

Introduction à la Science des matériaux - Faculté STI

Génie mécanique

Cours No 4.1
Structure des matériaux

V.Michaud

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

EPFL

Table des matières

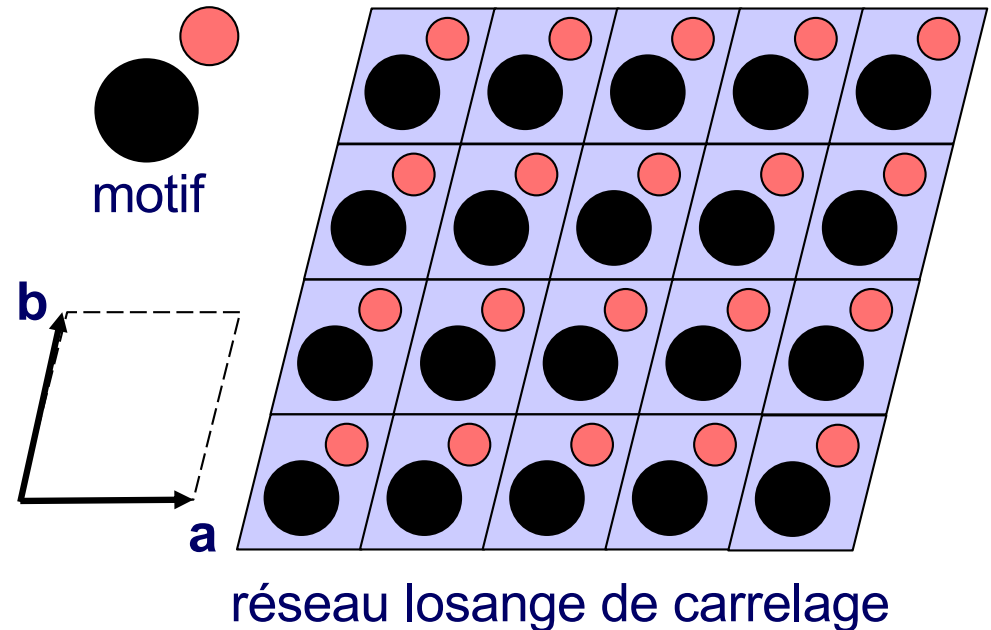
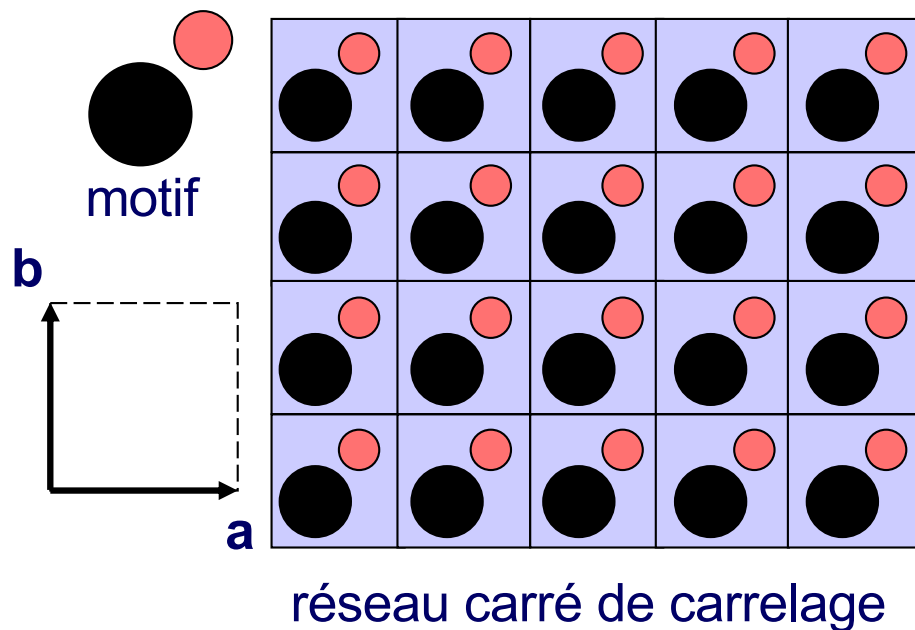
- L'état cristallin (suite)
- Observation de l'arrangement des atomes

Objectifs du cours

- Vous apprendre à indexer les plans et directions des cristaux pour les structures cubiques simples (et que l'on rencontre souvent).
- Vous montrer comment on peut expérimentalement trouver la structure cristalline d'un matériau.

Rappel: Etat cristallin

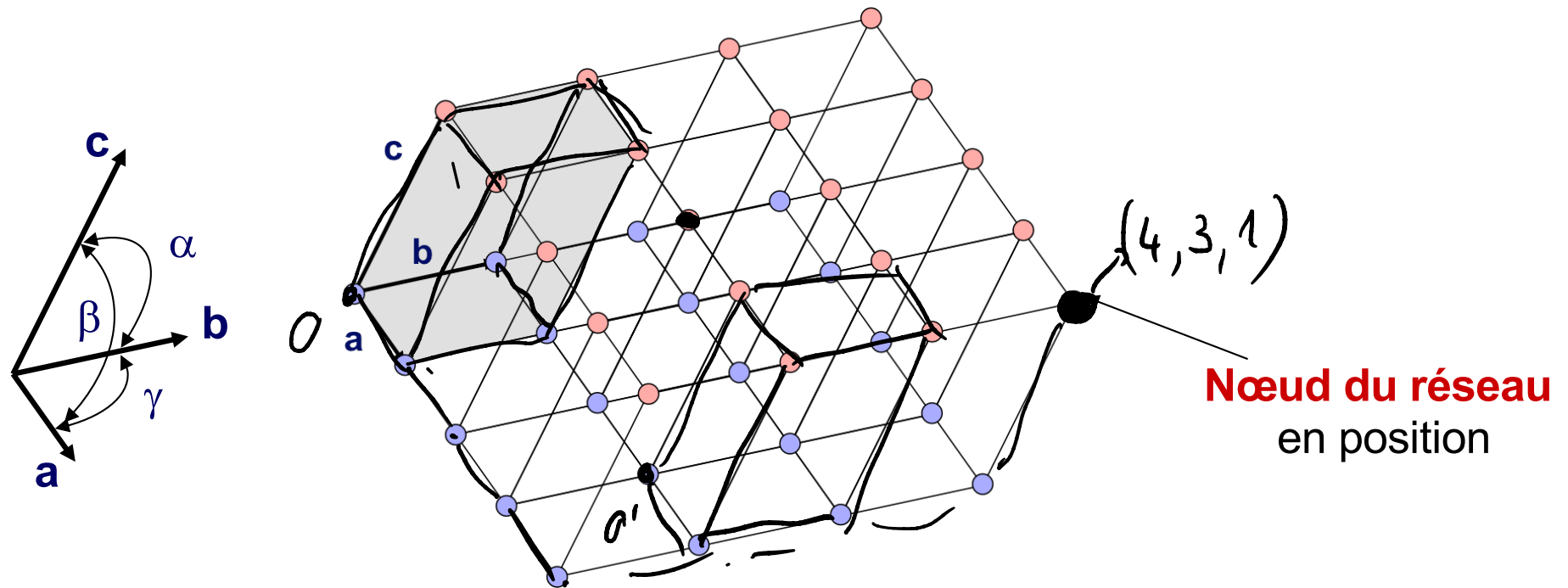
Contrairement à la phase amorphe où les atomes sont désordonnés (à longue distance), le cristal est **ordonné**. Il est décrit par un **motif**, constitué d'atomes, que l'on répète à chaque nœud d'un **réseau cristallin**.



Ainsi, un carrelage à 2 dimensions peut être un "réseau" carré ou en losange. Chaque carreau porte un motif, ici 2 cercles ("atomes") rose et noir.

Etat cristallin- description

On peut représenter un **réseau cristallin** à 3 dimensions, par 3 vecteurs **a**, **b** et **c** de telle sorte à répéter une **maille** dans l'espace



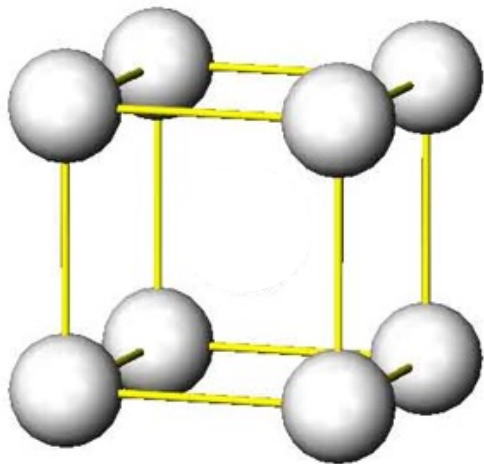
Sur chaque nœud du réseau, le cristal apparaît exactement identique
On dit qu'il y a une invariance par translation le long des trois vecteurs **a**, **b** et **c**

Etat cristallin

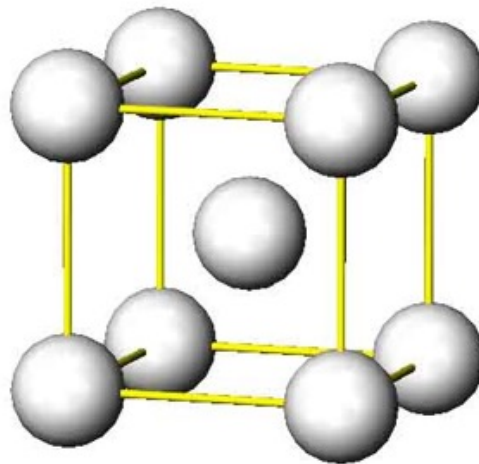
On distingue **7 systèmes cristallins**, reflétant la symétrie du cristal, et **14 réseaux de Bravais***, qui couvrent toutes les structures.

Un cristal = Motif + un réseau de Bravais

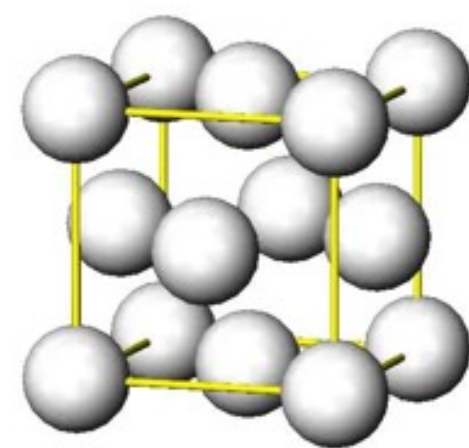
Dans ce cours, on ne considérera que le système cubique, qui a 3 réseaux de Bravais possibles:



Cubique simple



Cubique centré

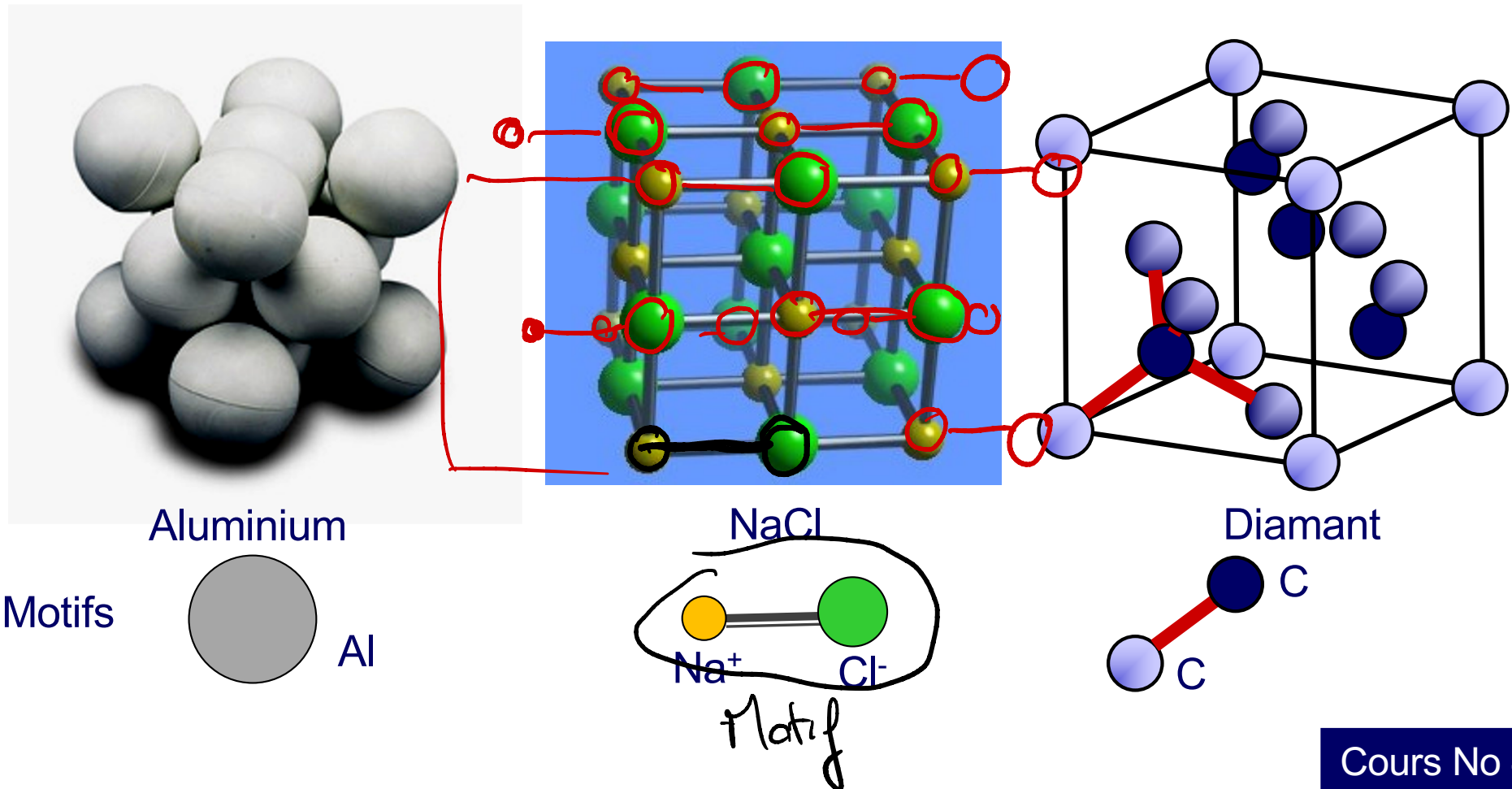


Cubique à faces centrées

*Auguste Bravais, physicien, minéralogiste (1811-1863)

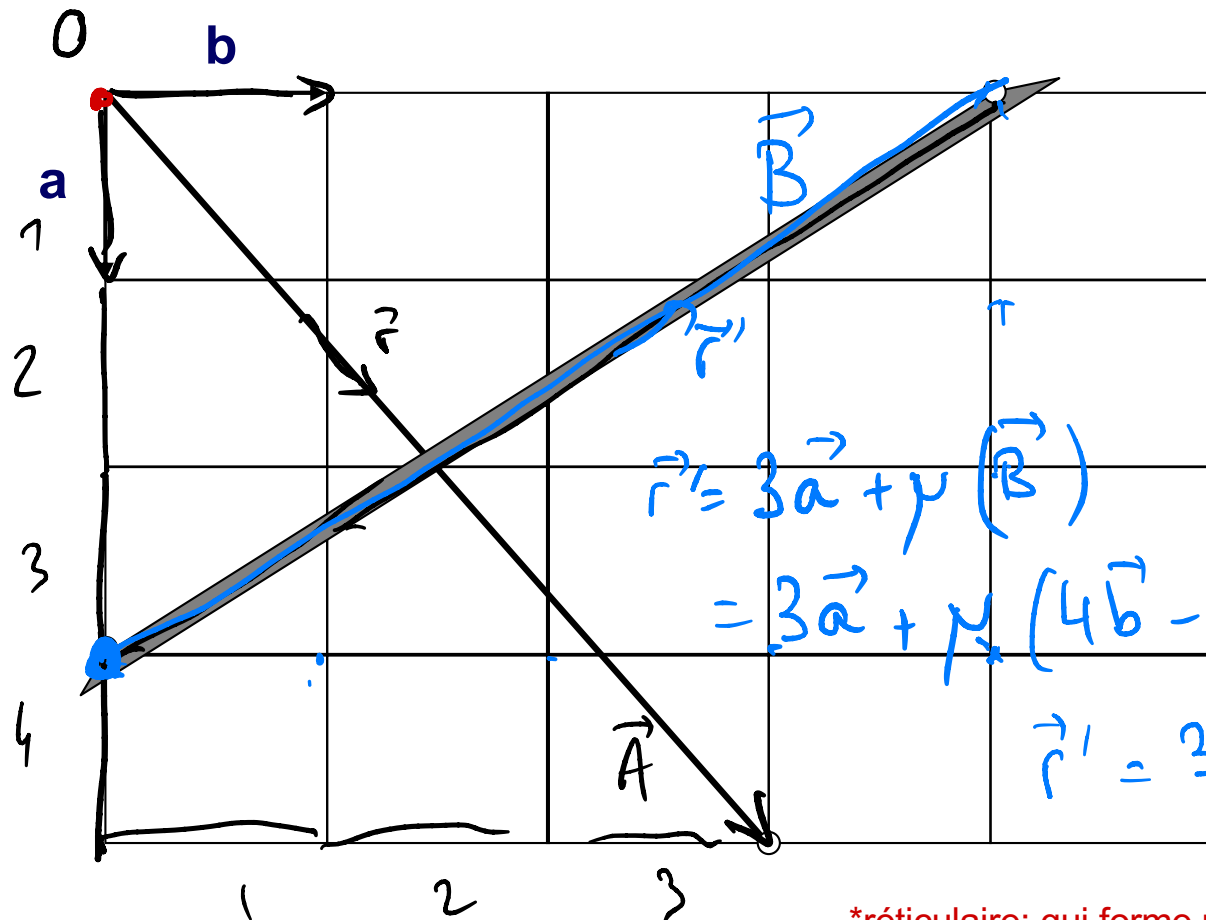
Etat cristallin

Exemple: 3 structures cubiques à faces centrées avec différents motifs



Etat cristallin

Pour désigner une **direction réticulaire*** et un **plan réticulaire** passant par des nœuds du réseau, on utilise les **indices de Miller**. A 2 dimensions, cela donne:



$$\begin{aligned}\vec{r} &= \lambda \vec{A} \\ &= \lambda (4\vec{a} + 3\vec{b}) \\ r \text{ direction } 4\vec{a} + 3\vec{b} \\ &[4, 3] \\ \text{plan } \rightarrow (3, 4) \\ \vec{r}' &= 3(1-\gamma)\vec{a} + 4\gamma\vec{b} \\ &[3, 4]\end{aligned}$$

*réticulaire: qui forme un réseau

Etat cristallin

A 3 dimensions, on obtient:

direction $\vec{A}$

$$\vec{r} = \lambda \vec{A}$$

$$\vec{r} = \lambda (1\vec{a} + 3\vec{b} + 1\vec{c})$$

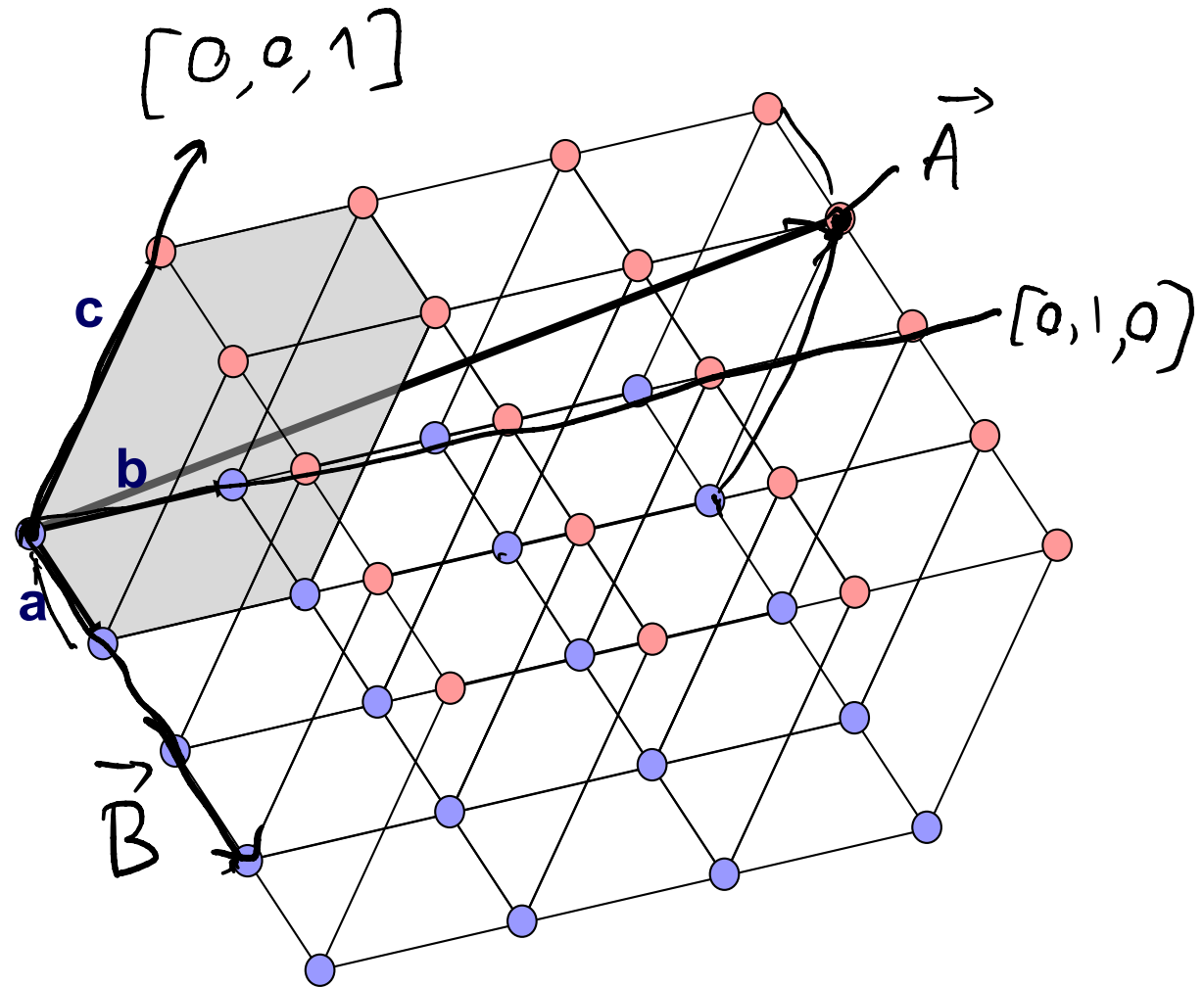
direction $[1, 3, 1]$

direction $\vec{B}$

$$\vec{r}' = \mu \vec{B}$$

$$= \mu 3\vec{a} \sim \mu' \vec{a}$$

$[1, 0, 0]$



Etat cristallin

A 3 dimensions, on obtient:
le plan en q's 2 vecteurs

$$\vec{r} = 2\vec{a} + \lambda(-2\vec{a} + 3\vec{b}) + \mu(-2\vec{a} + \vec{c})$$

$$\vec{r} = 2(1-\lambda-\mu)\vec{a} + \lambda 3\vec{b} + \mu\vec{c}$$

$$\frac{x}{2} + \frac{y}{3} + z = 1 \quad (x, y, z) \in \text{Plan}$$

$$\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, 1 \rightarrow \text{Plan}(3, 2, 6)$$

x entier ppcm

10 $(x, y, z) \in \text{Plan alors}$

$$\begin{cases} x = 2(1-\lambda-\mu)k \\ y = 3\lambda.k \\ z = \mu.k \end{cases}$$

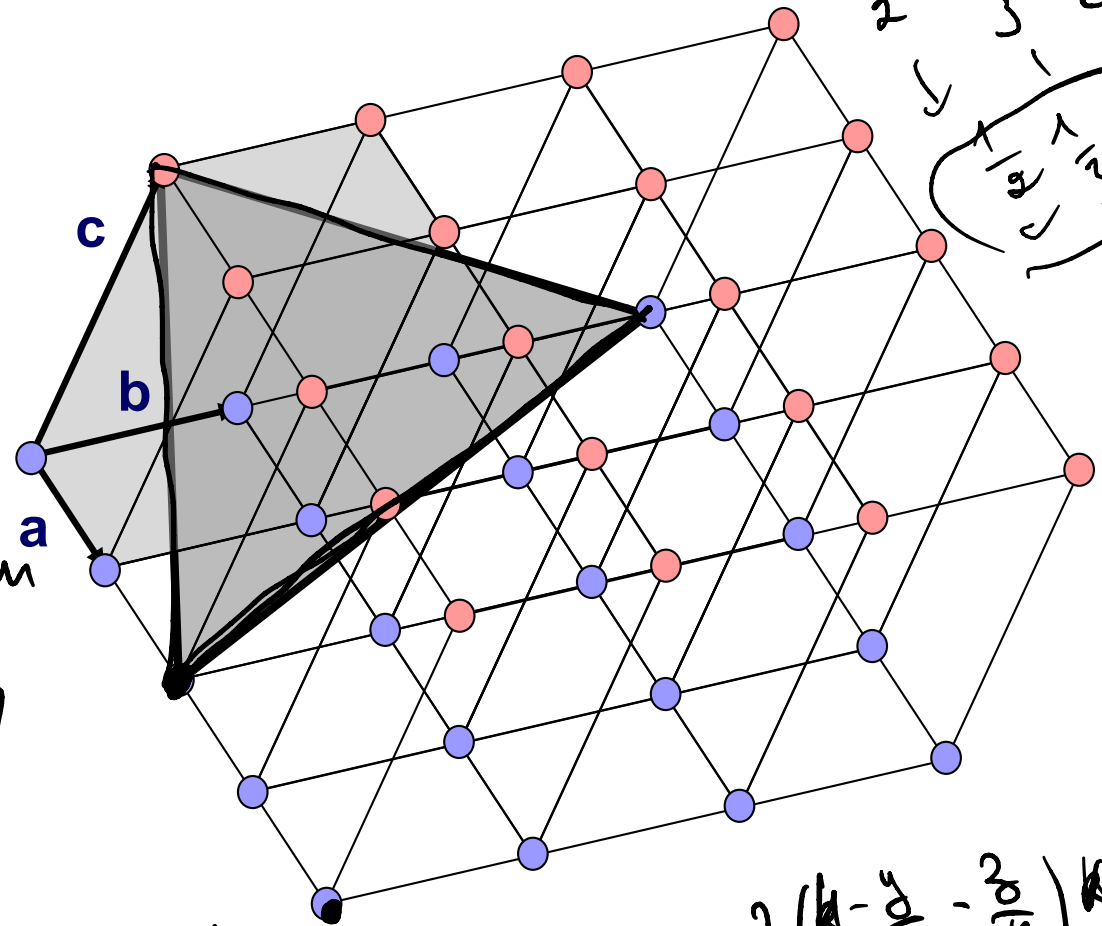
$$\mu = 3/k$$

$$\lambda = \frac{y}{3k}$$

$$x = 2\left(k - \frac{y}{3k} - \frac{3}{k}\right)k$$

$$\frac{x}{2} = k - \frac{y}{3} - z$$

$$\frac{x}{2} + \frac{y}{3} + z = k$$



Etat cristallin

A 3 dimensions, on obtient:

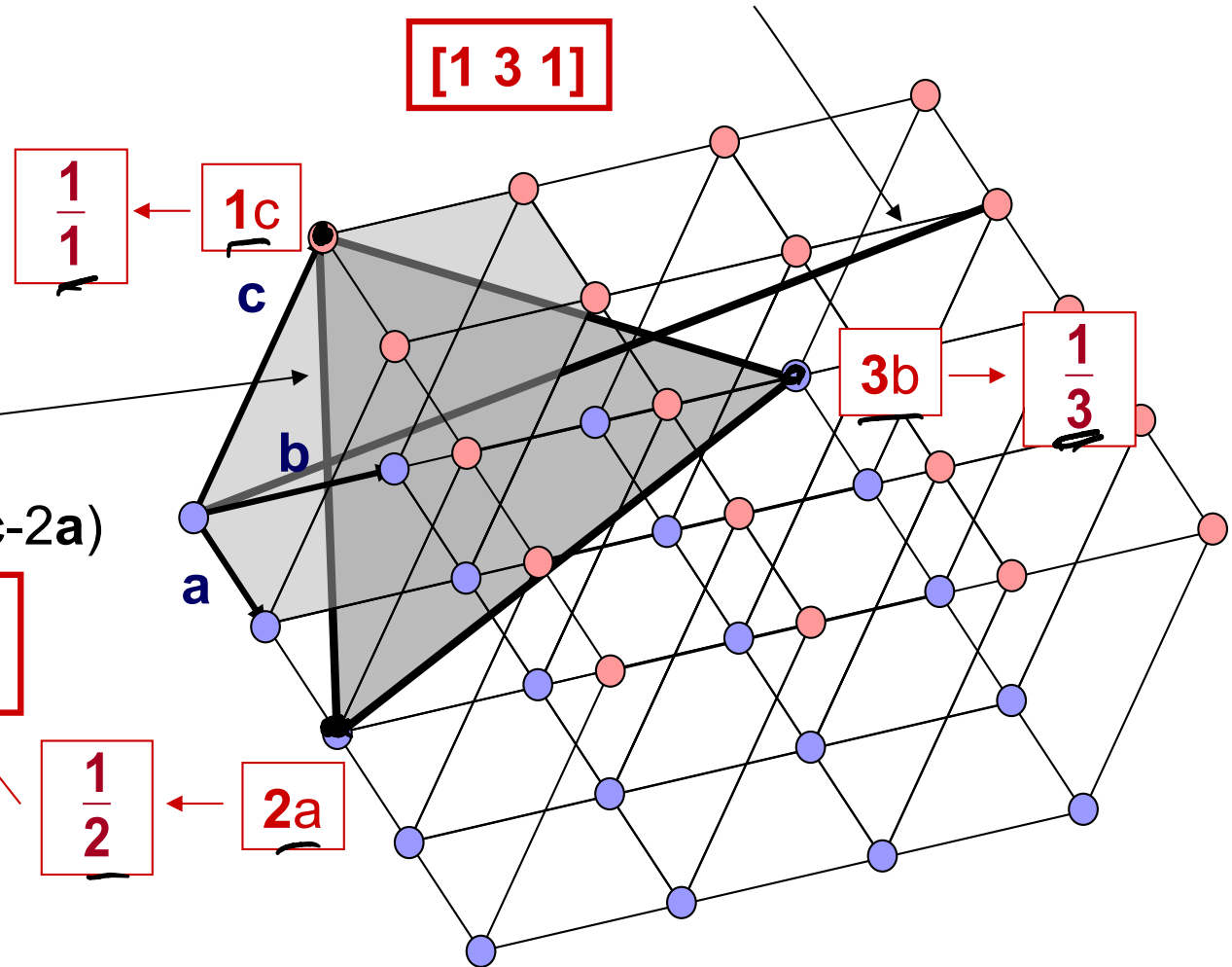
Direction réticulaire: $\mathbf{r} = \lambda(\mathbf{1a} + \mathbf{3b} + \mathbf{1c})$

(h, k, l) plan
 $[h, k, l]$ direction
par convention.

Plan réticulaire:

$$\mathbf{r} = 2\mathbf{a} + \lambda(3\mathbf{b} - 2\mathbf{a}) + \mu(\mathbf{c} - 2\mathbf{a})$$

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{3} & \frac{1}{1} \end{pmatrix} \times 6 = \underline{\underline{(3 \ 2 \ 6)}}$$



Pour les systèmes cubiques, une droite $[hkl]$ est perpendiculaire à un plan (hkl) . Attention: ce n'est pas valable pour les autres systèmes.

Etat cristallin

Définition des indices de Miller: ce sont les indices qui permettent de décrire les directions et les plans d'un réseau cristallin.

Direction du réseau:

$[xyz]$: composantes du vecteur colinéaire à cette direction et qui passe par l'origine (réduites à des entiers les plus petits possibles)

$\langle xyz \rangle$: famille de directions $[xyz] \rightarrow [x, y, z], [y, x, z], [z, x, y], [\bar{x}, y, z]$

Plan du réseau:

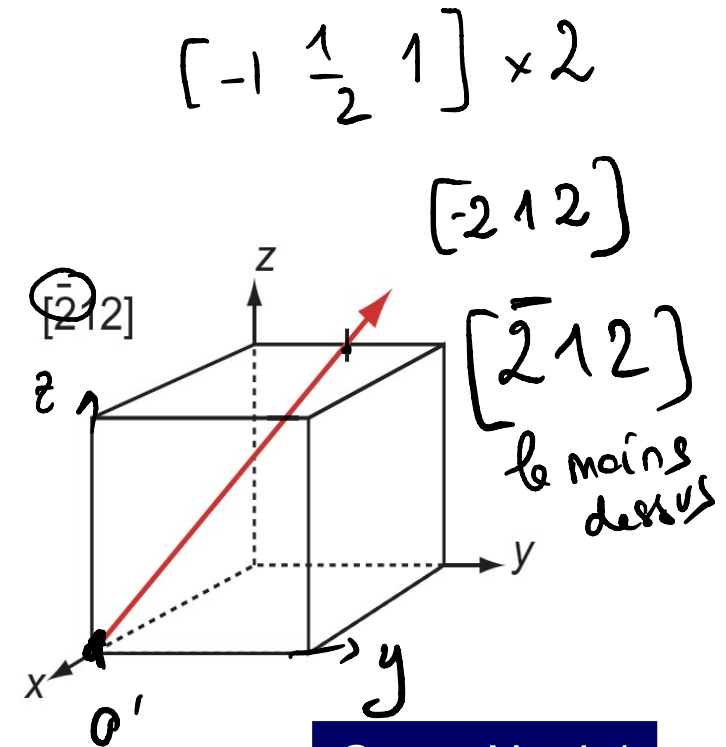
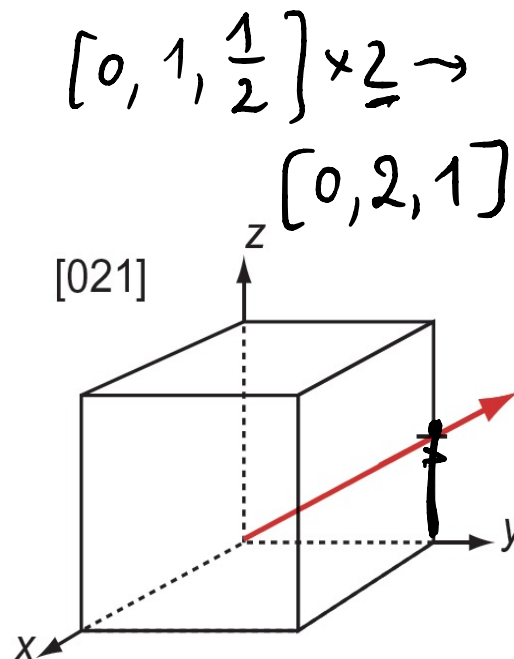
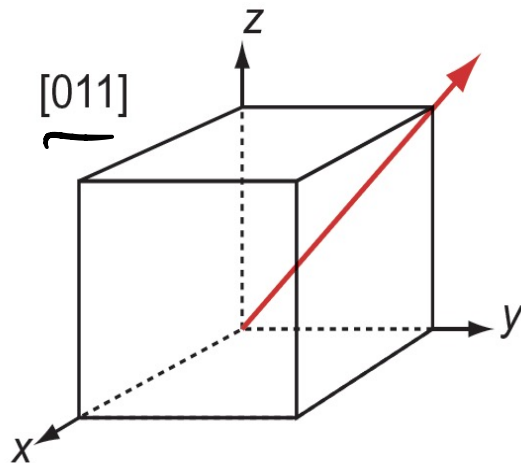
(xyz) : inverses des coordonnées des intersections du plan avec les axes définissant la structure

$\{xyz\}$: Famille de plans (xyz) qui définissent des plans semblables $(x, y, z), (y, x, z), (x, z, y)$ etc...

Etat cristallin

A 3 dimensions, pour trouver les **indices d'une direction** du réseau:

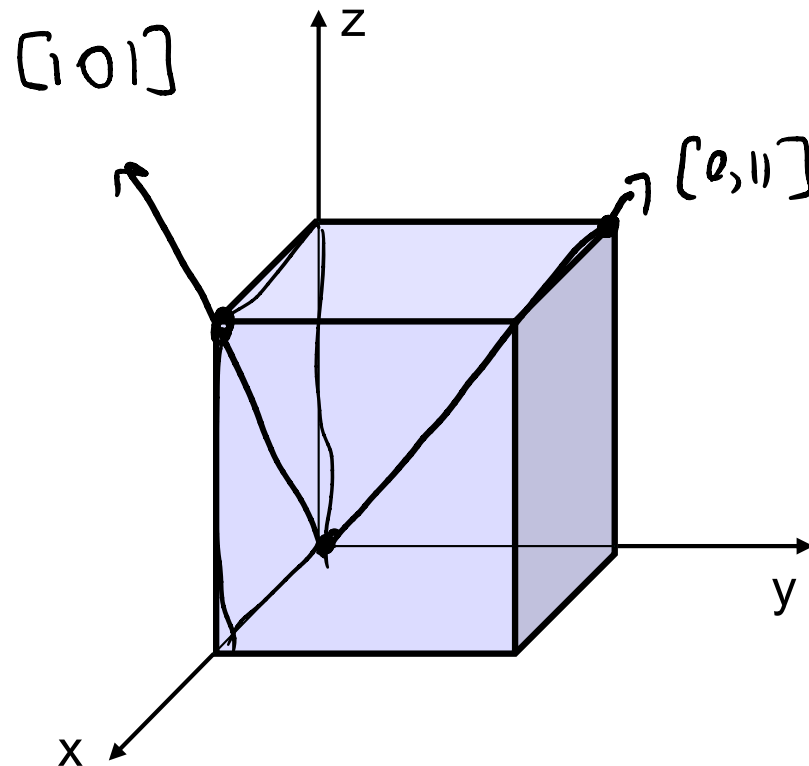
- On trace une droite partant de l'origine parallèle à cette direction
- On regarde les coordonnées du point d'intersection de cette droite avec les faces ou arêtes du réseau unitaire
- On multiplie par un nombre commun pour avoir un entier.
- Si l'indice est négatif, on l'écrit avec une barre dessus



Etat cristallin

A 3 dimensions, pour trouver les indices d'une direction du réseau:

- On trace une droite partant de l'origine parallèle à cette direction
- On regarde les coordonnées du point d'intersection de cette droite avec les faces ou arêtes du réseau unitaire
- On multiplie par un nombre commun pour avoir un entier.



$[101]$

$[011]$

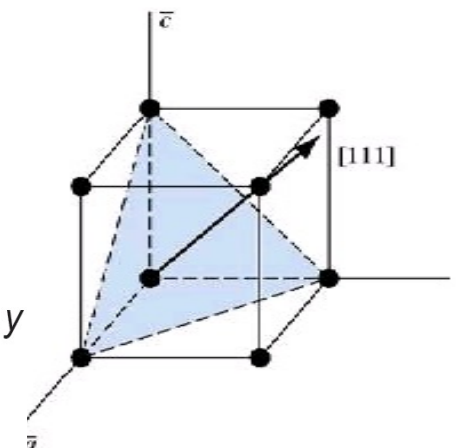
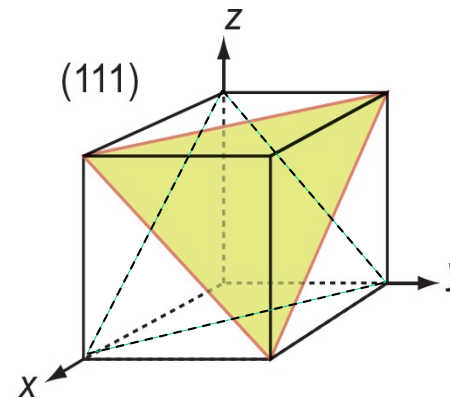
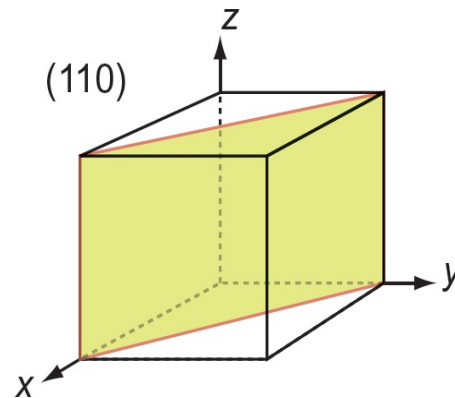
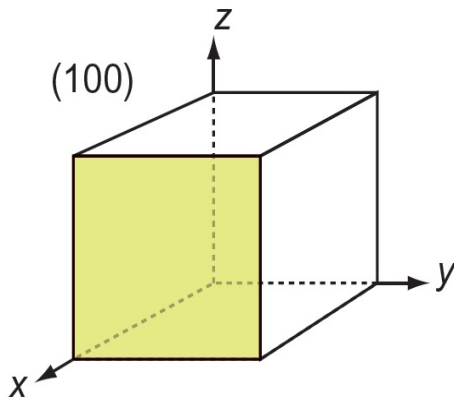
famille diagonals
face de cube.

Etat cristallin

A 3 dimensions, pour trouver les **indices d'un plan** du réseau:

- Le plan ne doit pas passer par l'origine (sinon on prend un plan parallèle)
- Trouver les valeurs (α, β, γ) où le plan intersecte les axes (x, y, z) en $(\alpha a, \beta a, \gamma a)$ (a étant l'arrête du cube);
- Prendre l'inverse de ces valeurs (si pas d'intersection, alors le point est infini et son inverse est 0), les multiplier par leur plus petit commun multiple (PPCM)
- Si l'indice est négatif, on l'écrit avec une barre dessus

$1 \infty \infty \xrightarrow{\text{inverse}} (100)$



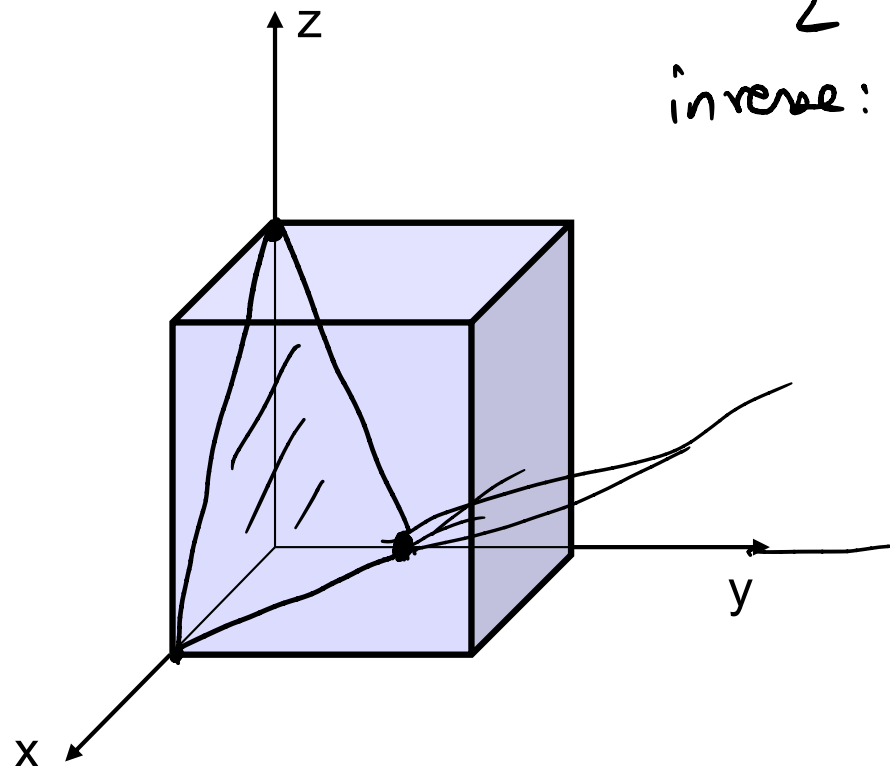
Ashby

Cours No 4.1

Etat cristallin

A 3 dimensions, pour trouver les indices d'un plan du réseau:

- Le plan ne doit pas passer par l'origine (sinon on prend un plan parallèle)
- Trouver les valeurs (α, β, γ) où le plan intersecte les axes (x, y, z) en $(\alpha a, \beta a, \gamma a)$ (a étant l'arrête du cube);
- Prendre l'inverse de ces valeurs (si pas d'intersection, alors le point est infini et son inverse est 0), les multiplier par leur plus petit commun multiple (PPCM)
- Si l'indice est négatif, on l'écrit avec une barre dessus



$$1 \frac{1}{2} 1$$

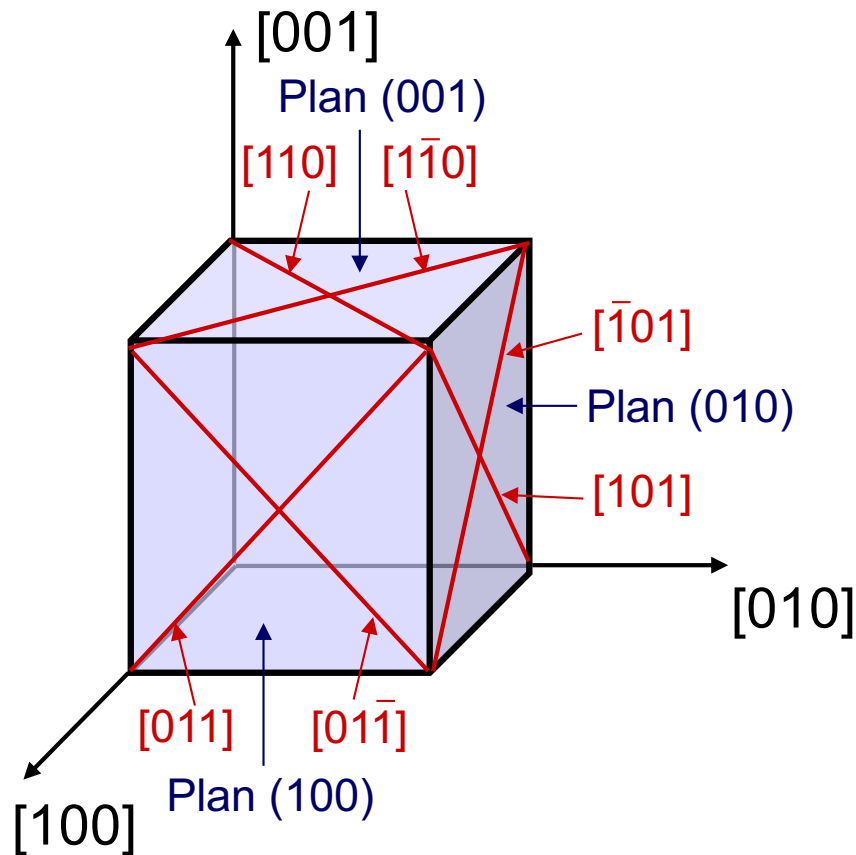
inverse: $(1 \ 2 \ 1)$

Etat cristallin

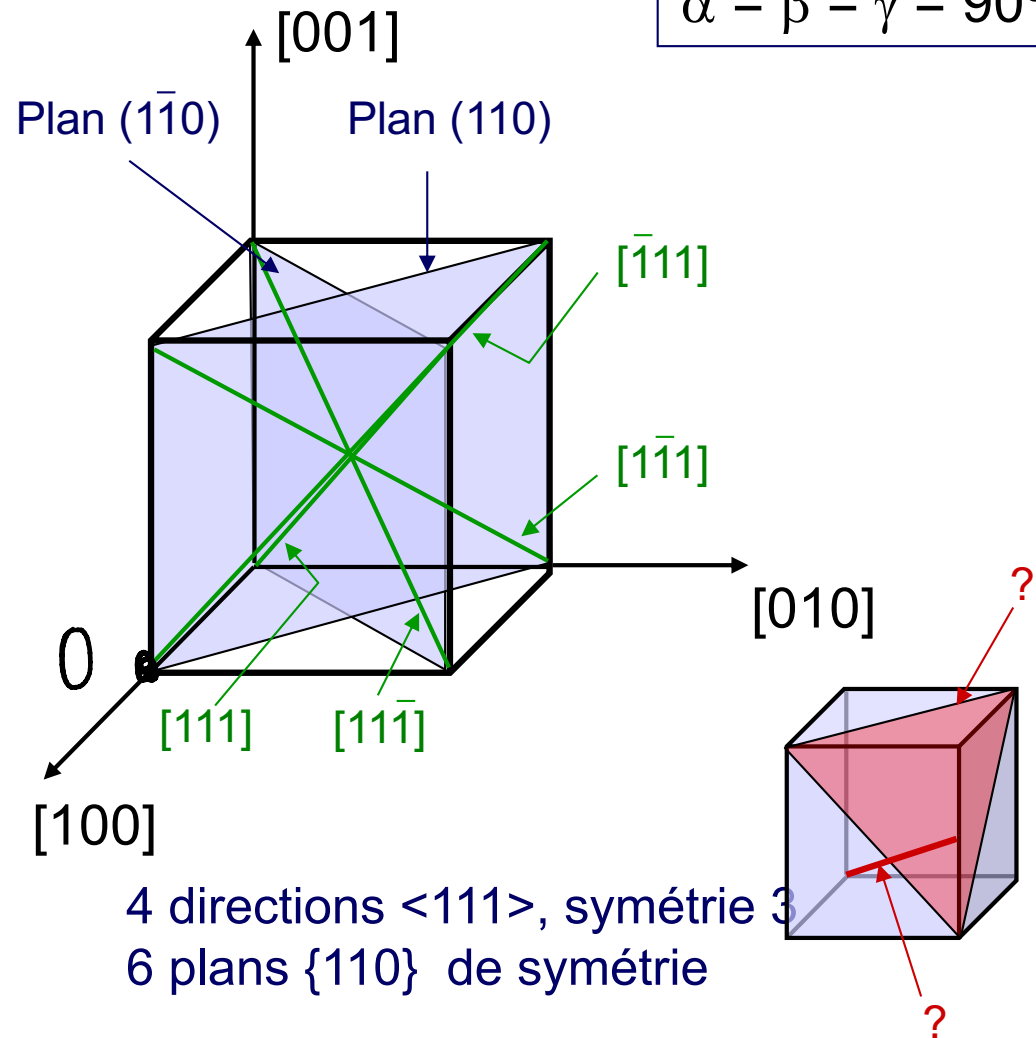
Structure cristalline très usuelle : **cubique**

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



3 directions $\langle 100 \rangle$, symétrie 4
 6 directions $\langle 110 \rangle$, symétrie 2
 3 plans $\{100\}$ de symétrie

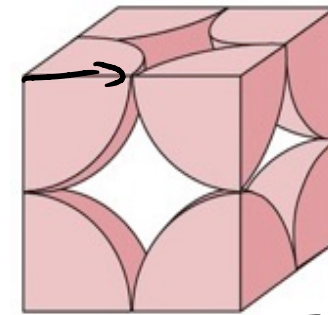
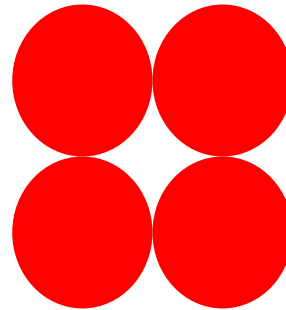
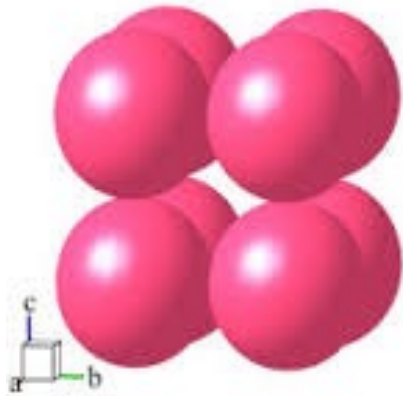


4 directions $\langle 111 \rangle$, symétrie 3
 6 plans $\{110\}$ de symétrie

Dans ce cas, $[h \ k \ l]$ perpendiculaire à $(h \ k \ l)$

Volume d'une maille

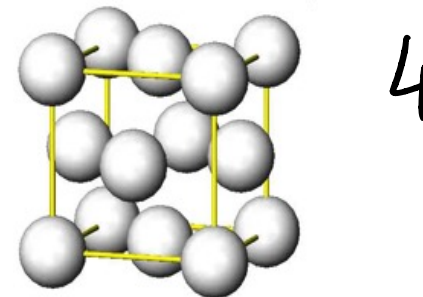
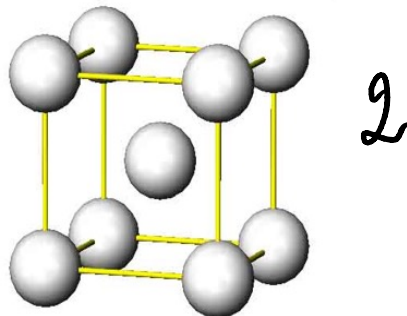
Comment faire le lien entre une maille élémentaire cubique et de volume de l'ordre de 10^{-30} m^3 et un échantillon macroscopique ?



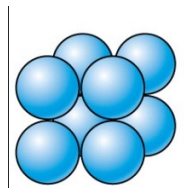
8 fois
 $\frac{1}{8}$ de sphère
qui rentre
dans le
cube
1 atome / maille

Pour mieux se représenter les matériaux, on peut considérer les atomes comme des sphères rigides de rayon R (leur rayon atomique)

Combien y a-t-il d'atomes en propre par maille ?

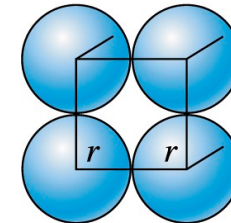
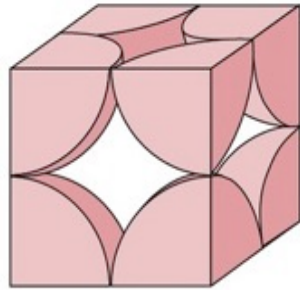


Structures cristallines



Simple cubic

CS



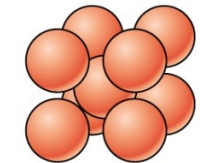
Atomes par cellule unitaire

1

r : rayon atomique

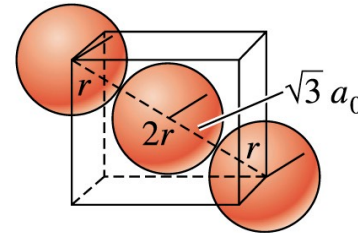
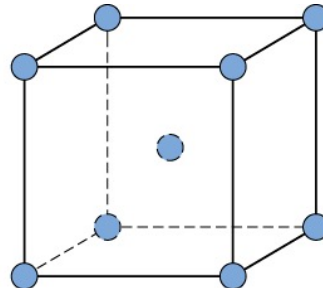
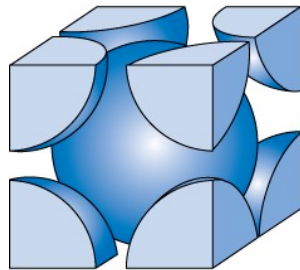
a_0 : paramètre de maille

$\leftarrow a_0 \rightarrow$



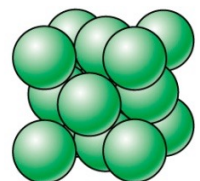
Body-centered cubic

CC



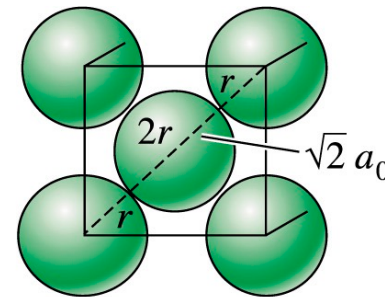
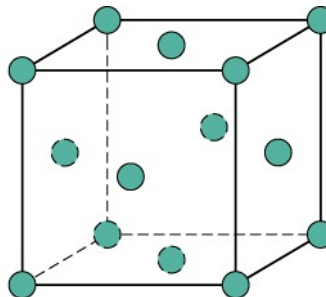
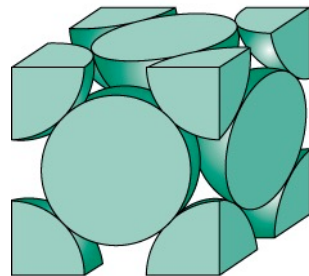
$\leftarrow a_0 \rightarrow$

2



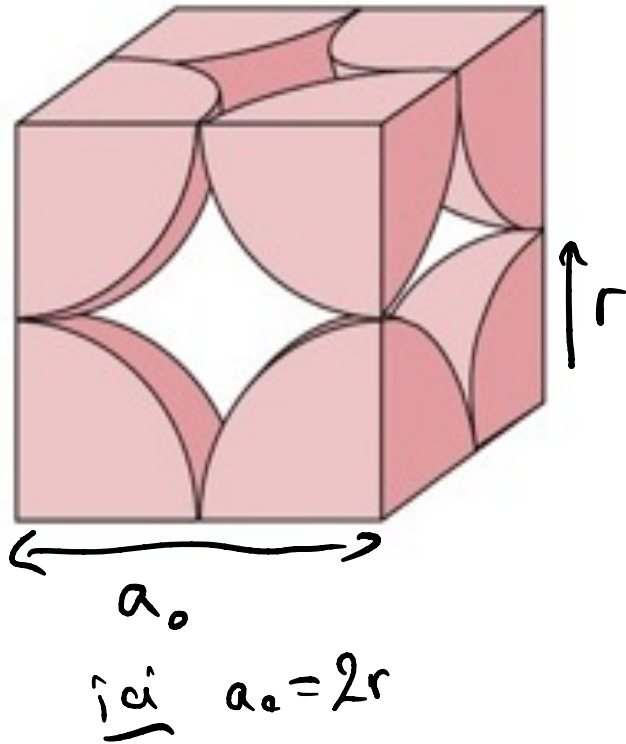
Face-centered cubic

CFC



$\leftarrow a_0 \rightarrow$

4



masse volumique $\rho = \frac{m_{\text{atome}} \times N_{\text{at/maille}}}{\text{Vol. maille}}$

$$\rho = \frac{m_{\text{at}} \frac{1}{8} \times 8}{a_0^3} \text{ kg/m}^3$$

$m_{\text{atome}} \rightarrow$ table périodique

a_0 : comment trouver a_0 !

$$\text{Compacité} = C = \frac{V_{\text{occupé/atomes}}}{V_{\text{total maille}}} = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{(2r)^3} = \frac{4}{3} \frac{\pi}{8} = \frac{\pi}{6} \approx 0.52$$

Lien avec la masse volumique du matériau

On peut déjà déduire quelques notions importantes de ce modèle en ne connaissant que la maille élémentaire:

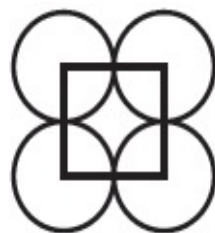
- La masse volumique du matériau: $\rho = \frac{N_{\text{atomes par mailles}} \times m_{\text{atome}}}{V_{\text{maille}}}$

- La compacité: $c = \frac{N_{\text{atomes par mailles}} \times V_{\text{atome}}}{V_{\text{maille}}}$

(ou un moins la fraction de volume vide entre les atomes)

- Directions et plans de compacité ?

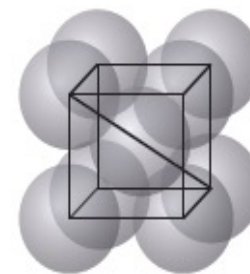
Cubique simple



Cubique faces centrées



Cubique centré



Comment déterminer la structure cristalline?

On peut parfois à l'œil déterminer partiellement le type de structure cristalline d'un matériau, mais comment savoir si le matériau est Cubique simple, à face centrée, ou centré? Ou autre chose?

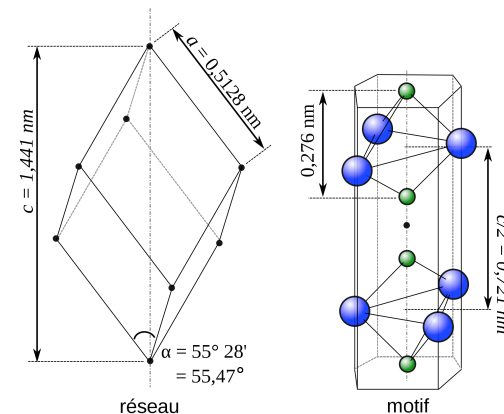
a_0 ?



FeS_2



Al_2O_3 Corindon



Wikimedia Creative commons license

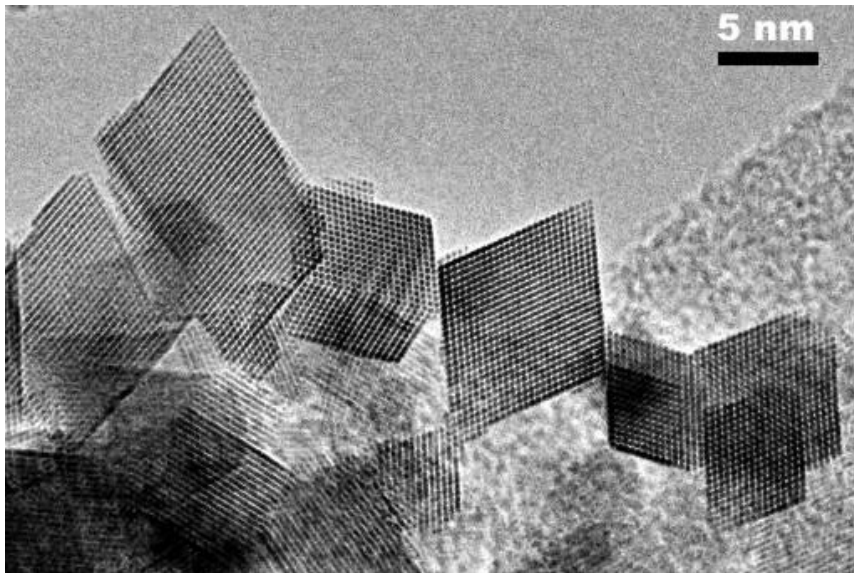
Objectifs du cours

- Vous apprendre à indexer les plans et directions des cristaux pour les structures cubiques simples (et que l'on rencontre souvent).
- Vous montrer comment on peut expérimentalement trouver la structure cristalline d'un matériau.

Observation de l'arrangement des atomes

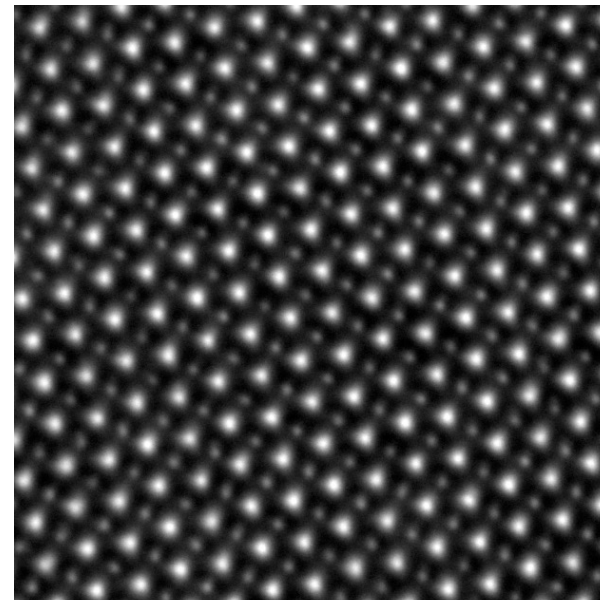
On peut actuellement observer directement l'arrangement des atomes par **microscopie électronique en transmission** à Haute résolution.

Nanocristaux de $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$



[www.microscopy.ethz.ch/
catalysis.htm](http://www.microscopy.ethz.ch/catalysis.htm)

DyScO_3 imaged on the
Titan Themis 60-300



1 nm

<http://cime.epfl.ch/>

Observation de l'arrangement des atomes

Auparavant, l'arrangement régulier des atomes dans un cristal a été mis en évidence par **diffraction des rayons X**

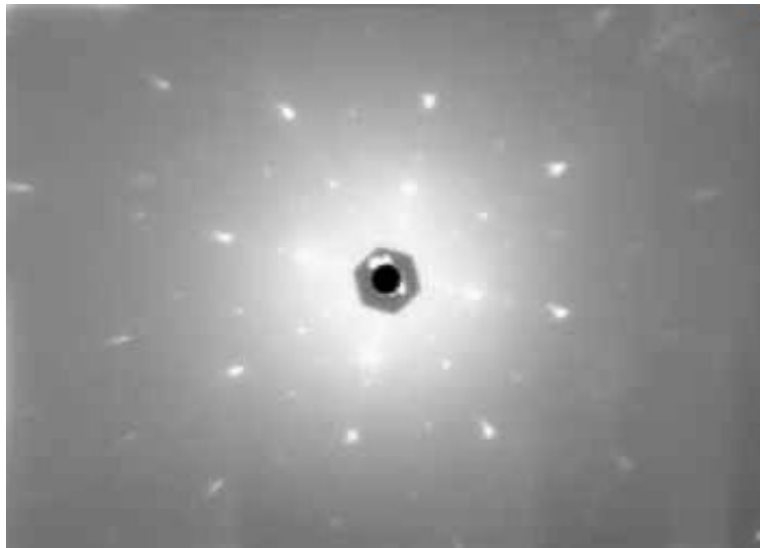
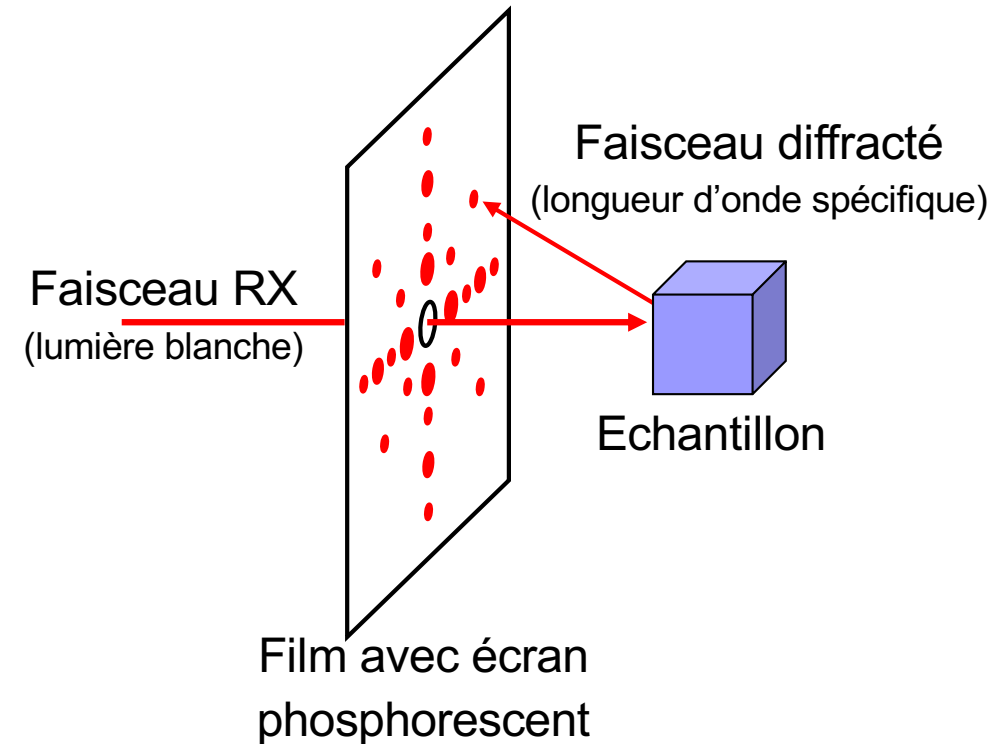


Figure de diffraction de Laue pour un cristal de fer

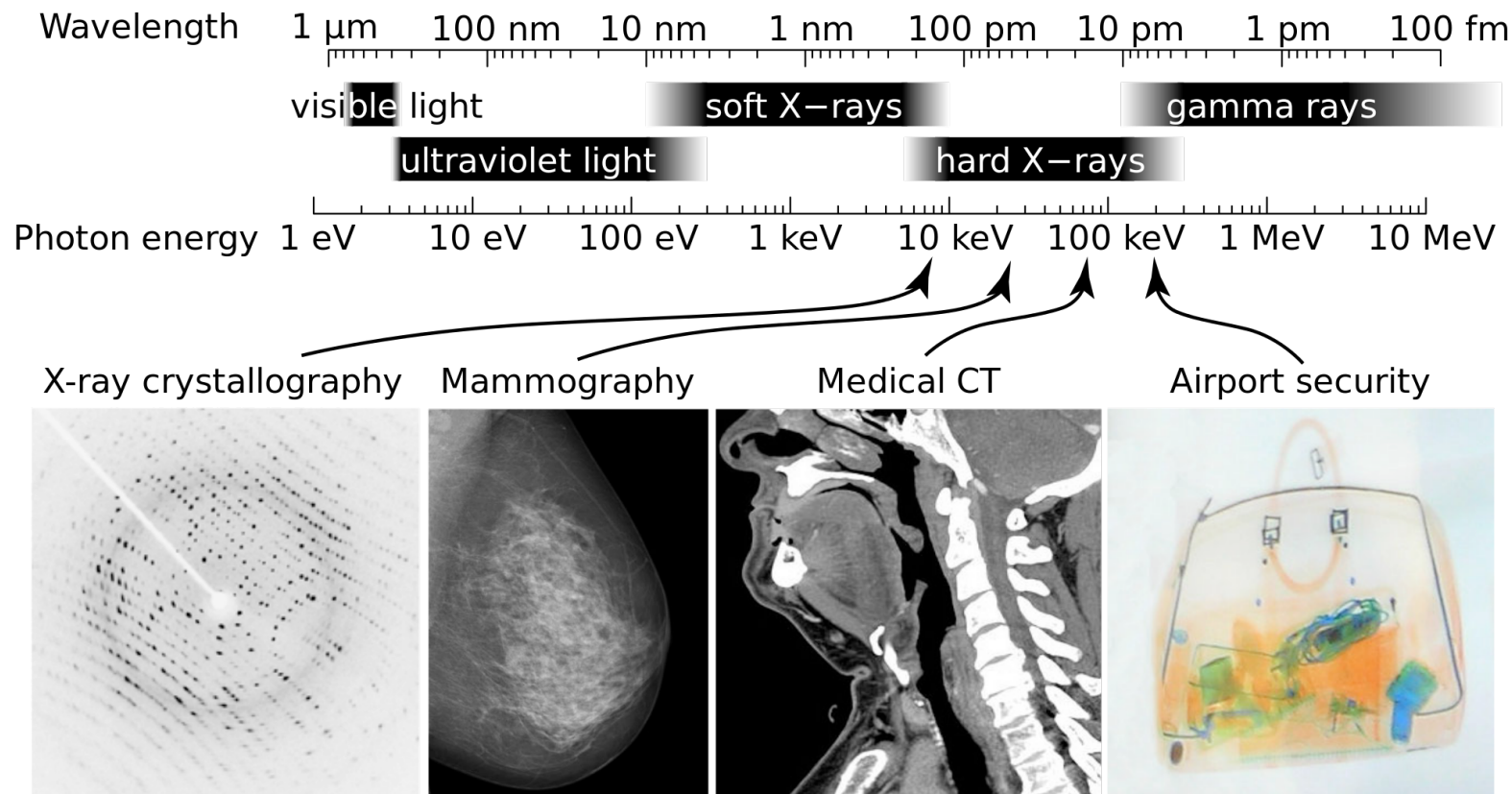
pwtatlas.mt.umist.ac.uk/.../diffraction/laue.html



Principe de la diffraction de Laue

Observation de l'arrangement des atomes

Les rayons X pénètrent la matière car ils sont plus énergétiques que la lumière visible



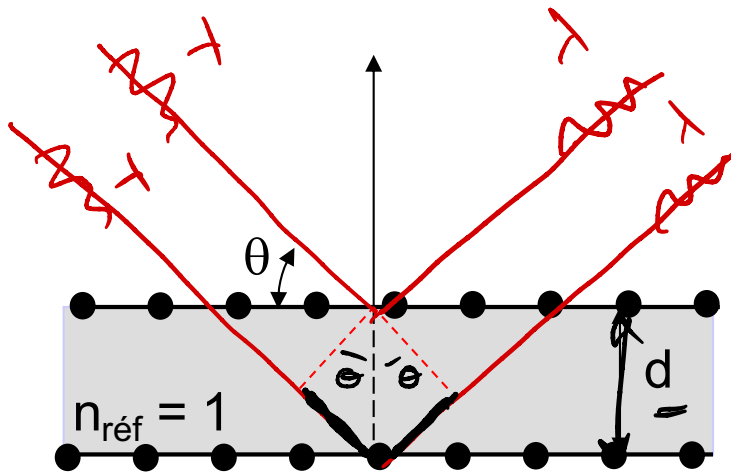
Wikipedia, X-ray

Interaction des rayons X avec la matière

- Effet photoélectrique : éjection d'un électron (c.f. premier cours)
- Interaction élastique (ne modifie pas la structure de l'atome ni son énergie) -> diffraction des rayons X
- Interaction inélastique (effet Compton, électron bouge et le rayon incident perd un peu de son énergie)-> bruit de fond

Principes de la diffraction

$2l = 2d \sin \theta = n \lambda$ ^{entier}
interf. constructive si $2l$ est proportionnel
à λ



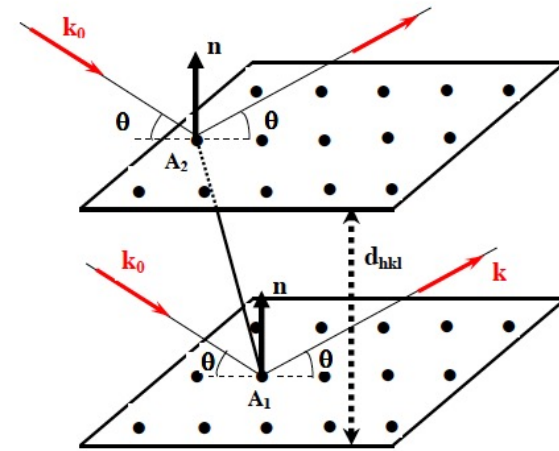
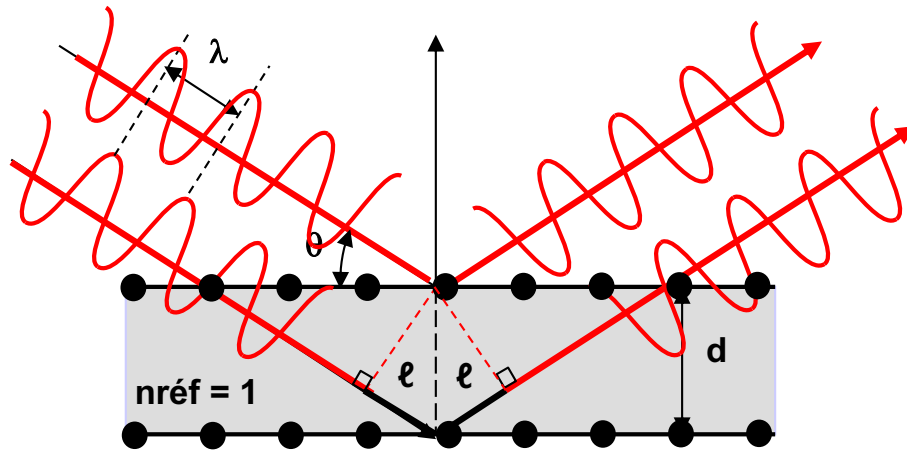
Les ondes sont réfléchies
(diffractées) sur une surface, et
l'angle de réflexion est le même
que l'angle incident.

Bragg 1915

Si la longueur d'onde λ est du même ordre de grandeur que la distance d entre les plans atomiques, l'onde va interférer avec ces plans.

Principes de la diffraction

Loi de Bragg:



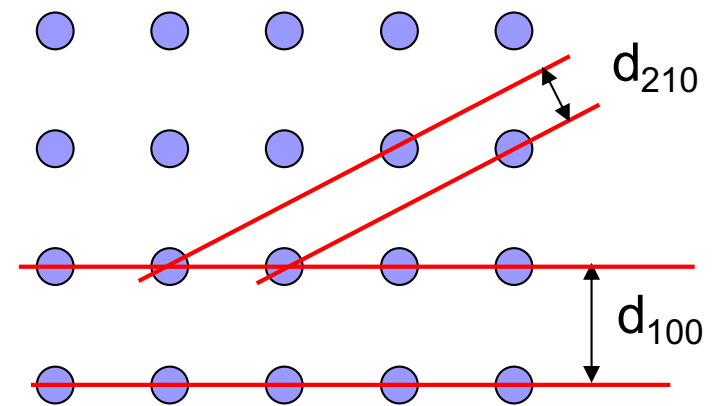
Gravereau, 2012, Creative commons

Les ondes lumineuses réfléchies par les deux surfaces seront **constructives** (en phase) si la différence de chemin optique est un multiple (n) de la longueur d'onde: $2\ell = 2d \sin \theta = n\lambda$

Observation de l'arrangement des atomes

Pour un cristal, on peut distinguer de nombreux plans atomiques diffractant différentes longueurs d'ondes

Les divers plans cristallographiques (hkl) considérés, séparés d'une distance d_{hkl} , vont donc donner des spots de diffraction en sélectionnant la "bonne" longueur d'onde et l'ordre de diffraction n .



La **loi de Bragg** est toujours la même:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

La figure de diffraction reflète directement la symétrie du cristal.

En reprenant les indices de Miller (hkl) des plans, on montre pour un réseau cubique que:

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

a = longueur de l'arête du cube

Observation de l'arrangement des atomes

Pour un monocristal, qui interfère avec une source polychromatique (plusieurs λ) on observe des points.

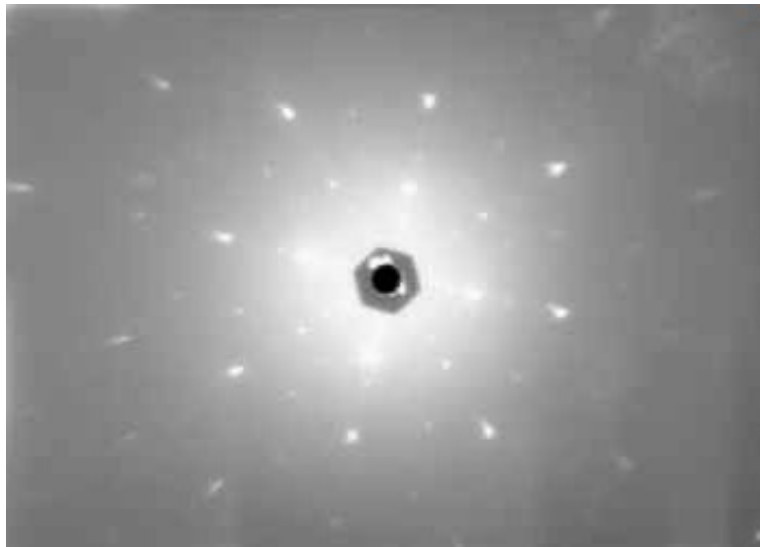
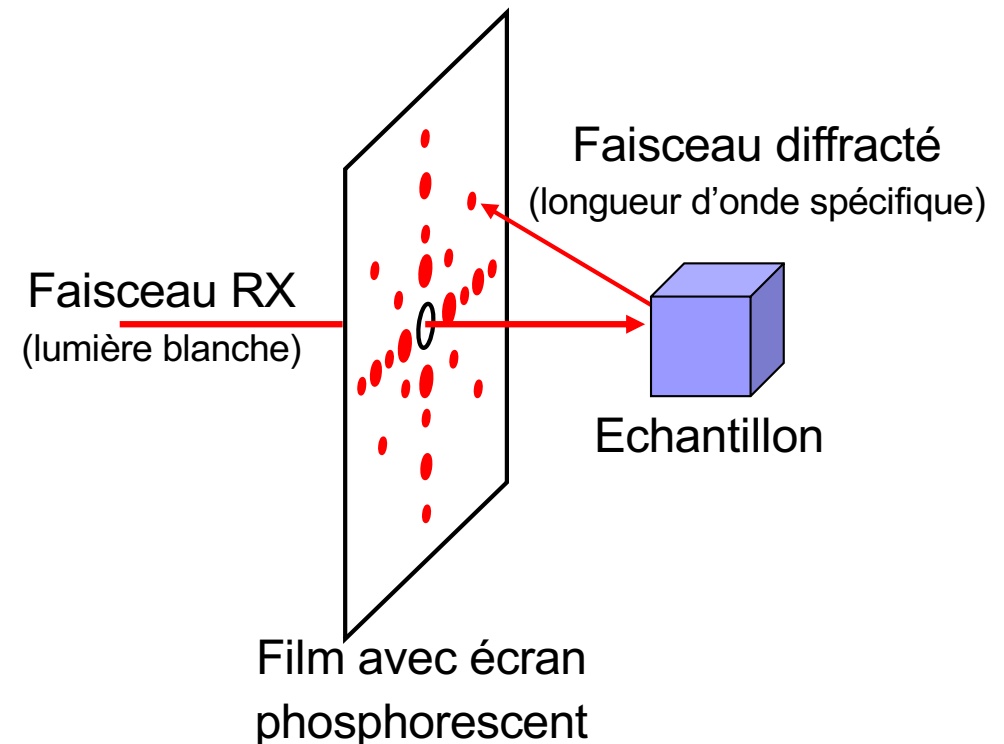


Figure de diffraction de Laue pour un cristal de fer

pwtatlas.mt.umist.ac.uk/.../diffraction/laue.html



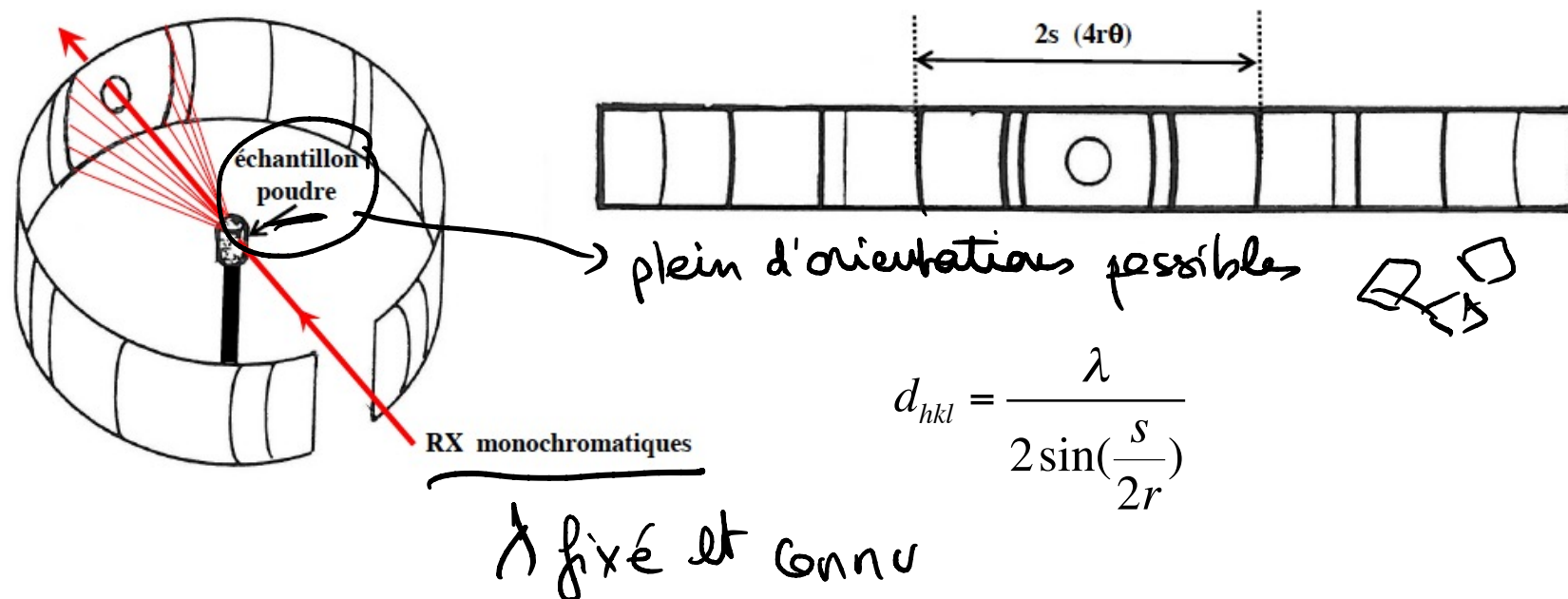
Principe de la diffraction de Laue

Tutoriel: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/xray-diffraction/bragg.php>

Observation de l'arrangement des atomes

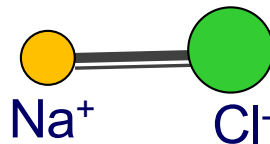
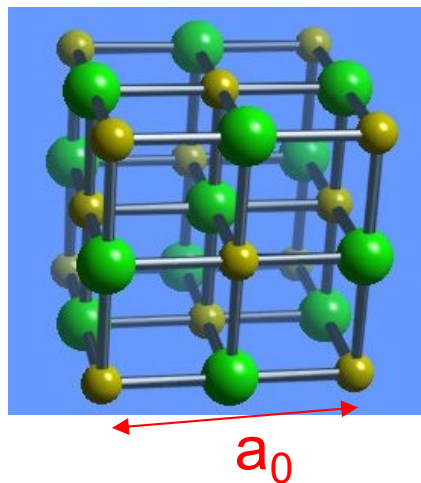
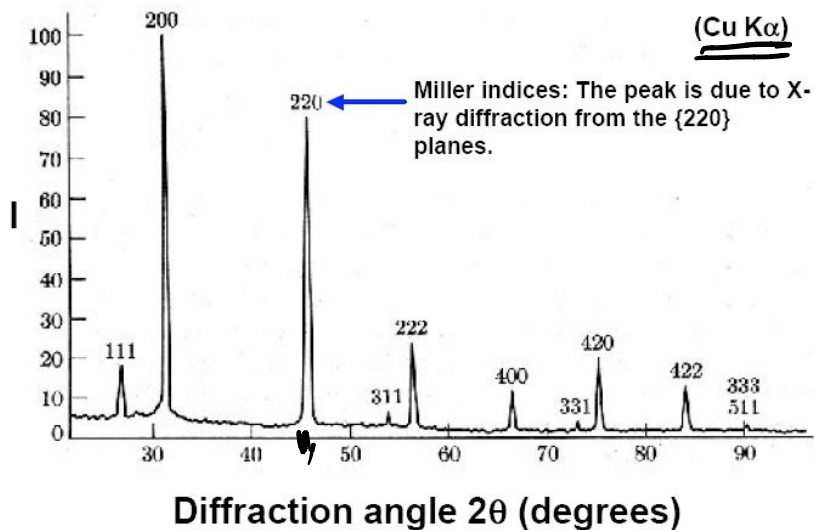
Pour un polycristal, cela donne un cercle formé par les points lumineux des plans orientés dans tous les sens.

Exemple, montage de Debye Scherrer, cercle de rayon r :



Identification de la structure

XRD Pattern of NaCl Powder



$$\underline{d_{hkl}} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta_{hkl})} = \frac{a_0}{\sqrt{\frac{h^2}{4} + \frac{k^2}{4} + \frac{l^2}{4}}}$$

Pour le Cu Kα, on a $\lambda = 1.54 \cdot 10^{-10} \text{m}$

Donc par exemple pour (220),
 $2\theta = 46^\circ$,

on peut trouver $d_{220} = 1.9707 \cdot 10^{-10} \text{m}$

Et donc $a_0 = 5.57 \cdot 10^{-10} \text{m}$

$$= \frac{\lambda}{2 \sin(23^\circ)}$$

$$= \frac{a_0}{\sqrt{4+4}}$$

Microstructure des solides

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

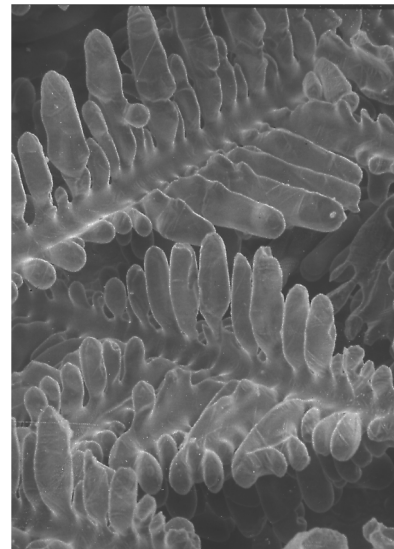
Pièce métallique



Aube de turbine Ni
(10 cm)



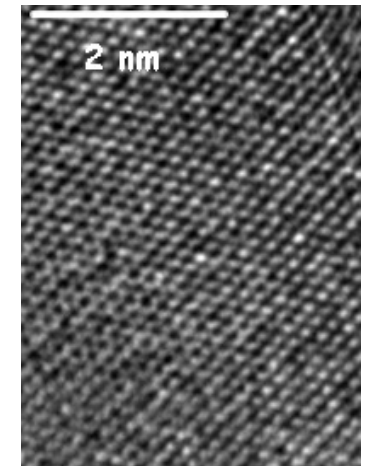
Grains
(mm)



Dendrites
(10-100 μm)



Précipités Ni₃Al
(10-100 nm)



Atomes
(0.1 nm)

Taille décroissante

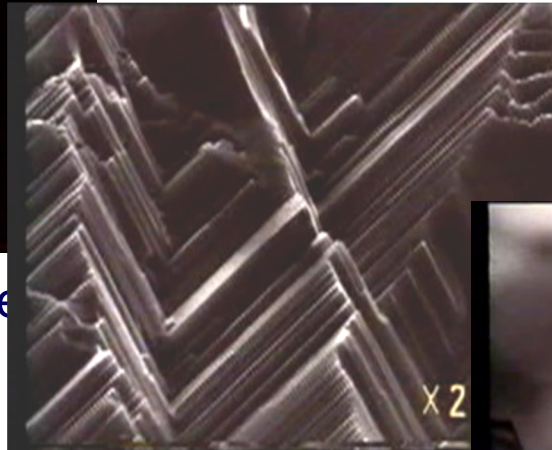
Microstructure des solides

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

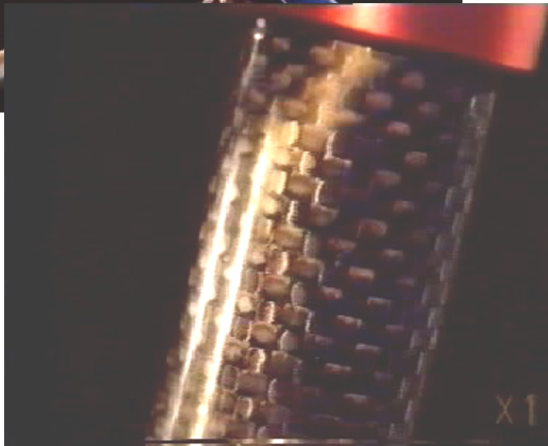


Structure
atomique
 Al_2O_3 (0.1 nm)

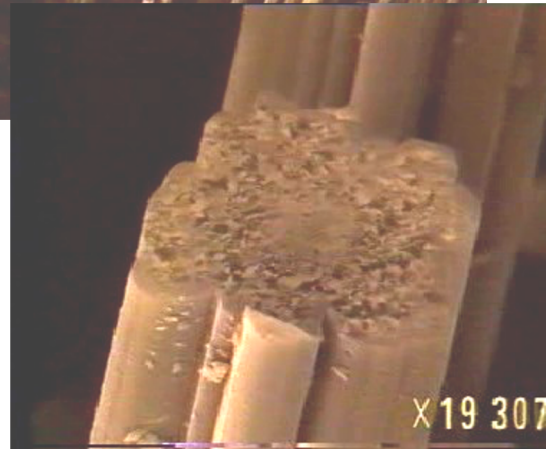
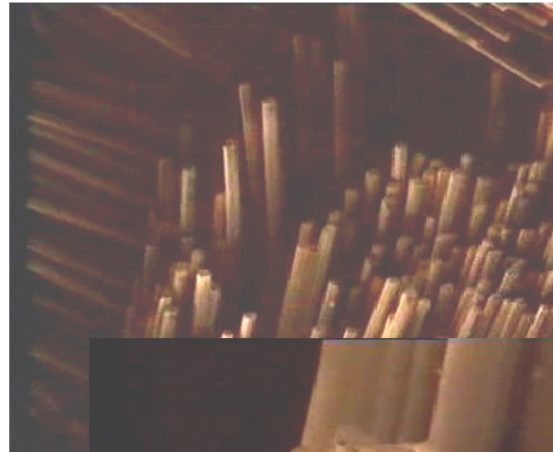


Microstructure des solides

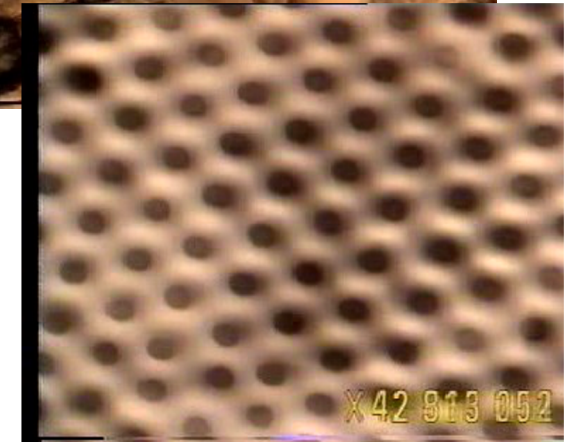
Pièce composite à matrice polymère



Potence de vélo
(10-100 cm)



Fibres de carbone
enrobées dans une
matrice époxy
(1-10 μm)



Arrangement
hexagonal des atomes
de C
(0.1 nm)

A retenir du cours d'aujourd'hui

- Savoir que les structures cristallines peuvent toutes être décrites par 3 vecteurs (**a,b,c**).
- Apprendre à utiliser les indices de Miller pour décrire un plan ou une droite dans un réseau cubique.
- Connaître la loi de Bragg et savoir s'en servir dans des cas simples de diffraction.
- Savoir qu'un solide qui a l'air homogène à première vue est formé de sous-structures, que l'on appelle microstructures.

Rappels de géométrie tridimensionnelle

- Une droite est définie par deux points, ou un point et une direction;
- Un plan est défini par trois points, ou un point et deux directions, non colinéaires;

Il se définit aussi par un point et une direction perpendiculaire.

- Angle θ entre deux vecteurs:
$$\cos(\theta) = \frac{\vec{u} \cdot \vec{v}}{\|\vec{u}\| \cdot \|\vec{v}\|}$$
 - L'angle entre un plan et une droite se définit comme le complémentaire de l'angle entre la droite et la normale au plan
 - L'angle entre deux plans est l'angle entre leur normale.
- Dans le système cubique, (hkl) est perpendiculaire à $[hkl]$