3}	8×10^{-3}	10	$3 \times 10^{+2}$
Salol	10			
Water	10^7			
Ag	10^{10}			
Typical metal ^a	9×10^8	9×10^9	10^{10}	5×10^{10}

^a After P. I. K. Onorato and D. R. Uhlmann, J. Non-Cryst. Sol., 22(2), 367–378 (1976).

Transformations solides

Exemple: transformations
martensitiques

Changement de structure cristalline d'équilibre



Analogie à une transition liquide-cristal
(avec en plus un coût lié à la déformation élastique)

Au bilan: ça ressemble à la nucléation

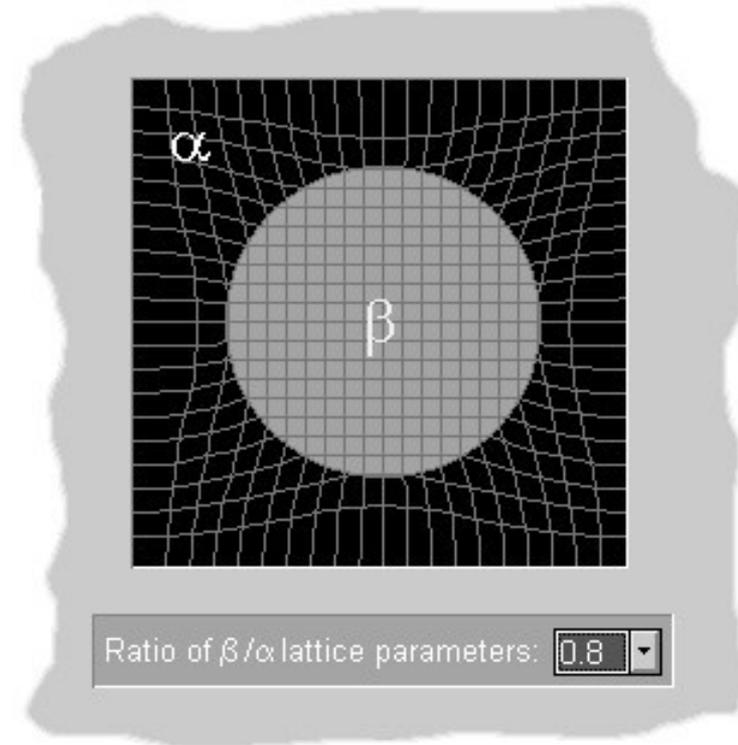
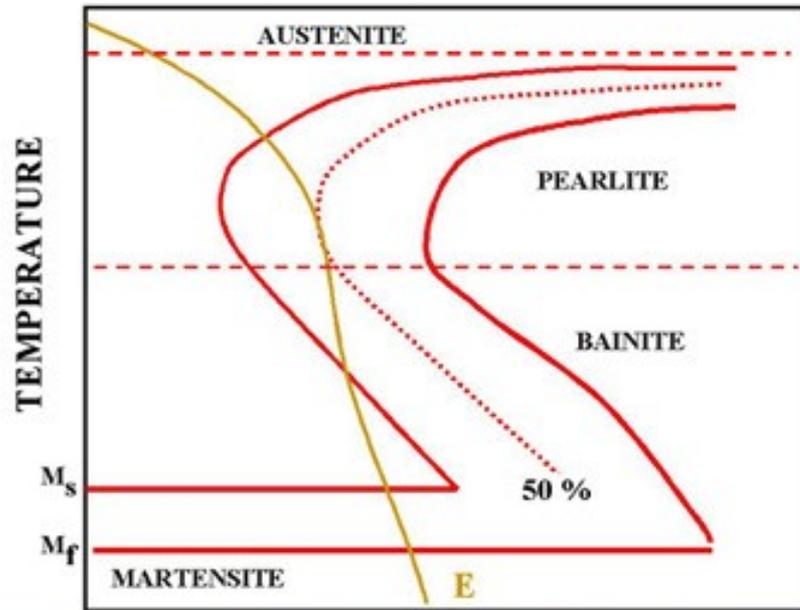
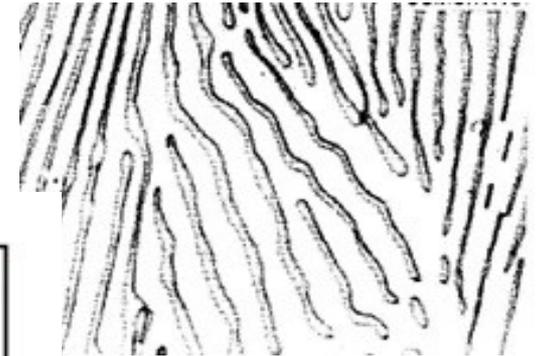
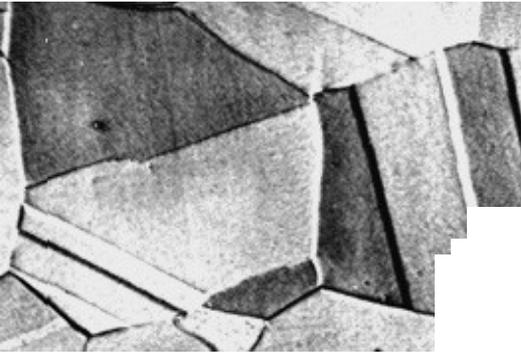


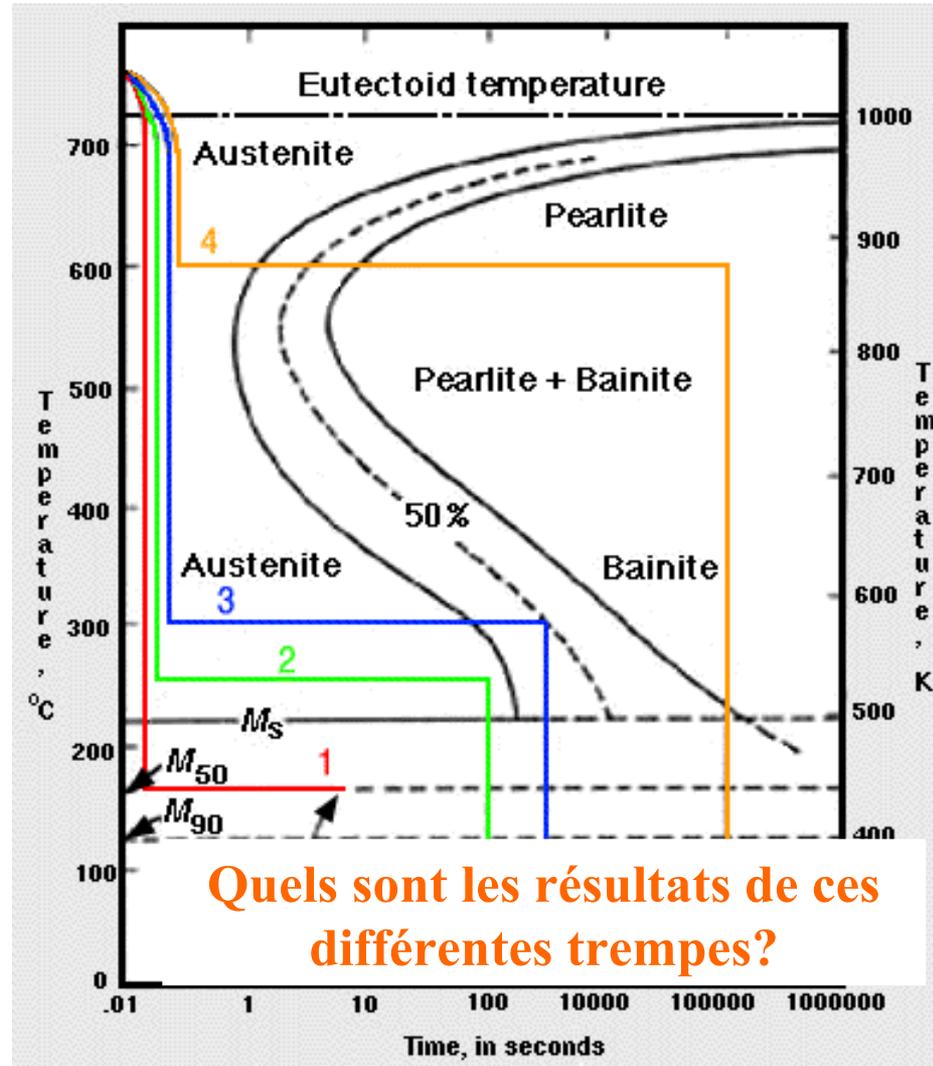
Diagramme TTT



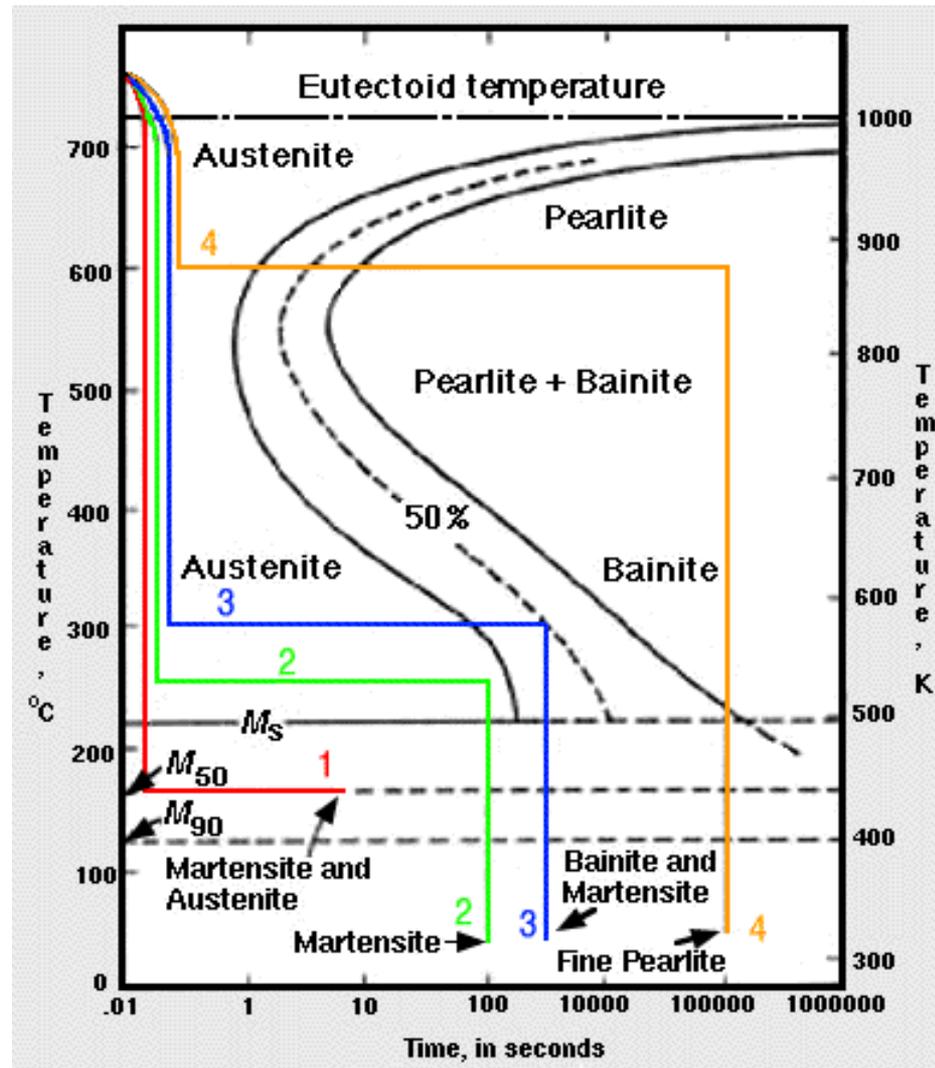
PRODUCT OF COOLING CURVE (E) : 50 % PEARLITE, 50 % MARTENSITE



Exercice



Exercise



La nucléation hétérogène

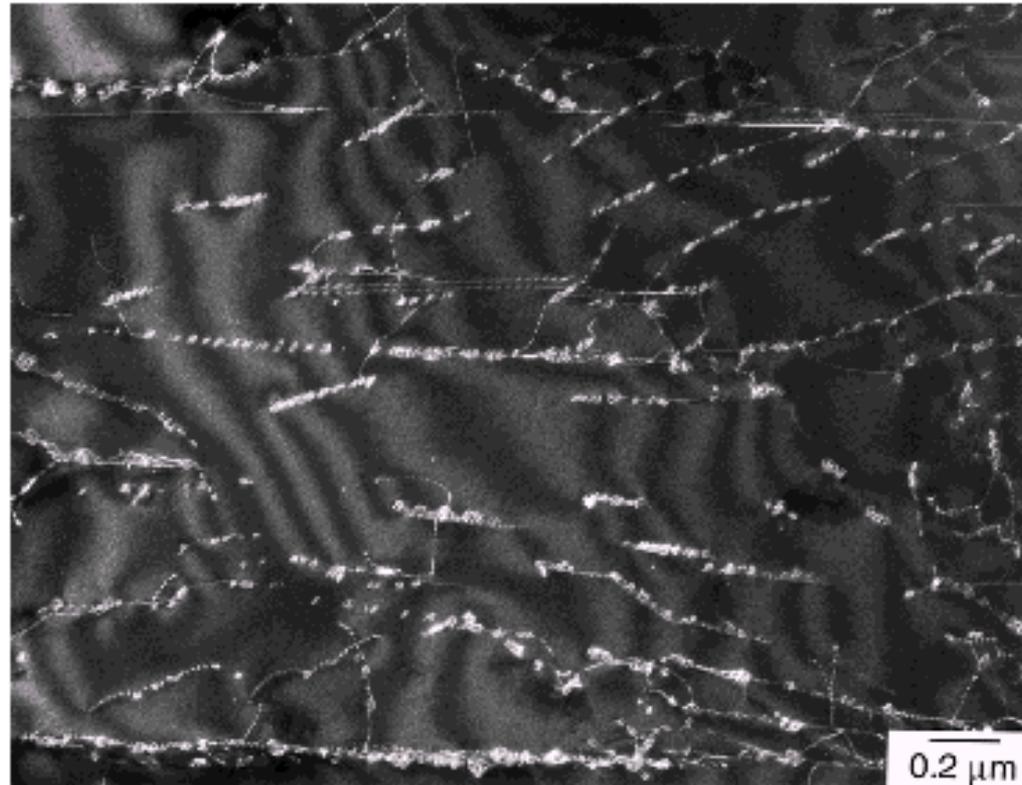


Fig. 19. Heterogeneous nucleation of precipitates at dislocations observed after long-term creep of a Ti-48Al-2Cr alloy $T = 700^{\circ}\text{C}$, $\sigma_a = 110 \text{ MPa}$, $t = 13400 \text{ h}$, $\varepsilon = 0.46$

Croissance de précipités

Ex: Le duraluminium est un alliage d'Al contenant $\sim 4\%$ de Cu. Des impuretés se forment et changent les propriétés mécaniques du matériau. Ici, le cuivre forme des précipités de CuAl_2 dans la matrice d'Al.

