

Cours No 4.2

Structure des matériaux (fin)

V.Michaud

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne



Table des matières

- Structure des alliages métalliques
- Structure des céramiques
- Structure des matériaux organiques

Objectifs du cours

- Vous donner des exemples de structures pour les grandes classes de matériaux, et au passage, vous présenter les notions de défauts dans les structures cristallines, de possibilité d'introduire d'autre atomes pour former des alliages.
- Un complément à voir pour bien comprendre et avoir des explications détaillées sur ce sujet ainsi que des exemples est le Mooc de Michel Rappaz (lien donné sur Moodle)

Structure des pieces métalliques

Si les liquides et les gaz peuvent être considérés comme des mélanges plus ou moins homogènes d'espèces chimiques, il n'en est rien des solides. On observe une micro-structure, puis l'organisation en réseaux des atomes

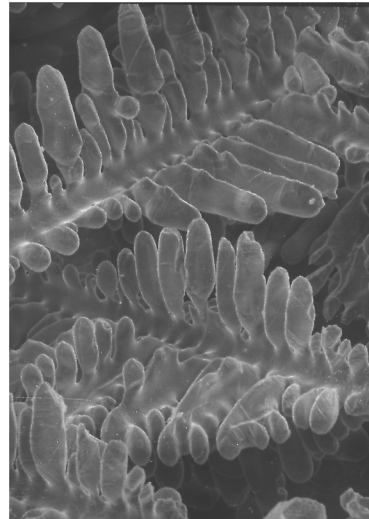
Pièce métallique



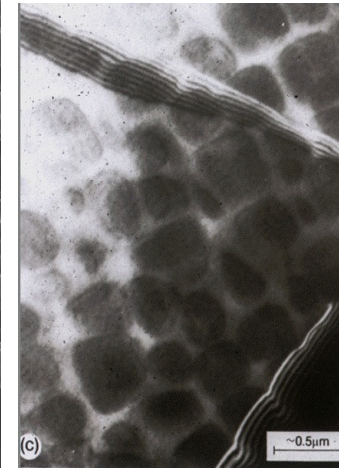
Aube de turbine Ni
(10 cm)



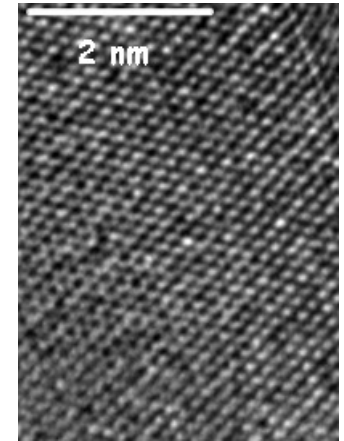
Grains
(mm)



Dendrites
(10-100 μm)



Précipités Ni_3Al
(10-100 nm)



Atomes
(0.1 nm)

Taille décroissante

Métaux formant des structures Cubiques Centrées

H																	He
Li	Be	Cubique centré										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po		Rn
Fr	Ra	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm								

Métaux formant des structures CFC

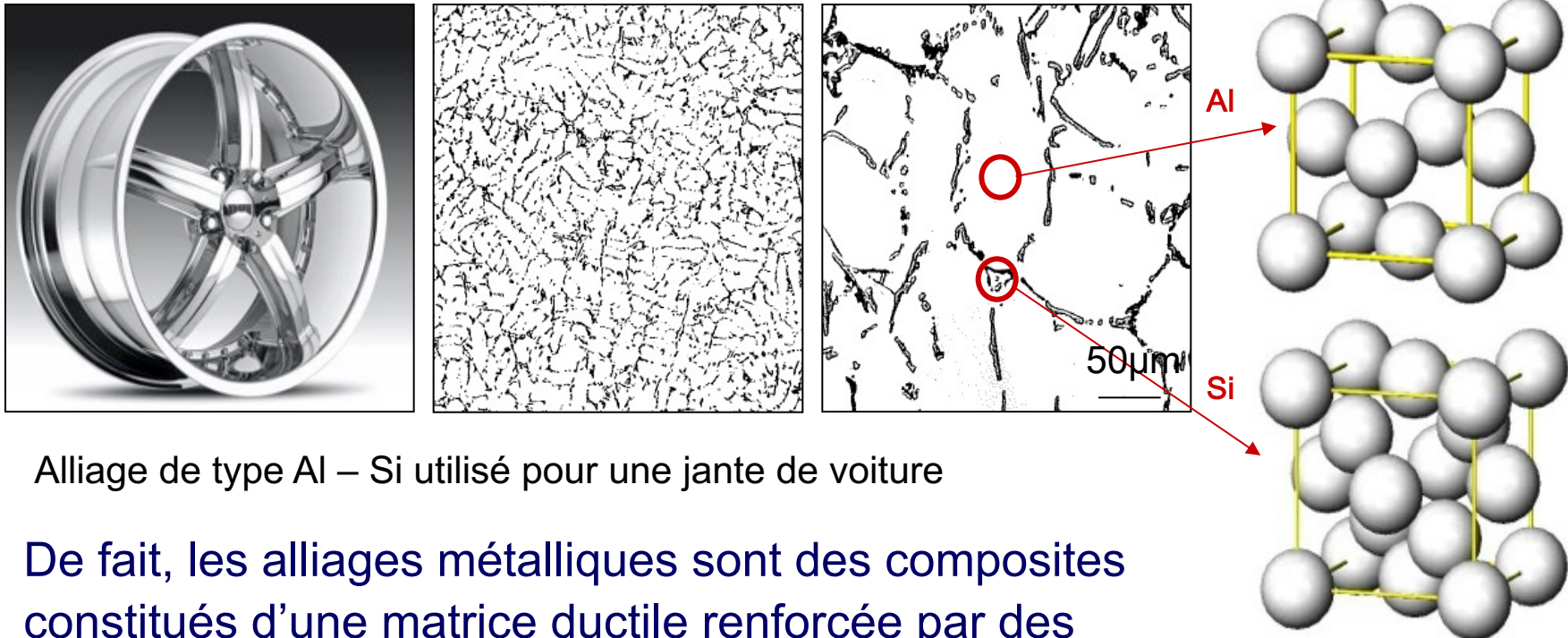
H																	He
Li	Be	Cubique à faces centrées										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Structure diamant										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po		Rn
Fr	Ra	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm								

Métaux formant des structures Hexagonales

H																	He
Li	Be	Hexagonal										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po		Rn
Fr	Ra	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm								

Structure des alliages métalliques

Les alliages métalliques sont constitués d'un **solvant**, élément principal (Fe, Al, Cu, Mg, ...) et d'éléments additionnels de **soluté**.



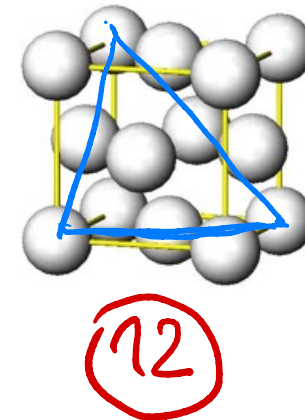
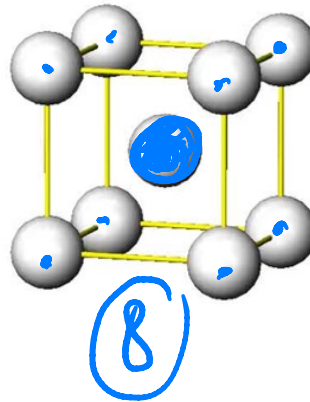
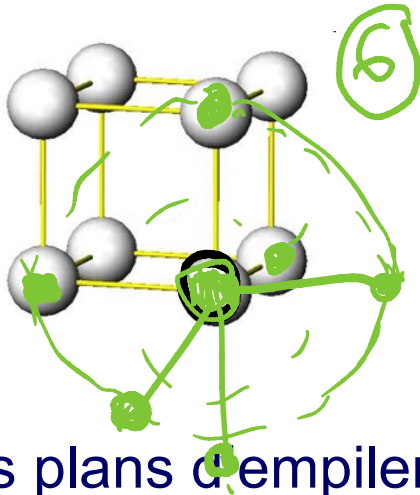
Alliage de type Al – Si utilisé pour une jante de voiture

De fait, les alliages métalliques sont des composites constitués d'une matrice ductile renforcée par des précipités plutôt durs. La matrice métallique adopte la structure **cubique à faces centrées**, **cubique centrée** ou **hexagonale compacte**.

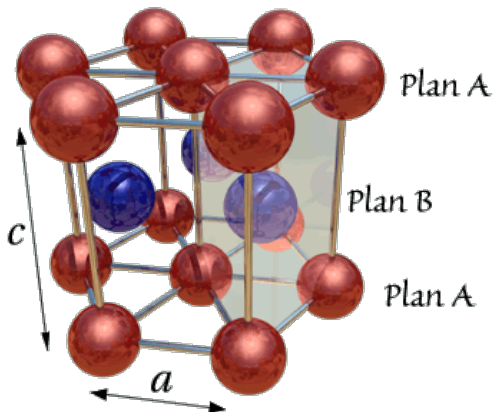
Structure des alliages métalliques

Deux nouvelles notions importantes:

Le nombre de coordination: le nombre de plus proches voisins



Les plans d'empilement compact



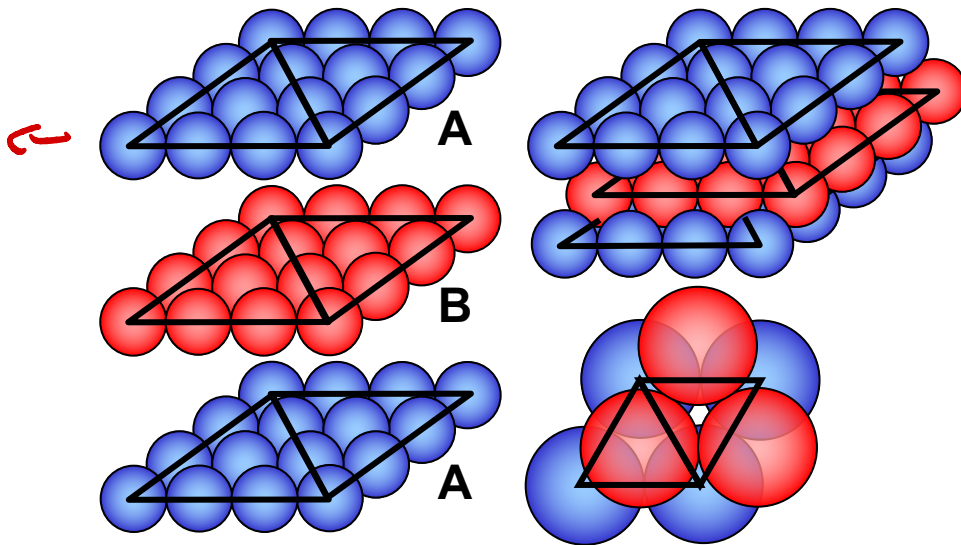
Structure Hexagonale compacte: (pour info)

-Coordination: 12

-Empilement de plans d'arrangement hexagonal selon les plans (1000)

Structure des alliages métalliques

Les arrangements cfc ou hexagonal compact (hc) correspondent à un **empilement dense de sphères**.

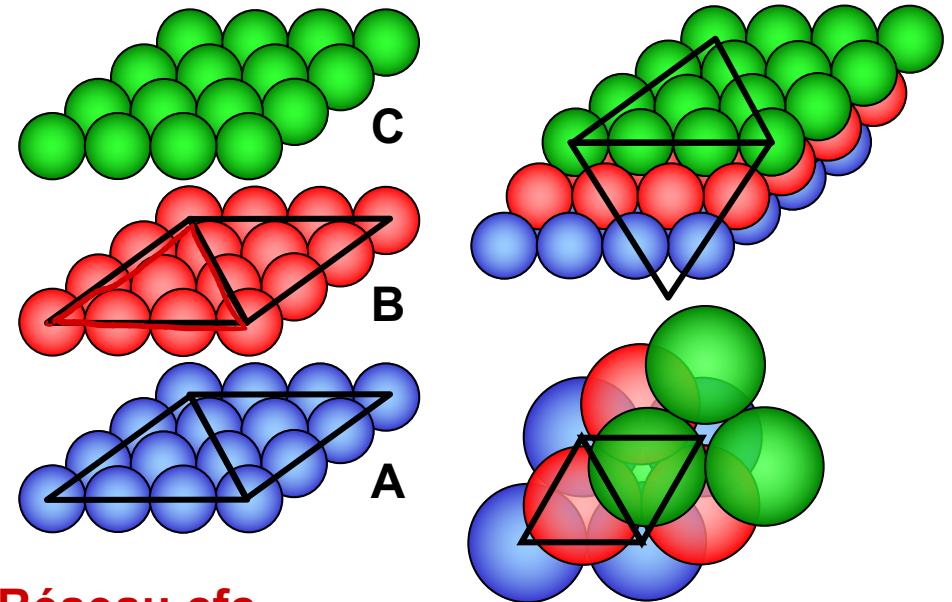


Réseau hc

Les atomes dans un plan basal (0001) se retrouvent en position

A – B – A – B – A – B ...

Zn – Mg – Ti – Zr ...



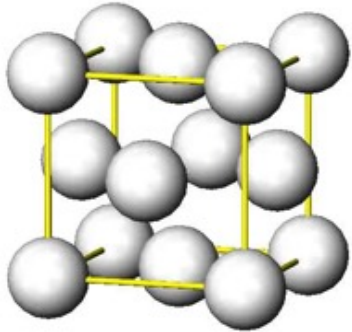
Réseau cfc

Les atomes dans un plan (111) se retrouvent en position

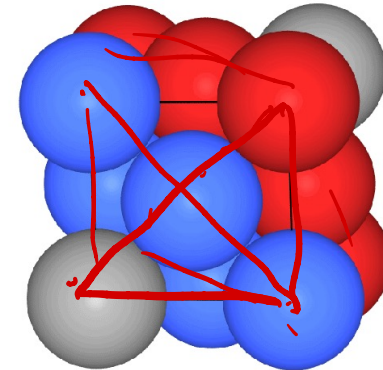
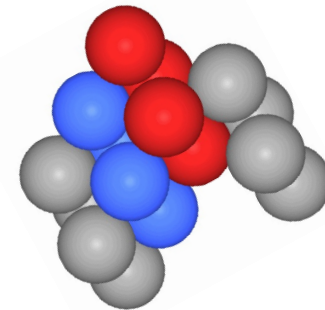
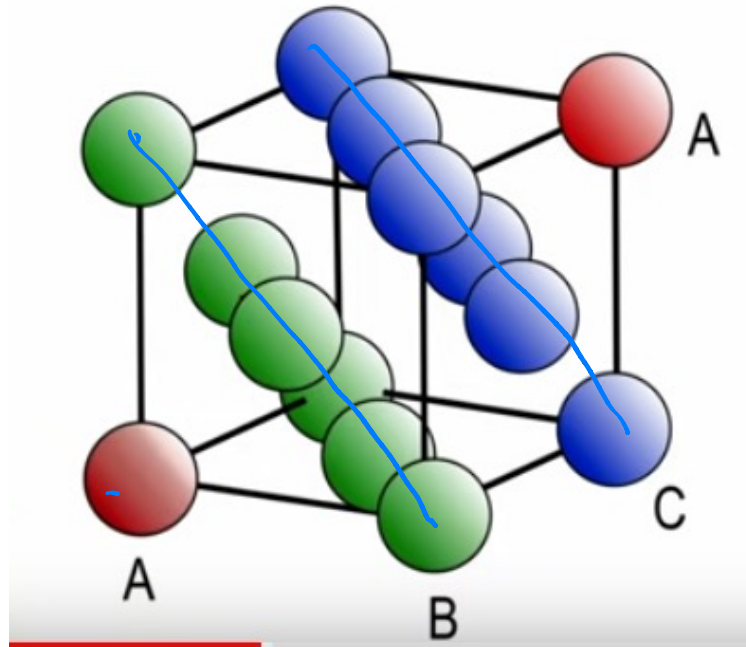
A – B – C – A – B – C – A ...

Al – Cu – Ni – Ag – Au – Fe ...

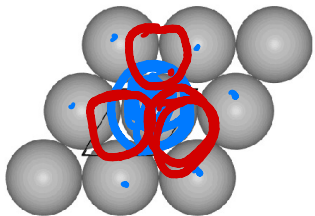
Cubique faces centrées



- Coordination: 12
- Empilement de plans denses selon (111)

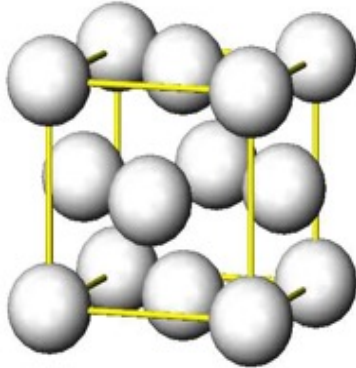


$$6 + 3 + 3 = 12$$



Structure des alliages métalliques

Réseau cubique à faces centrées (cfc)



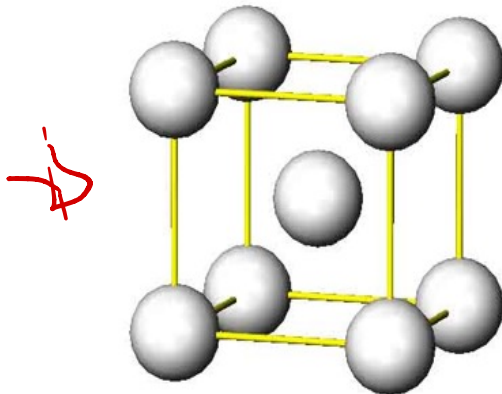
Al – Cu – Ni – Ag – Au – Fe ...

Compacité 74%

Volume laissé entre atomes : 26%

Certains métaux comme le fer ont plusieurs phases à différentes températures: **polymorphisme**

Réseau cubique centré (cc)



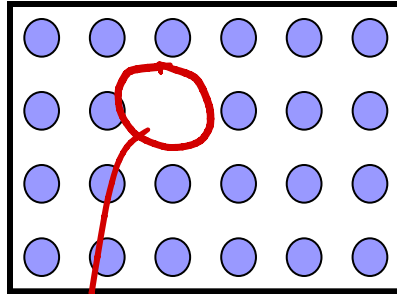
Cr – Fe – Mo – V – W – Ta ...

Fe: cc pour $T > 1403^{\circ}\text{C}$
 et $T < 910^{\circ}\text{C}$
 cfc pour $910^{\circ}\text{C} < T < 1403^{\circ}\text{C}$

Volume laissé entre atomes : 32%

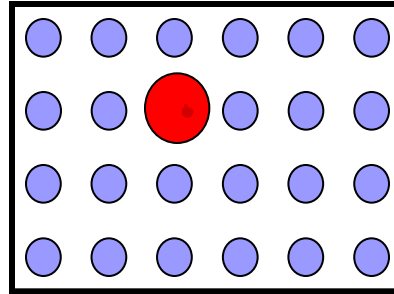
Défauts trouvés dans les cristaux

Le cristal parfait n'existe pas! Types de **défauts**:

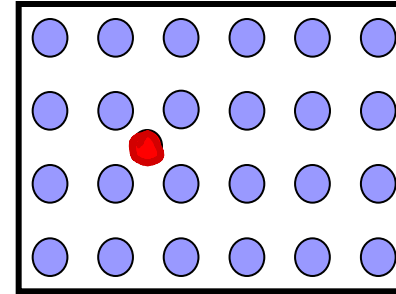


Lacune

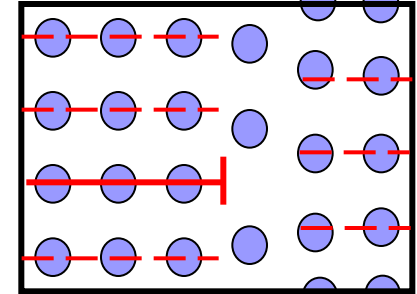
Trou



Défaut ponctuel
(substitutionnel)



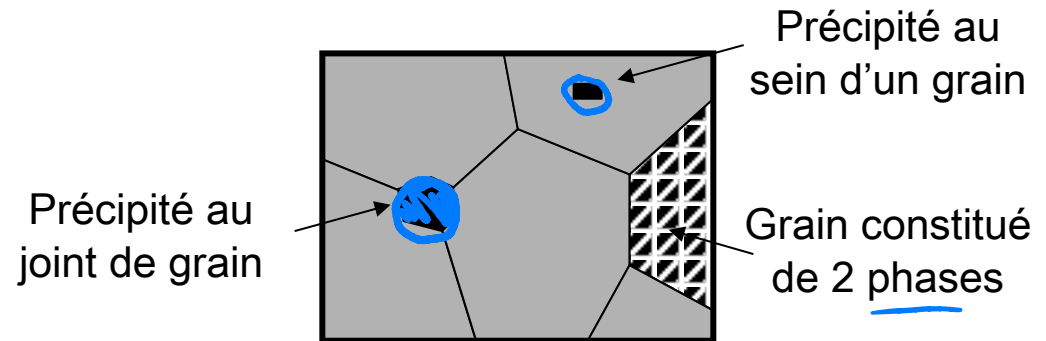
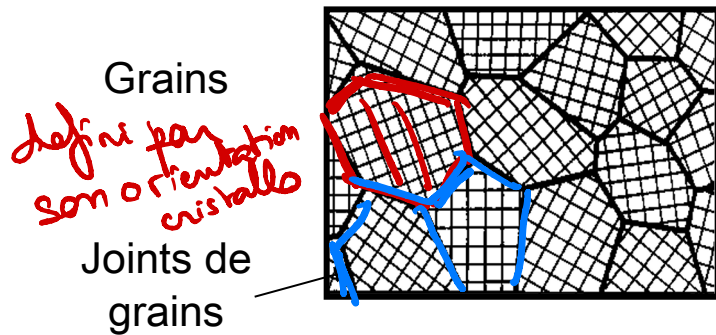
Défaut ponctuel
(interstitiel)



Dislocation

Défauts trouvés dans les cristaux

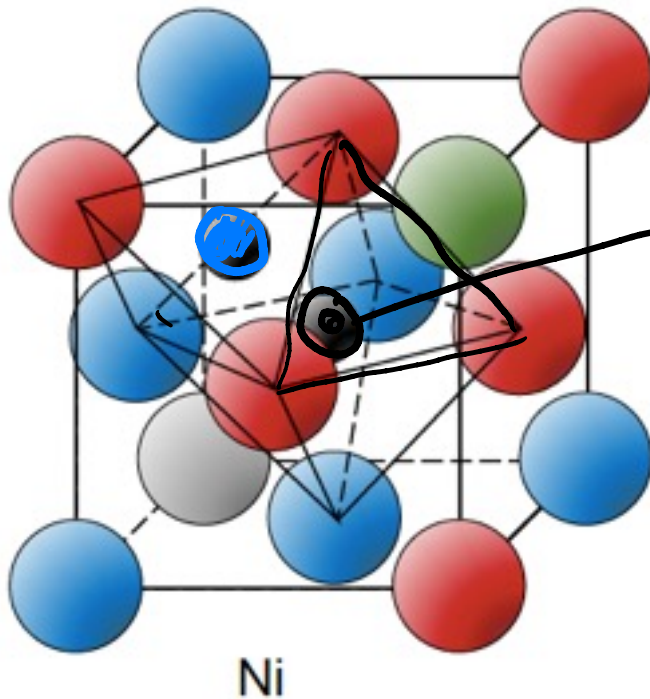
Mais surtout, la plupart des matériaux sont **polycristallins** et composés de plusieurs phases (**multiphasés**)



Sites interstitiels du CFC

Les alliages métalliques sont constitués d'un **solvant** (Fe, Al, Cu, Mg, ...) et d'éléments additionnels de **soluté**

Les atomes de soluté peuvent se mettre dans des sites interstitiels: pour le CFC, deux sites existent



1+8 sites possible

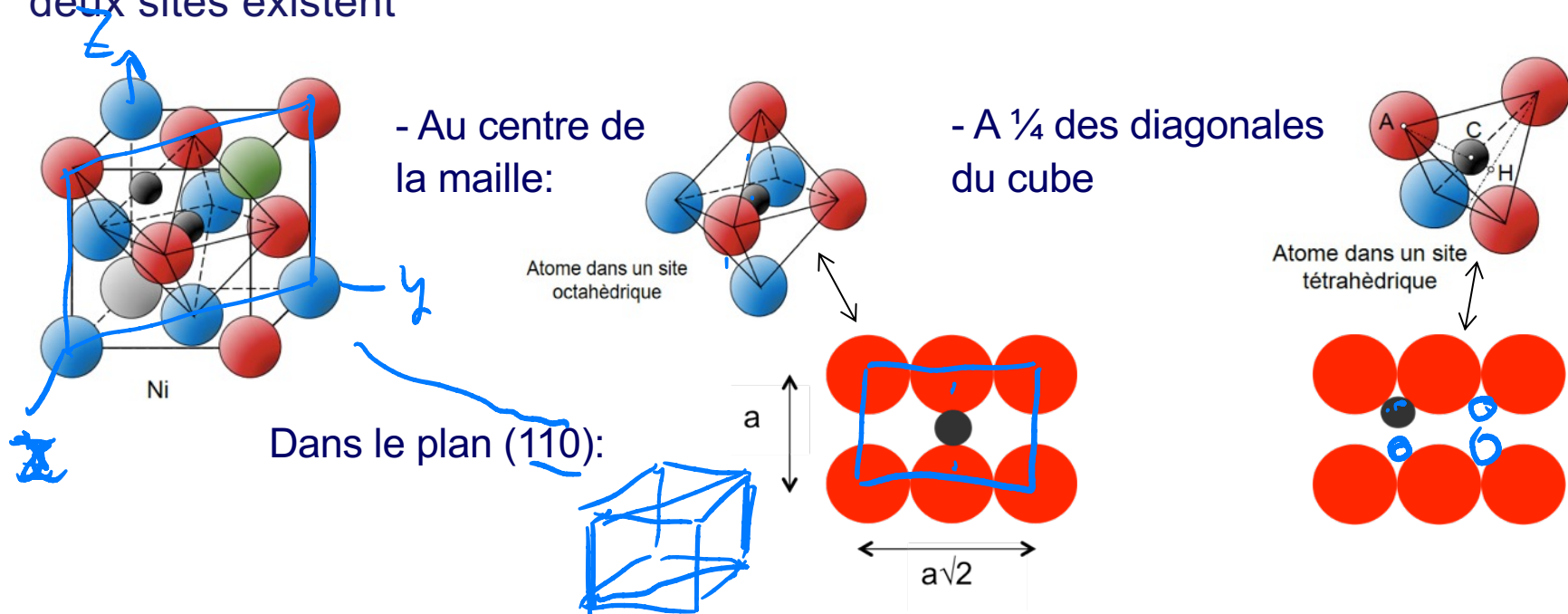
site octaédrique

8 sites tétraédriques
en bleu

Sites interstitiels du CFC

Les alliages métalliques sont constitués d'un **solvant** (Fe, Al, Cu, Mg, ...) et d'éléments additionnels de **soluté**

Les atomes de soluté peuvent se mettre dans des sites interstitiels: pour le CFC, deux sites existent



Exemple: Le fer dans sa forme CFC (austenite, entre 900 et 1400° C) et les atomes de carbone -> acier

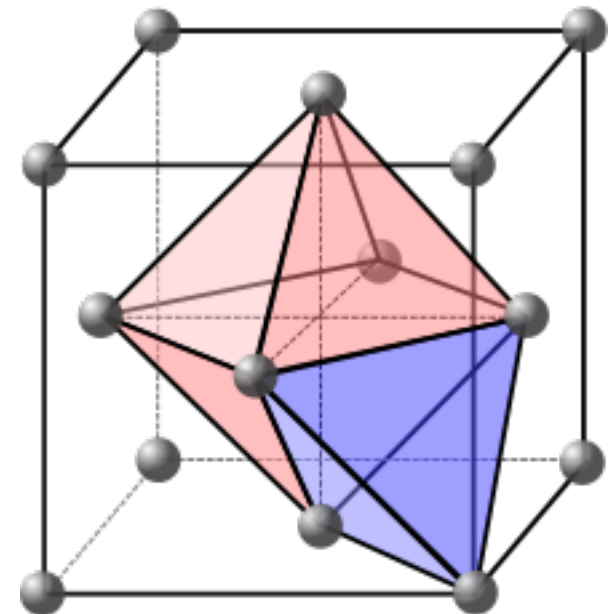
Sites interstitiels du CFC

- Sites octaédriques dans un CFC:
Centre de la maille.

Milieu de chaque arête, partagé par 4 mailles,
soit $12 \times 1/4 = 3$ sites en propre.

La maille élémentaire cubique faces centrées
comporte donc au total 4 sites octaédriques par
maille.

- Sites tétraédriques dans un CFC :
Dans le tétraèdre formé par un atome de coin et les
3 atomes centraux des faces se coupant à ce
même coin. Chaque coin est lié à un site
tétraédrique, qui sont tous internes à la maille, ce
qui fait 8 sites tétraédriques.



Sites interstitiels du CC

Les atomes de soluté peuvent se mettre dans des sites interstitiels: pour le CC, deux sites existent:

- Sites octaédriques dans un empilement Cubique Centré

Centre des faces : 6 faces conjointes à 2 mailles : $6/2 = 3$ sites par maille.

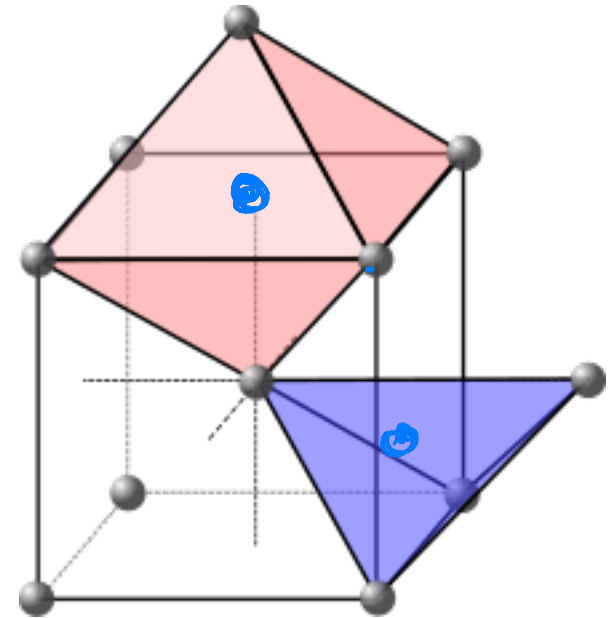
Milieu des arêtes : 12 arêtes conjointes à 4 mailles : $12/4 = 3$ sites par maille.

Soit au total 6 sites octaédriques par maille.

- Sites tétraédriques dans un empilement Cubique Centré

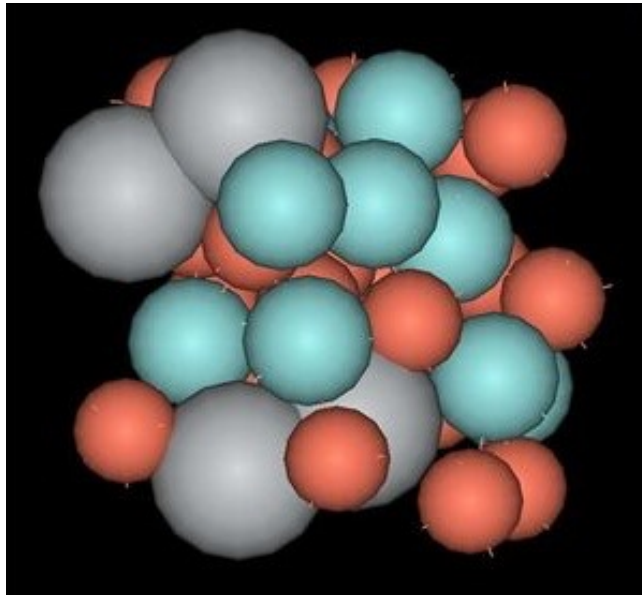
Situés aux $1/4$ et $3/4$ des médiatrices des arêtes : 4 sites par face conjointe à 2 mailles : $6 \times 4/2 = 12$ sites par maille.

Soit au total 12 sites tétraédriques par maille.



Structure des alliages métalliques

Lorsqu'un alliage métallique est refroidi "suffisamment rapidement" à partir de l'état liquide, il peut garder la structure désordonnée de ce dernier (i.e., pas assez de temps pour que les atomes puissent "s'organiser" en un ensemble de cristaux).



Structure simulée d'un verre métallique à 3 composants

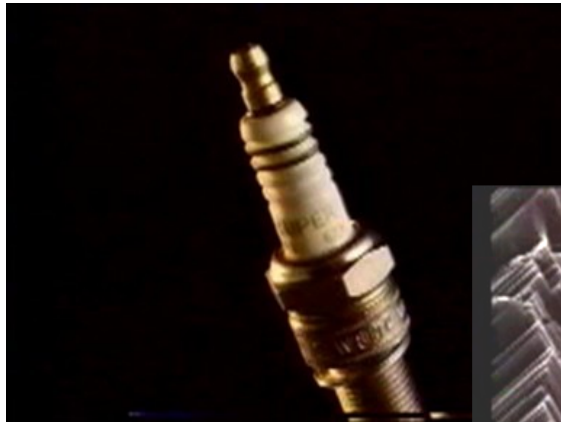
Verre métallique

- Haute résistance mécanique
- Grande limite élastique
- Stockage d'énergie élastique élevée
- Haute ténacité

www.matsceng.ohio-state.edu/faculty/flores/

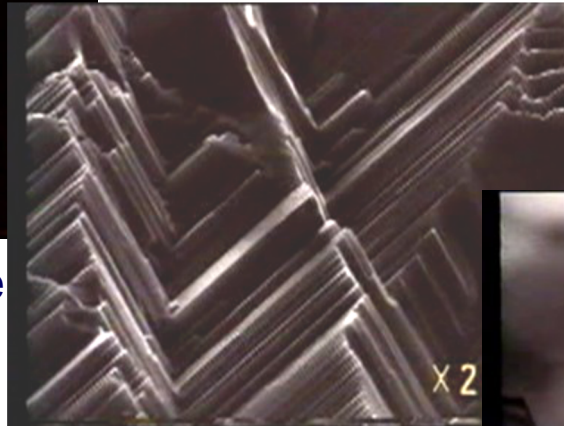
Structure des céramiques

Pièce céramique (alumine)



Isolation d'une bougie
de voiture
(10 cm)

Surface de rupture facettée
dans une microfissure
(1 μm)



Grains très fins de Al_2O_3
(0.1 μm)



Structure atomique
 Al_2O_3 (0.1 nm)



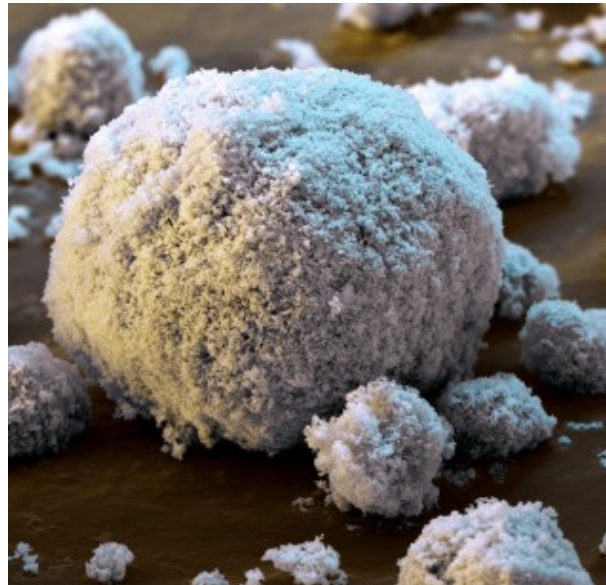
Structure des céramiques

Avec la liaison ionique entre ions + et -, les céramiques adoptent une structure **compacte**, comme les métaux, mais plus **complexe**.

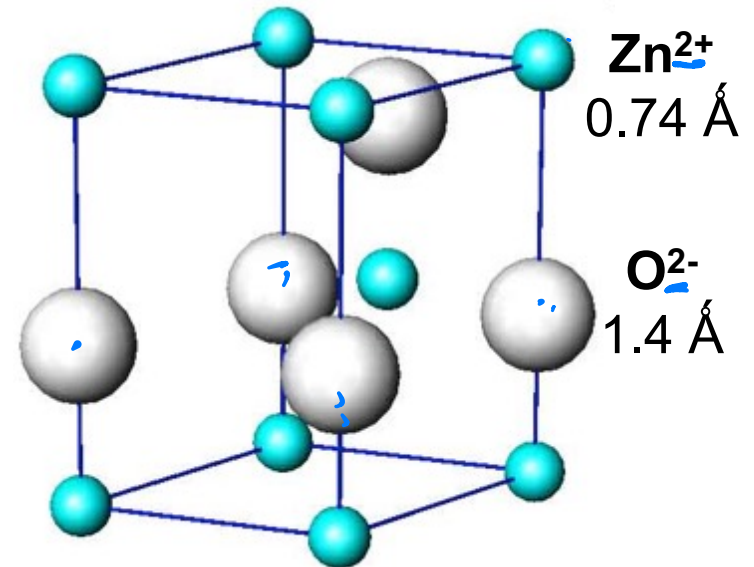
- Prise en compte de la **valence** des ions
- Prise en compte de leur **rayon ionique**
- Conséquence: plus grande tendance à former des **amorphes**



Crème solaire



ZnO nanocrystal
(Z-COTE®)

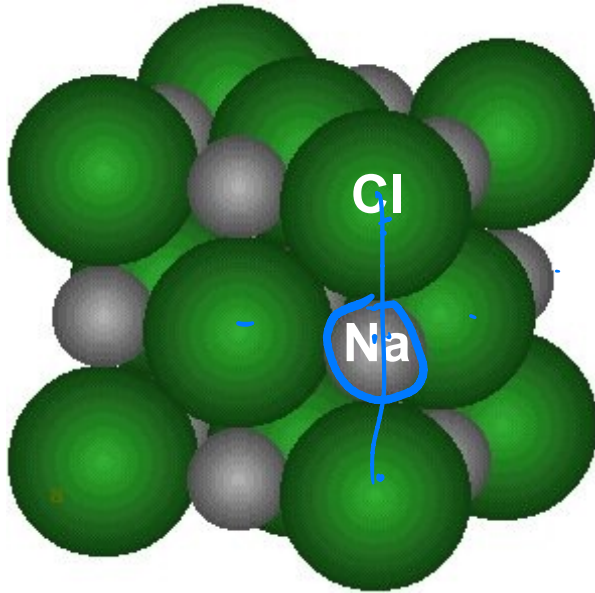


Type wurtzite hexagonal

Structure des céramiques

Dans des cas simples, la coordination des atomes et la structure peuvent être déduites du rapport des rayons ioniques.

Cubique



NaCl

$R_{\text{Na}^+} = 1.02 \text{ \AA}$

$R_{\text{Cl}^-} = 1.81 \text{ \AA}$

Sel de cuisine

6

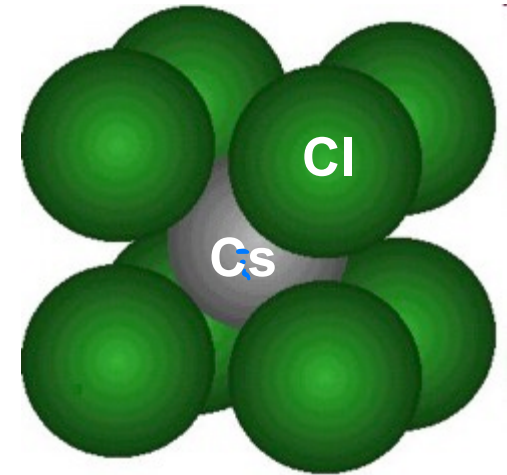
0.56

Coordination

Rapport R_c/R_a

8

0.92



CsCl

$R_{\text{Cs}^+} = 1.67 \text{ \AA}$

$R_{\text{Cl}^-} = 1.81 \text{ \AA}$

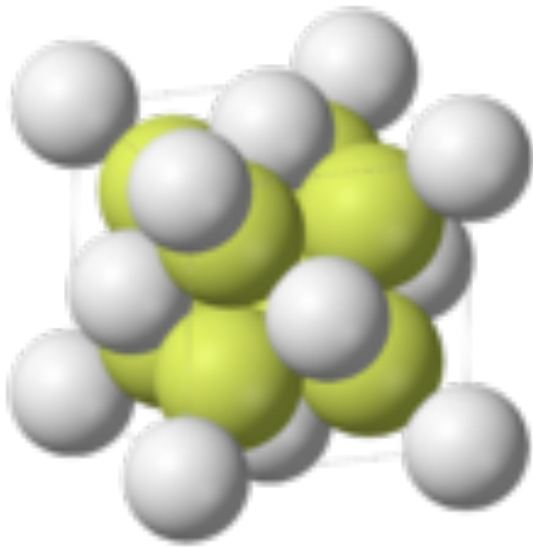
Source de césium

Centrifugation/séparation DNA

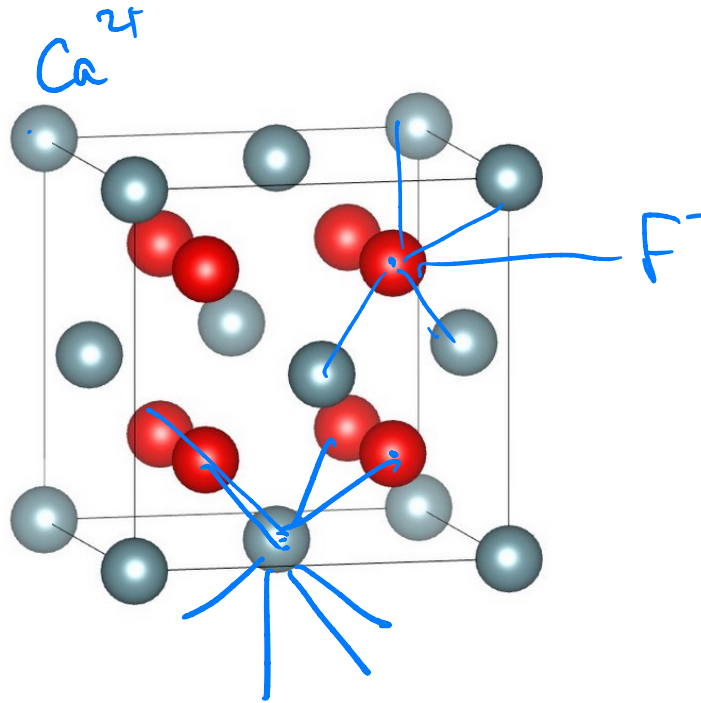
→ Thérapie alternative du cancer

Structure des céramiques

Attention, pour CaF_2 par exemple, le nombre de coordination dépend de l'atome.



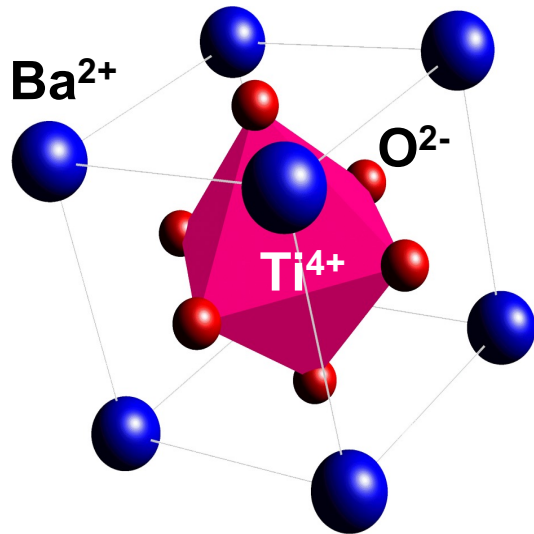
Fluorine



F^- 4 voisins
 Ca^{2+} 8 voisins

Structure des céramiques

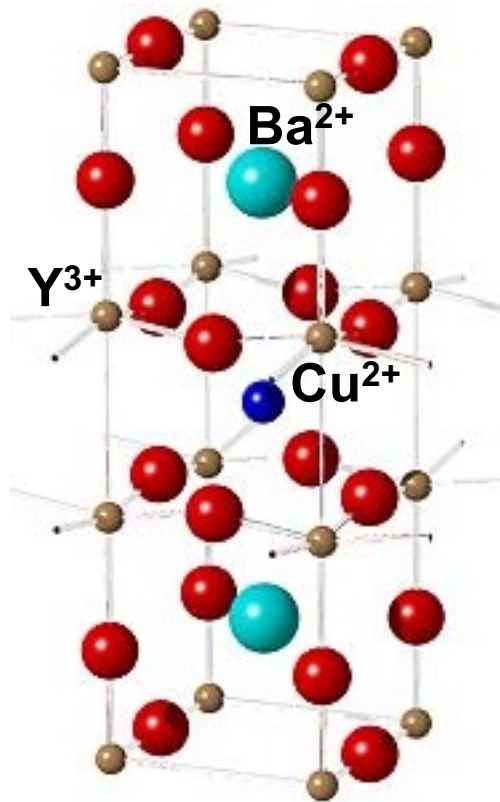
Quelques céramiques "high tech":



BaTiO_3

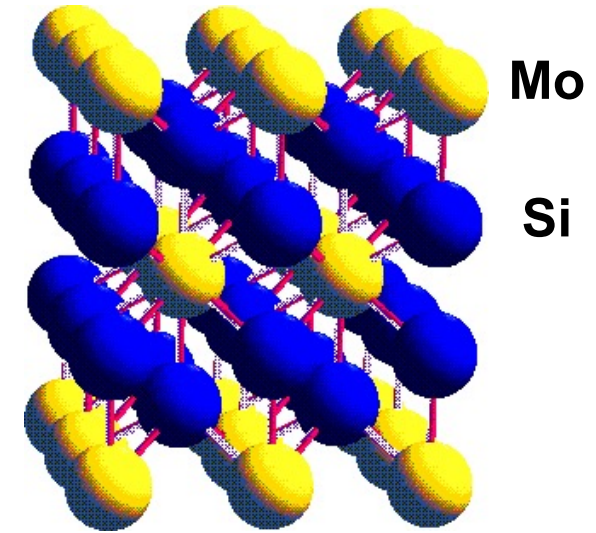
PZT ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$)

Ferroélectrique



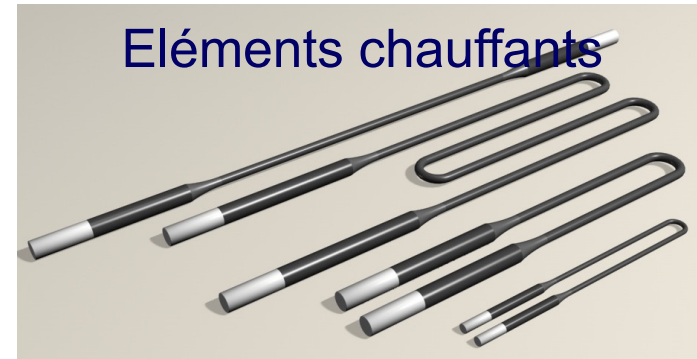
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Supraconducteur



MoSi_2

Eléments chauffants



Cours No 4.2

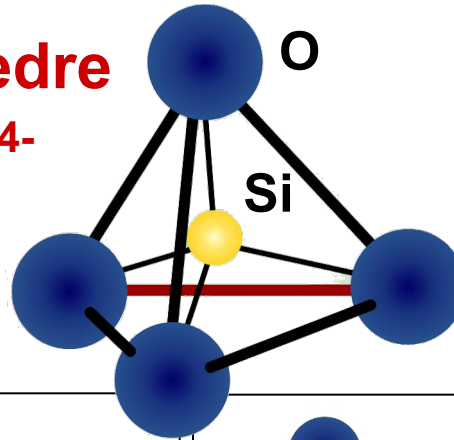
Silice cristalline ou amorphe

La **silice** (SiO_2) et les **silicates** (X_ySiO_4) jouent un rôle important pour les céramiques, les verres et les ciments.



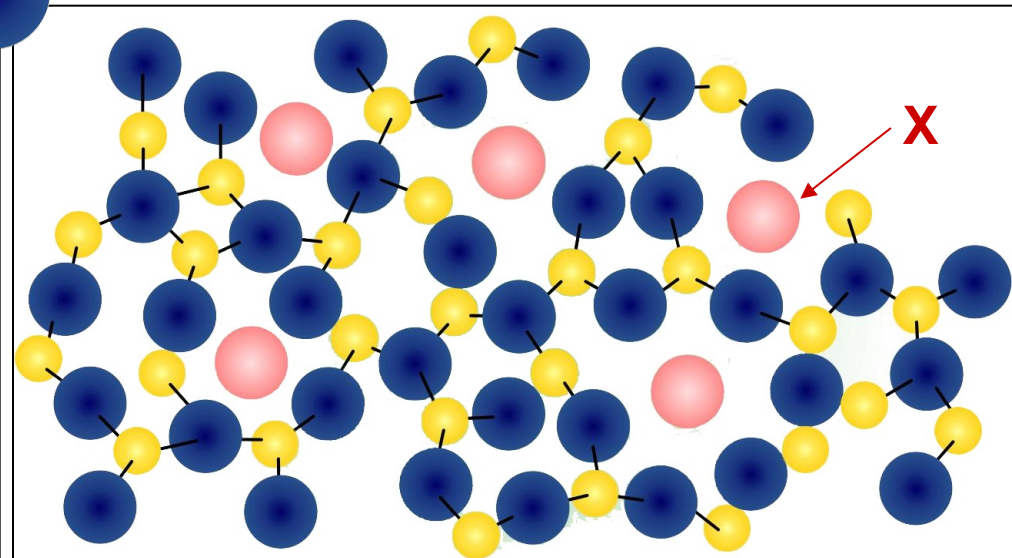
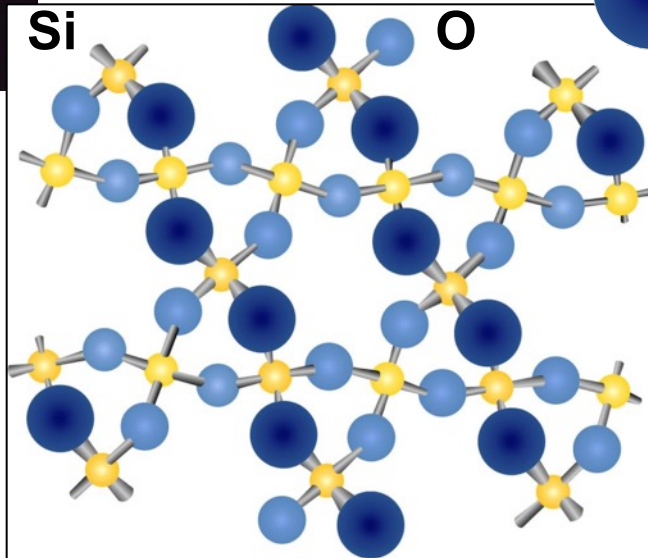
Quartz

Tétraèdre
(SiO_4)⁴⁻



Verre

Additions de:
 Na_2O , K_2O
 CaO , MgO
 B_2O_3 (pyrex)



Structure des céramiques

Argile (kaolin)



Béton

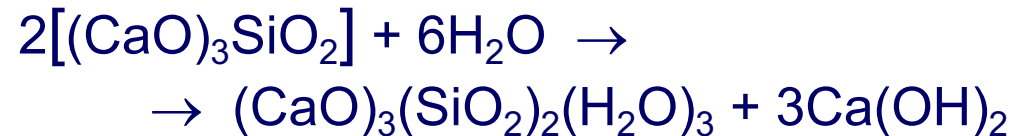
gravier + quartz + ciment



Le ciment est un mélange de:



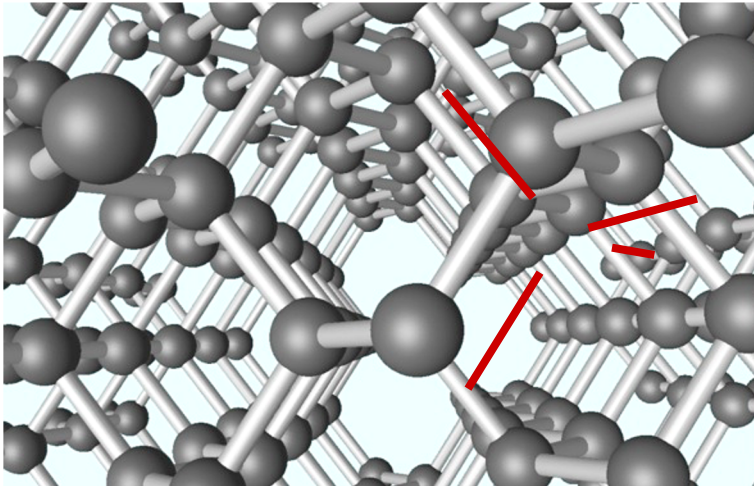
Hydratation du ciment:



Structure des céramiques

Le **diamant** et le **graphite** pourraient être considérés comme des matériaux organiques, puisque faits de C, mais un composé chimique est dit organique lorsqu'il renferme au moins un atome C lié à au moins un atome H.

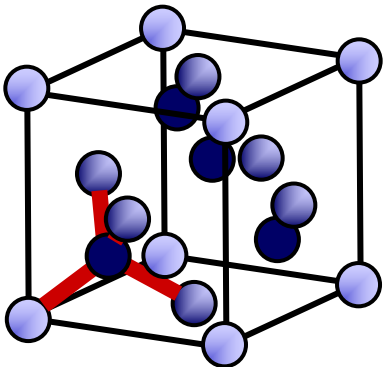
Diamant



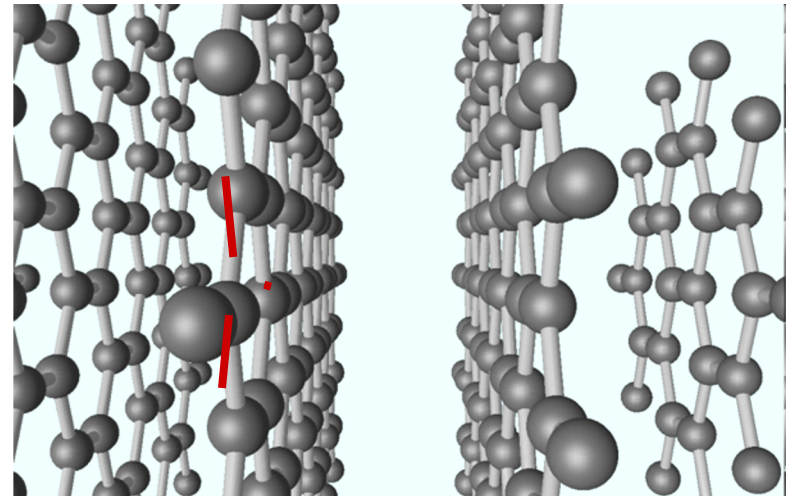
liaison sp^3

structure cfc

motif (0,0,0) et (1/4, 1/4, 1/4)



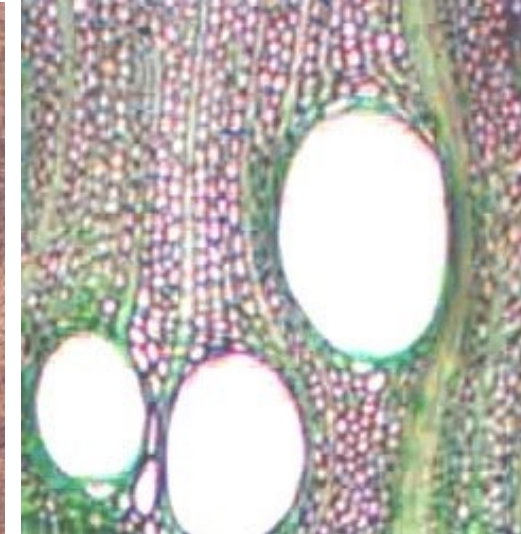
Graphite



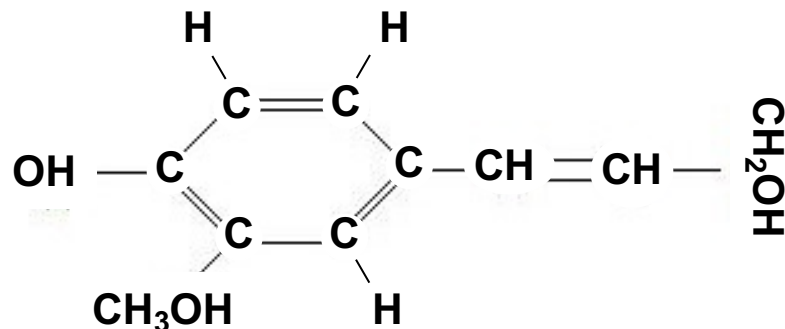
liaison sp^2 - structure hc

Structure des matériaux organiques

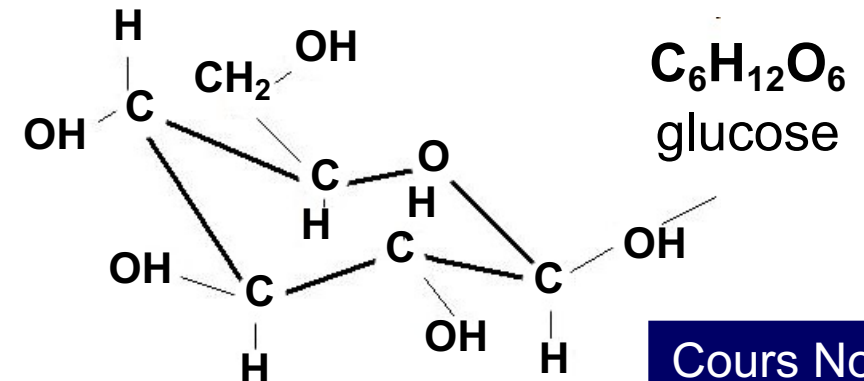
Le **bois** est un matériau organique dont les parois sont composées de **cellulose** et de **lignine**.



Élément de base d'une des **lignines**



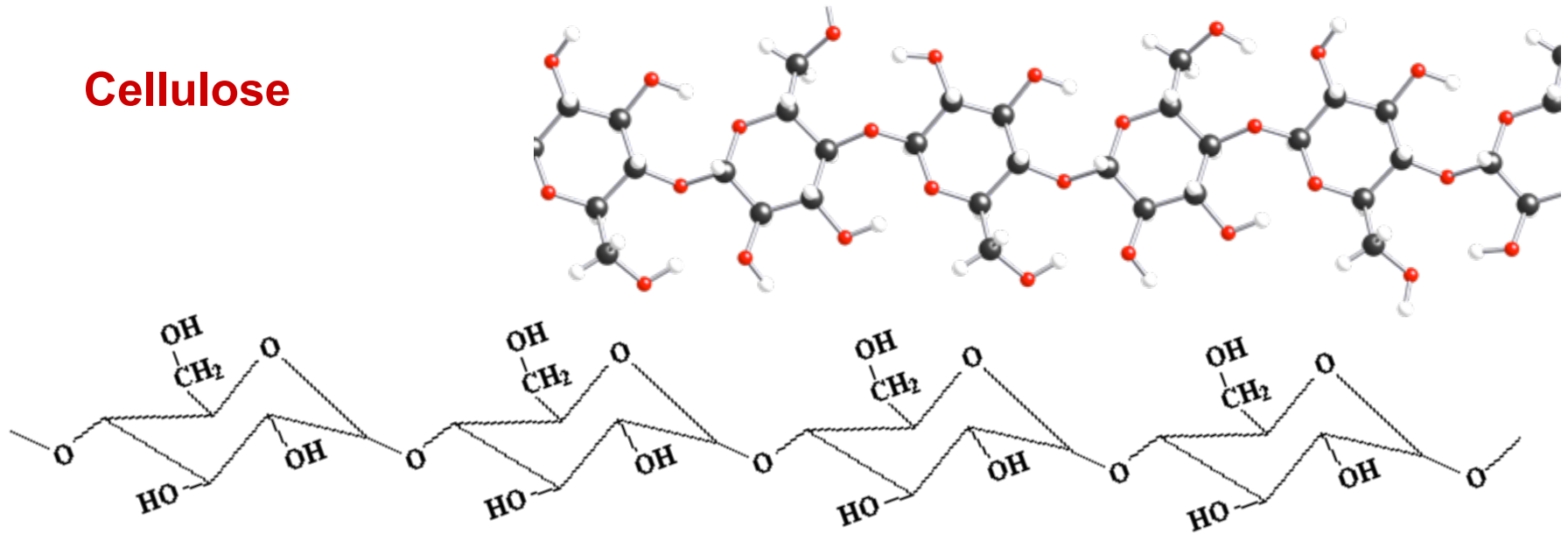
Élément de base de la **cellulose**



Structure des matériaux organiques

La lignine et la cellulose sont en fait des **polymères** naturels, c'est-à-dire de longues chaînes répétant un **motif de base**.

Cellulose

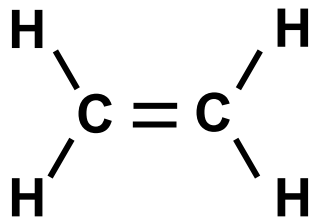


De nombreux matériaux naturels organiques (végétaux, coton,..) ont comme base la cellulose (> 50% biomasse). Nous allons plutôt regarder les **matériaux organiques synthétiques**, le principe de construction restant le même.

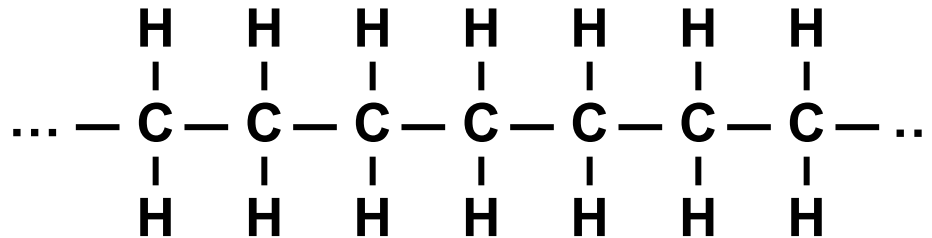
Structure des matériaux organiques

Un polymère est une **macromolécule** obtenue par la répétition d'un **bloc de base**.

éthylène C_2H_4



Polyéthylène (PE)



La **polymérisation** est l'opération permettant de passer dans ce cas d'une molécule avec double liaison C-C à une longue macromolécule avec des liaisons C-C simples.

La **masse molaire** typique de ce polymère est **$10^5 - 10^6$ g/mole (UHMWPE)**

Masse molaire :

M_i = masse molaire d'une chaîne de polymère de degré de polymérisation i , donc de répétition du monomère de base i fois = $i M_{\text{molécule}}$

M_1 pour une molécule: la somme des masses molaires des atomes de base de la molécule, ici : $2 \times 12 + 4 \times 1 = 28$ g/mol

Structure des matériaux organiques

On distingue:

- **Homopolymère:** polymère constitué d'un seul bloc de base A
... – A – A – A – A – A – ... (où A = C₂H₄ pour le polyéthylène)
- **Copolymère:** polymère composé de deux blocs A et B
- **Degré de polymérisation:** nombre moyen de blocs par chaîne

$$n = \frac{M_{polymère}}{M_{monomère}}$$

← Valeur moyenne sur un ensemble de chaînes.

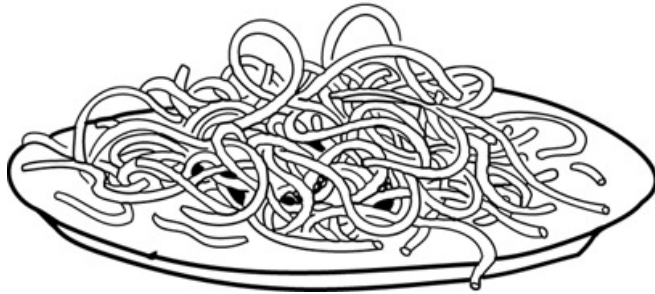
Les liaisons au sein des chaînes sont covalentes ! C-C, C-O, C-H, C-F, C-Cl....

Entre les chaînes: Van der Waals ou ponts réticulés

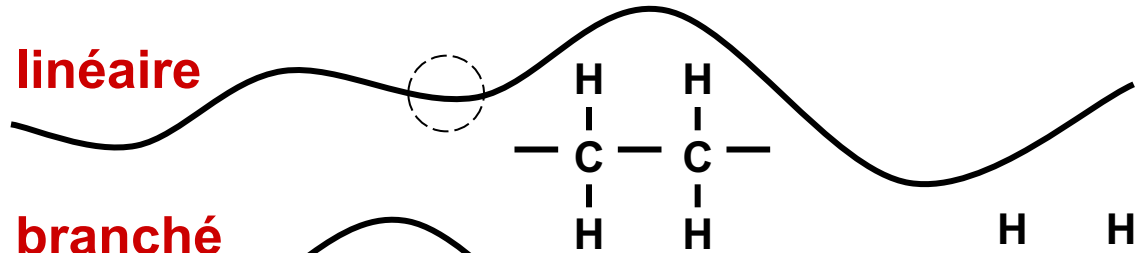
Structure des matériaux organiques

Le polymère peut être:

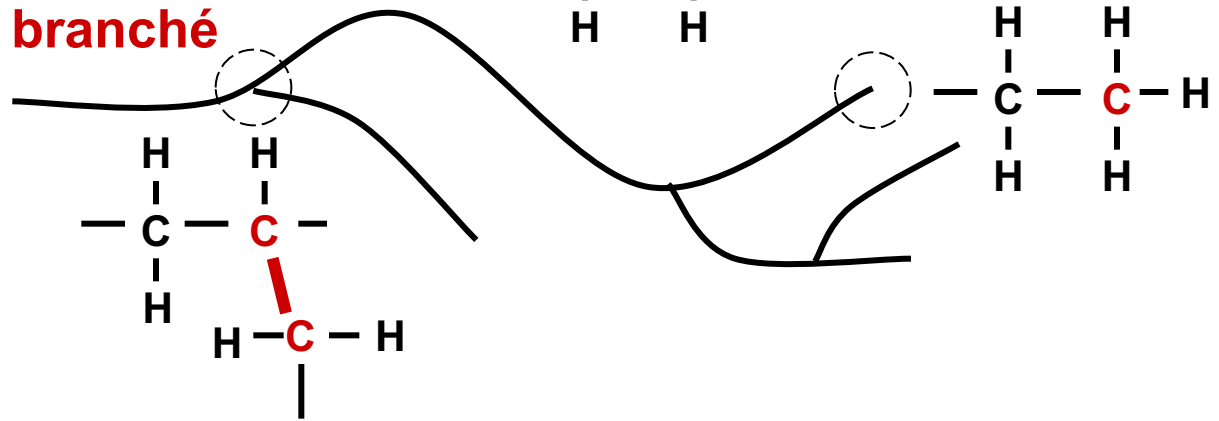
Les interactions entre chaînes étant faibles, une masse polymère peut être vue comme:



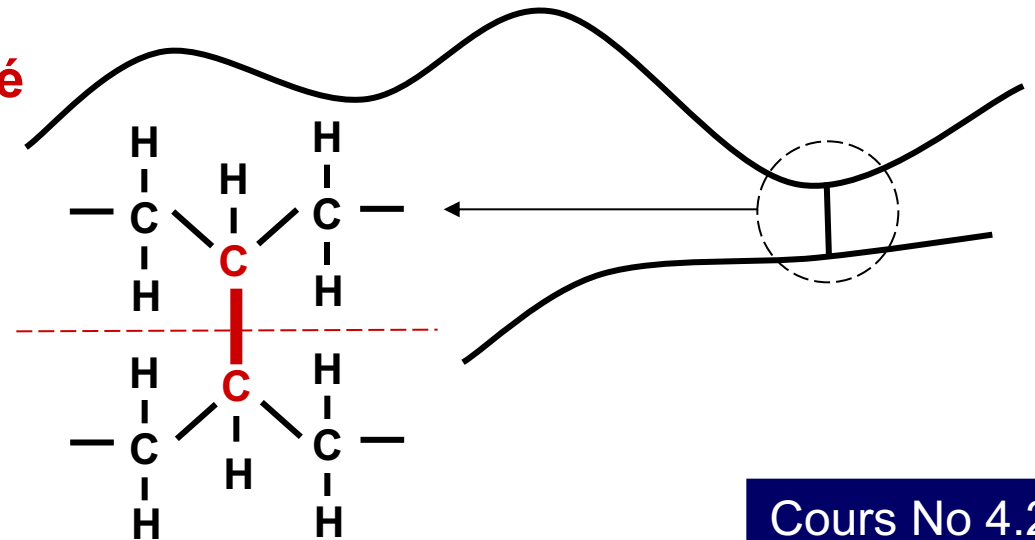
linéaire



branché



réticulé



Structure des matériaux organiques

■ Thermoplastiques

- polymère moulé à chaud et ensuite utilisé à froid. Donc en principe, recyclable.
- Pas de ponts réticulants: forces de Van der Waals entre les chaînes
- Amorphes ou semi-cristallins

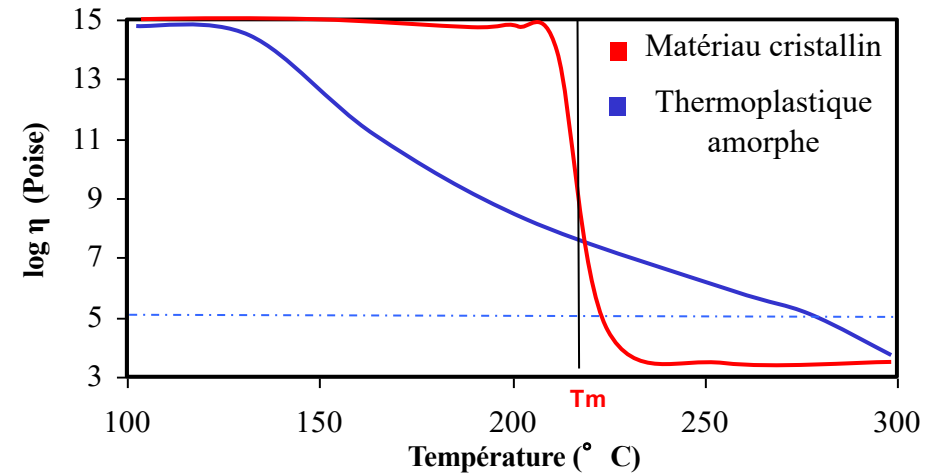
Amorphe



Semi-cristallin



Viscosité vs. température

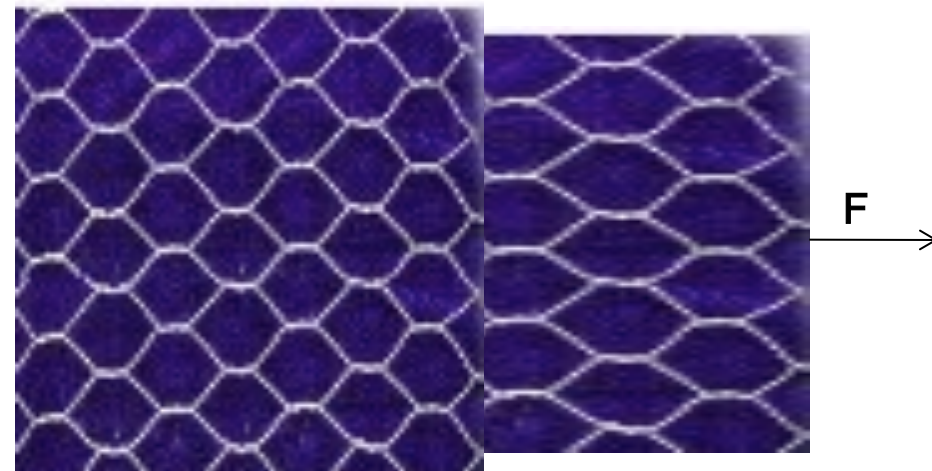
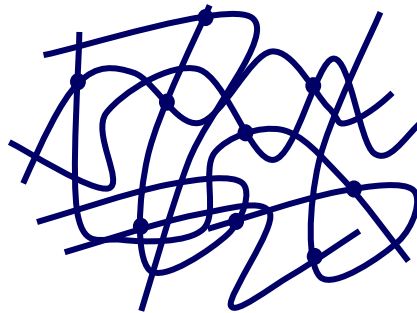


Exemples: Polyéthylène Téréphtalate (PET), Polyméthylmétacrylate (PMMA), Polycarbonate (PC)...(voir slides supplémentaires à la fin du cours)

Structure des matériaux organiques

■ Elastomères:

- polymère réticulé à chaud par vulcanisation pour le rendre très élastique
- Polymère amorphes, non recyclables
- Exemple: caoutchouc, néoprène, silicone, ...

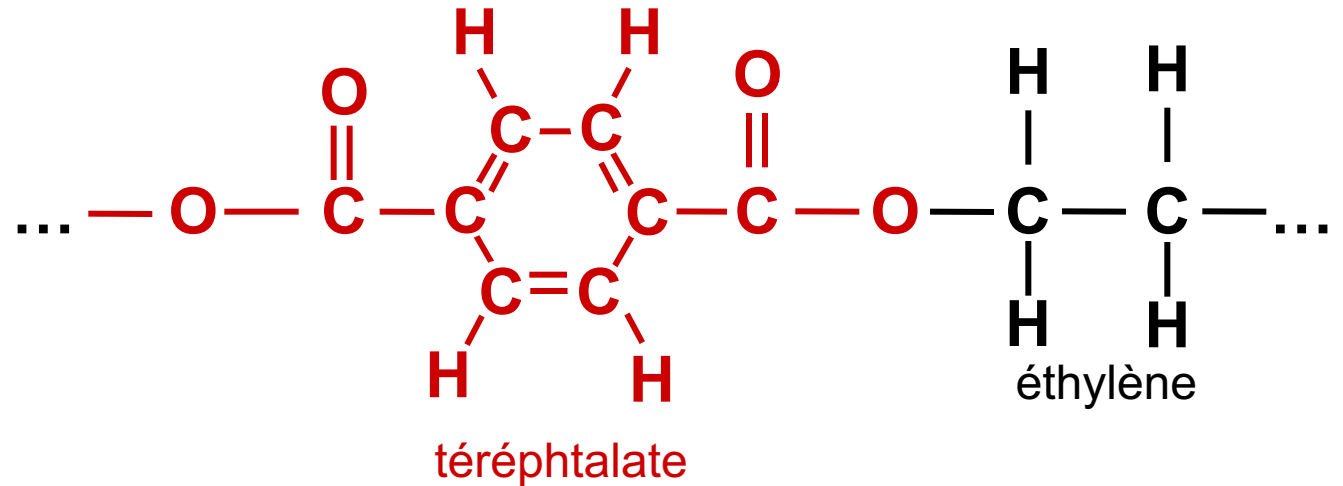


■ Thermodurcissables

- polymère **très** réticulé (10-100 x élastomères) à chaud. Devient donc résistant à la température. Ne peuvent pas être recyclés.
- Polymère amorphes, non recyclables
- Exemple: colles époxy, résines polyesters, bakélite, ...

Structure des matériaux organiques

Quelques polymères : **polyéthylène téréphtalate (PET)**



Bouteilles ... recyclées en vestes polaires



Résumé

- *A moins d'être solidifiés rapidement (en formant alors des verres), les métaux ont une structure cristalline simple compacte, cfc, hc, ou encore cc.*
- *Les structures hc et cfc se différencient par l'empilement des plans denses.*
- *Les céramiques se présentent généralement sous forme cristalline, mais aussi vitreuse. Leur structure, compacte, dépend des degrés de valence et des rayons ioniques*
- *Les polymères sont des chaînes très longues, répétant un motif. Ils sont amorphes ou semi-cristallins.*
- *On distingue les thermoplastiques, les élastomères et les thermodurcissables, suivant leur types de liaisons entre molécules*

A retenir du cours d'aujourd'hui

- *Savoir ce qu'est la coordination, un espace interstitiel*
- *Connaître quelques exemples de la structure possible des métaux, céramiques et des polymères.*
- *Savoir calculer une masse molaire et un degré de polymérisation.*

Pour la semaine prochaine

- *Lire le chapitre 4 du livre
p 51-64 l'élasticité (leçon No 5)

p 64-80 récapitulation de la structure des
matériaux en relation avec l'élasticité
(leçon No 4)*