Nanomatériaux

Anaël Lemaître

Plan du cours

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

Seuil théorique de plasticité

Glissement plan sur plan:



Seuil théorique:

$$\sigma_{\max} = \frac{\mu}{2\pi} \frac{b}{a}$$

Estimation de la contrainte de glissement



Métal	μ Module de cisaillement	σ_{12}^{\max} Théorique	σ_{12}^{\max} Expérimental
	IVIFa	MPa	MPa
Al	24 400	3 900	0,79
Ag	25 000	3 980	0,37
Cu	40 700	6 480	0,49
Fe	59 000	9 400	26,60
Mg	16 500	2 600	0,39

Le mécanisme n'est donc pas un glissement plan sur plan

Dislocations



Dislocations



Énergie d'une dislocation



Rq: forme à l'équilibre d'une boucle de dislocations:





Tension de ligne:
$$\tau \approx \mu b^2 / 2$$



Forces exercées sur les dislocations





exercer une contrainte d'amplitude:

$$\sigma = \frac{\mu b}{L'} \cos \frac{\phi_c}{2}$$

Accrochage fort: $\phi_c = 0; L' = L$

Accrochage faible: $\phi_c > 0; L' > L$

Accrochage des dislocations par des dislocations



Figure 5.4

Critical resolved shear stress as a function of dislocation density for Cu single crystals and polycrystals. The observed slope of ½ on the logarithmic coordinates verifies that Eq. (5.5) describes the flow strength of work-hardened materials as it relates to dislocation density. \Box , polycrystalline Cu; \bigcirc , single-crystal Cu—one slip system; \Diamond , single-crystal Cu—two slip systems; \triangle , single-crystal Cu—six slip systems. (After H. Weidersich, J. Metals, 16, 425, 1964.)









Forêt de dislocation à l'intérieur



e nucléent : à partir des bords. >ilité de trouver une ion par unité de 1 grain

1/2<u>3µ</u> d

Empilement de dislocations



Relation de Hall-Petch



Relation de Hall-Petch



Compétition entre grains et joints de grains



De Schiotz, Jacobsen

Exercice: quelle est la fraction volumique occupée par les joints de grains?

Relation de Hall-Petch



Schiotz, Jakobsen, Science (2003)

Relation de Hall-Petch



Cinétique

Jusqu'à présent on s'est demandé:

quelle contrainte permet de mettre les dislocations en mouvement?

On a apporté des réponses en terme d'accrochage des dislocations par des défauts ou par d'autres dislocations.

Tous ces mécanismes sont basés sur l'énergie de <u>formation</u> des dislocations, et la tension de ligne qui en résulte.

Il faut maintenant aborder des questions de <u>cinétique</u>:

- 1. Une fois mise en mouvement, à quelle vitesse se déplacent-elles?
- 2. Comment cela est-il lié au taux de déformation macroscopique?
- 3. Quels autres mécanismes permettrait au matériau de se déformer?

Vitesse de déformation d'un _____ cristal



Les dislocations se déplacent à vitesse v

La déformation résultante varie comme:

$$\gamma = \frac{b}{A} \frac{vt}{B}$$

La déformation totale est $\gamma =$

$$\gamma = N \frac{b}{A} \frac{vt}{B} = \rho_m bvt$$

 $\dot{\gamma} = \rho_m b v$ Relation d'Orowan

Vitesse des dislocations



2 10

Glissement de dislocations











X

Dans les métaux, les barrières de Peierls sont beaucoup plus faibles que l'énergie de formation des dislocation, parce que la liaison métallique est délocalisée

Cependant, les déplacements atomiques freinent le mouvement de la dislocation, en particulier par dispersion acoustique



X

Dans les cristaux covalents, les barrières de Peierls peuvent être très larges au point que le glissement de dislocation est impossible pour toute contrainte réalisable.



Dans les cristaux covalents, les barrières de Peierls peuvent être très larges au point que le glissement de dislocation est impossible pour toute contrainte réalisable.



Dans les cristaux covalents, les barrières de Peierls peuvent être très larges au point que le glissement de dislocation est impossible pour toute contrainte réalisable.



Dans les cristaux covalents, les barrières de Peierls peuvent être très larges au point que le glissement de dislocation est impossible pour toute contrainte réalisable.

Glissement et fluage

Bilan

On voit sur l'exemple des barrières de Peierls, qu'on peut identifier deux régimes cinétiques:

- 1. Un régime de glissement: la dislocation est freinée par une « friction » atomique
- 2. Un régime de fluage, où la progression de la dislocation est contrôlée par le passage de barrières d'activation

Cela n'est bien sûr pas réservé aux barrières de Peierls: la même distinction peut être faite pour l'accrochage sur des défauts:

Les fluctuations thermiques peuvent déclencher le décrochage et la progression des dislocations



Glissement et fluage

<u>Bilan</u>

On voit sur l'exemple des barrières de Peierls, qu'on peut identifier deux régimes cinétiques:

- 1. Un régime de glissement: la dislocation est freinée par une « friction » atomique
- 2. Un régime de fluage, où la progression de la dislocation est contrôlée par le passage de barrières d'activation


Courbe de fluage

On soumet un matériau à une contrainte constante



Ce qui est le plus important du point de vue de l'utilisation d'un matériau

Diffusion biaisée

















Fluage de Nabarro-Herring

Diffusion dans les grains

Énergie libre d'un lacune dans un cristal: $\Delta G = \Delta G^0 + \sigma \Omega$



$$\frac{\delta V}{\delta t} \cong d^2 \frac{\delta d}{\delta t} = D_{0v} d \exp\left(-\frac{\Delta G^0 + \Delta G_m}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{\sigma \Omega}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\sigma \Omega}{kT}\right)\right]$$

Fluage de Nabarro-Herring

Diffusion dans les grains

Énergie libre d'un lacune dans un cristal: $\Delta G = \Delta G^0 + \sigma \Omega$



$$\dot{\varepsilon}_{\rm NH} \cong \left(\frac{D_{0v}}{d^2}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^0 + \Delta G_m}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{\sigma\Omega}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\sigma\Omega}{kT}\right)\right]$$

Fluage de Nabarro-Herring

Diffusion dans les grains

Énergie libre d'un lacune dans un cristal: $\Delta G = \Delta G^0 + \sigma \Omega$



$$\dot{\varepsilon}_{\rm NH} \cong A_{\rm NH} \left(\frac{D_L}{d^2}\right) \left(\frac{\sigma\Omega}{kT}\right)$$

Joints de grain



(Kumar, Van Swygenhoven, Suresh 2003)

Fluage de Coble



$$\frac{\delta V}{\delta t} \cong d^2 \frac{\delta d}{\delta t} = D_0 \left(\delta' \exp\left(-\frac{\Delta G^0 + \Delta G_m}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{\sigma \Omega}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\sigma \Omega}{kT}\right) \right]$$

Fluage de Coble



$$\dot{\varepsilon}_{\rm C} \cong \left(\frac{D_{0\nu}\delta'}{d^3}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^0 + \Delta G_m}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{\sigma\Omega}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\sigma\Omega}{kT}\right)\right]$$

Fluage de Coble



$$\dot{\varepsilon}_{\rm C} \cong A_{\rm C} \left(\frac{D_{GB} \delta'}{d^3} \right) \left(\frac{\sigma \Omega}{kT} \right)$$

Compétition entre mécanismes de fluage

$$\dot{\varepsilon}_{\rm NH} = A_{\rm NH} \left(\frac{D_L}{d^2}\right) \left(\frac{\sigma\Omega}{kT}\right)$$

 $\dot{\varepsilon}_{\rm C} = A_{\rm C} \left(\frac{D_{GB} \delta'}{d^3} \right) \left(\frac{\sigma \Omega}{kT} \right)$

 $\ln \dot{\varepsilon}$

 $\dot{\varepsilon}_{\text{DIFF}} = \dot{\varepsilon}_{\text{NH}} + \dot{\varepsilon}_{\text{C}}$

 $\ln d$

Compétition entre mécanismes de fluage



Calculez la taille de grain critique, à laquelle les deux mécanismes contribuent également au fluage

Quel mécanisme domine à haute température?





Le biais en énergie ~ travail fournit par la contrainte appliquée



Le biais en énergie ~ travail fournit par la contrainte appliquée

Mais c'est une mauvaise approximation; on observe plutôt:

$$\dot{\varepsilon}_{\rm D} = A \left(\frac{D_L \mu b}{kT} \right) \left(\frac{\sigma}{G} \right)^{m'}$$

Compétition entre mécanismes de fluage

Même questions pour comparer les mécanismes de fluage diffusif avec le fluage de dislocations

$$\dot{\varepsilon}_{\text{DIFF}} = \dot{\varepsilon}_{\text{NH}} + \dot{\varepsilon}_{\text{C}}$$
$$\dot{\varepsilon}_{\text{D}} = A \left(\frac{D_L \mu b}{kT} \right) \left(\frac{\sigma}{G} \right)^{m'}$$

 $\ln \dot{\varepsilon}$

Représentez schématiquement le taux de déformation total

 $\ln d$

Calculez la relation qui sépare les zones de prédominance de chacun des mécanismes

Compétition entre mécanismes de fluage

 10^{-4}

Même questions pour comparer les mécanismes de fluage diffusif avec le fluage de dislocations

$$\dot{\varepsilon}_{\text{DIFF}} = \dot{\varepsilon}_{\text{NH}} + \dot{\varepsilon}_{\text{C}}$$
$$\dot{\varepsilon}_{\text{D}} = A \left(\frac{D_L \mu b}{kT} \right) \left(\frac{\sigma}{G} \right)^{m'}$$

Calculez la relation qui sépare les zones prédominance de chacun des mécanisme



Figure 7.13

Steady-state creep rate vs. stress for UO_2 polycrystals with a grain size of 10 µm. A low stress levels, diffusional flow dominates; at higher stress levels dislocation creep does. (From L. E. Poteat and C. S. Yust, Ceramic Microstructures, ed. R. M. Fulrath and J. A. Pask, Wiley, New York, 1968, p. 646.)

Carte de déformation



Exercice

Ashby a utilisé les équations suivantes pour construire une carte de déformation pour le tungstène:

$$\dot{\varepsilon}_{\rm NH} = 14 \left(\frac{\sigma\Omega}{kT}\right) \left(\frac{D_L}{d^2}\right) ; \dot{\varepsilon}_{\rm C} = 44 \left(\frac{\sigma\Omega}{kT}\right) \left(\frac{\delta D_C}{d^3}\right) ; \dot{\varepsilon}_{\rm D} = A \left(\frac{D_L G b}{kT}\right) \left(\frac{\sigma}{G}\right)^{m'}$$

avec: $\Omega = 1.59 \times 10^{-29} \,\mathrm{m}^3; b = 2.74 \times 10^{-10} \,\mathrm{m}; G = 15.5 \times 10^{10} \,\mathrm{N/m^2}$
 $D_{0L} = 5.6 \times 10^{-4} \,\mathrm{m^2/s}; Q_L = 586 \,\mathrm{kJ/mol}; D_{0C} = 10^{-3} \,\mathrm{m^2/s}$
 $Q_C = 379 \,\mathrm{kJ/mol}; A = 1.99 \times 10^{12}; m' = 5.8; \delta = 10^{-9} \,\mathrm{m}$

Dans un diagramme température-contrainte:

- 1. Dessinez les lignes de transition entre les différents régimes de fluage
- 2. Ajoutez une région « élastique » correspondant à des taux de déformation inférieurs à $10^{-10}/s$
- 3. Dessinez le diagramme pour une taille de grain de 1micron



Carte de déformation



Exercice

Le fluage—mais aussi la fracture—est à prendre en compte dans la conception de filaments d'ampoules électriques.

On supposera qu'un filament (15cm de long et 0.025cm de diamètre) flue sous l'effet de son propre poids (densité 19300kg/m3)

Nous voudrions que le filament fonctionne à 2500C pendant 1000 heures en présentant une déformation totale de moins de 5%.

Qu'en pensez-vous?

Exercice

Dopage de W par K







Relation de Hall-Petch



Schiotz, Jakobsen, Science (2003)









Modèle de réarrangement de grains dû à Ashby:

$$\dot{\varepsilon}_{\rm G} = \frac{100\Omega}{kT} \left(\sigma - 0.72\frac{\gamma}{d}\right) \left(\frac{D_L}{d^2} + 3.3\frac{\delta' D_{GB}}{d^3}\right)$$

Exercice: représenter sur un graphe contrainte-taux de déformation la compétition entre les fluage par réarrangement de grain et le fluage de Coble et de NH

$$\dot{\varepsilon}_{\rm NH} = 14 \left(\frac{\sigma \Omega}{kT}\right) \left(\frac{D_L}{d^2}\right) \qquad \dot{\varepsilon}_{\rm C} = 44 \left(\frac{\sigma \Omega}{kT}\right) \left(\frac{\delta D_C}{d^3}\right)$$

Exercice

Ashby a utilisé les équations suivantes pour construire une carte de déformation pour le tungstène:

$$\dot{\varepsilon}_{\rm NH} = 14 \left(\frac{\sigma\Omega}{kT}\right) \left(\frac{D_L}{d^2}\right) ; \dot{\varepsilon}_{\rm C} = 44 \left(\frac{\sigma\Omega}{kT}\right) \left(\frac{\delta D_C}{d^3}\right) ; \dot{\varepsilon}_{\rm D} = A \left(\frac{D_L G b}{kT}\right) \left(\frac{\sigma}{G}\right)^{m'}$$

avec: $\Omega = 1.59 \times 10^{-29} \,\mathrm{m}^3; b = 2.74 \times 10^{-10} \,\mathrm{m}; G = 15.5 \times 10^{10} \,\mathrm{N/m^2}$
 $D_{0L} = 5.6 \times 10^{-4} \,\mathrm{m^2/s}; Q_L = 586 \,\mathrm{kJ/mol}; D_{0C} = 10^{-3} \,\mathrm{m^2/s}$
 $Q_C = 379 \,\mathrm{kJ/mol}; A = 1.99 \times 10^{12}; m' = 5.8; \delta = 10^{-9} \,\mathrm{m}$

Dans un diagramme température-contrainte:

- 1. Dessinez les lignes de transition entre les différents régimes de fluage
- 2. Ajoutez une région « élastique » correspondant à des taux de déformation inférieurs à $10^{-10}/s$
- 3. Dessinez le diagramme pour une taille de grain de 1micron


Solides non-cristallins







Single crystal

Periodic across the whole volume.

Periodic across each grain.

Polycrystal

Amorphous solid Not periodic.



Chaleur latente







Relaxation des liquides surfondus

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



Relation d'Eyring

C'est un calcul qui est à la base de toutes les théories de fluage dont nous avons parlé: $\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)\left(\frac{\sigma\Omega}{kT}\right) \Rightarrow \eta = \frac{kT}{\Omega\omega_0} \exp \left(\frac{\sigma\Omega}{kT}\right)$ $\dot{\varepsilon} = \omega_0 \exp($ 1e+17 Arrhenius Glass $\omega_L = \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$ Vogel-Fulcher extrapolation 1e+13 MCT <u>e</u> Ľ 1e+09 ΔG_m Supercoooled liquid 1e+05 Liquid 1e+01 ϕ 200 400 600 800 1000 0 To Tg Tmct Tm

T (C)

Représentation d'Angell



Élasticité





Verres métalliques



Déformation à taux constant



Déformation homogène



Bandes de cisaillement



Bandes de cisaillement



Intermittence



Intermittence



Intermittence



Fracture



Fig. 5. Scanning electron micrograph of the fracture surface of a $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ sample failed in uniaxial compression.