

Cours No 2
Structure des matériaux

Francesco Stellacci

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Premier But

Décrire un matériau

-
1. Pourquoi?
 2. Vrai ou pas?
 3. A quelle échelle?
 4. Quelle expérience peut le montrer?
 5. Quelle expérience je peux designer pour le montrer?

A quelle échelle?



THE FAMILY
Handyman



L'état solide
L'état liquide
L'état gazeux

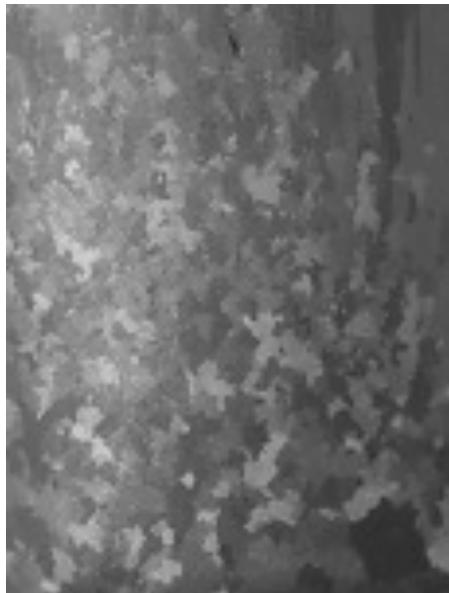
Niveaux de structuration des solides

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.

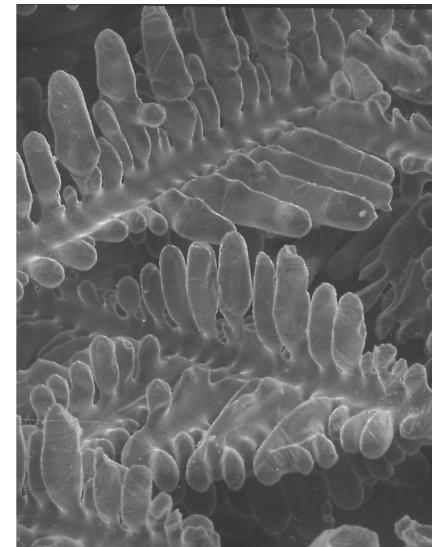
Pièce métallique



Aube de turbine Ni
(10 cm)



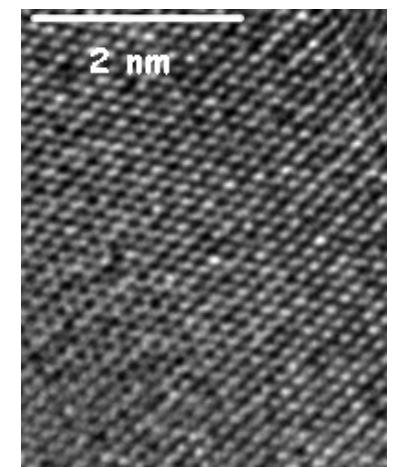
Grains
(mm)



Dendrites
(10-100 μm)



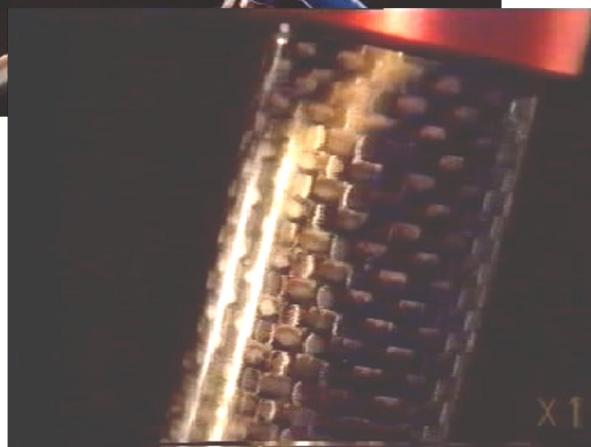
Précipités Ni_3Al
(10-100 nm)



Atomes
(0.1 nm)

Niveaux de structuration 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)

États de la Matière



- L'état solide
- L'état liquide
- L'état gazeux

États de la Matière

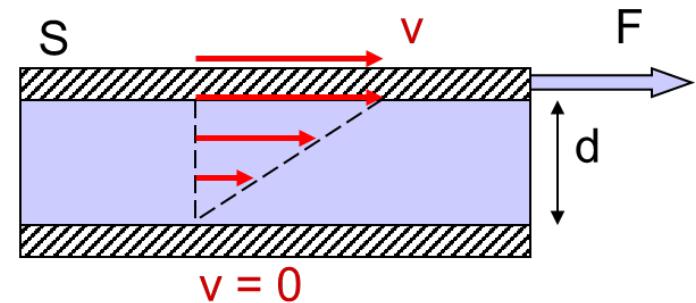


- L'état gazeux se distingue des solide et liquide par sa masse spécifique

États de la Matière



- Solide et liquide se distinguent par leur viscosité



Au Niveau Atomistique



Etats de la matière

Les états de la matière sont nombreux et se distinguent d'abord par la **masse volumique**:

- **Gaz**
- **Liquide**
- **Solide amorphe**
- **Solide cristallin**

$$\rho_g \approx 1 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_l \approx 10^3 - 20 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_a \approx \rho_l$$

$$\rho_c \approx \rho_l + \Delta\rho$$

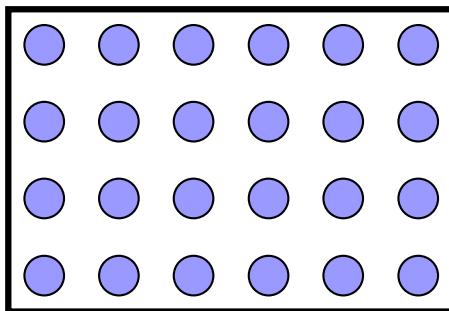
$$\begin{aligned}\Delta\rho/\rho &= 0 \text{ à } +10\% \text{ pour la majorité des matériaux} \\ &= -9\% \text{ pour la glace à } 0^\circ\text{C} \\ &= -2.3\% \text{ pour Si à } 1'414^\circ\text{C}\end{aligned}$$



Ce qui distingue les phases condensées liquide et solide entre elles, ce sont ensuite les **propriétés mécaniques** (viscosité).

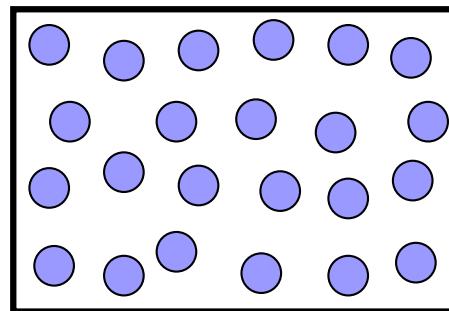
Etats de la matière

Tout ceci résulte des interactions entre atomes au niveau microscopique et de leur arrangement



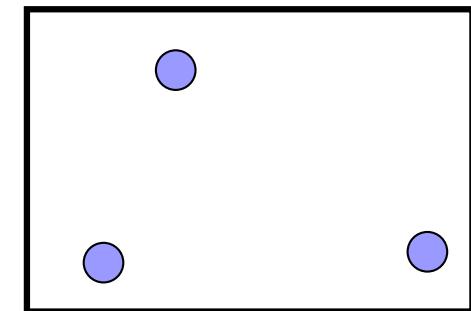
Cristal parfait

Arrangement régulier d'atomes - Ordre à longue distance



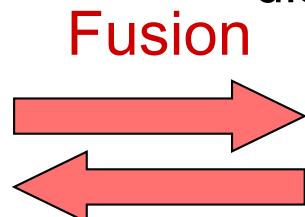
Liquide (ou amorphe)

Ordre à courte distance avec fluctuations - Désordre à longue distance



Gaz

Distance entre atomes élevée – Désordre total



Fusion
Cristallisation
Solidification



Evaporation
Condensation

Etats de la matière

Fluide:

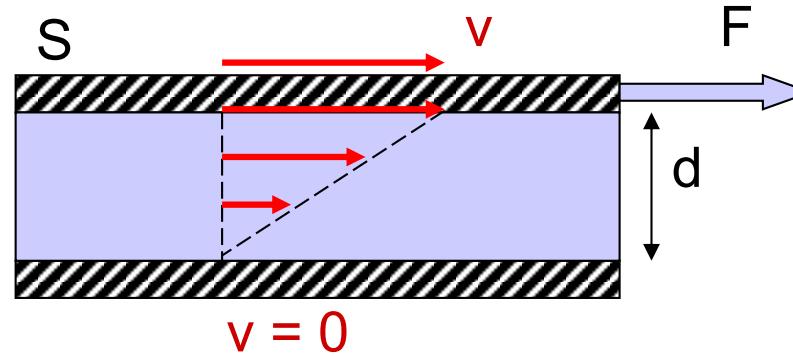
Viscosité μ [Pa s]:

$$\mu_g \approx 2 \times 10^{-5} \text{ Pas}$$



$$\mu_l \approx 1 \times 10^{-3} \text{ Pas}$$

$$\mu_s \approx 1.5 \times 10^{13} \text{ Pas}$$



$$\mu_l \approx 1 \times 10^{-2} \text{ Pas}$$



$$\mu_l \approx 10 \text{ Pas}$$

$$\frac{F}{S} = \mu \frac{v}{d}$$
$$v \propto \frac{F}{\mu}$$



$$\mu_l \approx 100 \text{ Pas}$$

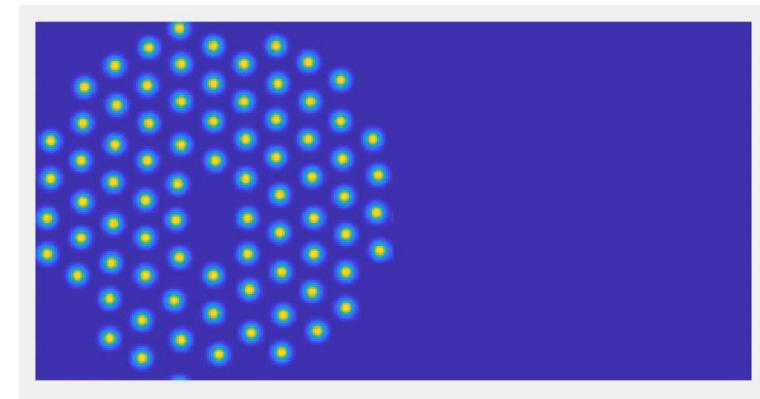
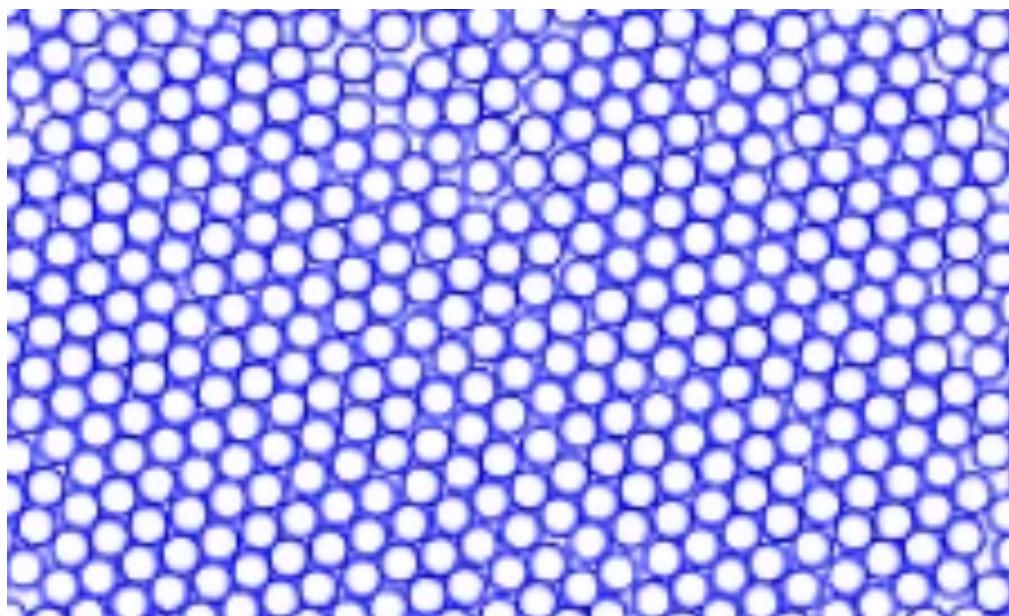
-
1. Pourquoi?
 2. Vrai ou pas?
 3. A quelle échelle?
 4. Quelle expérience peut le montrer?
 5. Quelle expérience je peux designer pour le montrer?

États Liquide, Solide et Gazeux

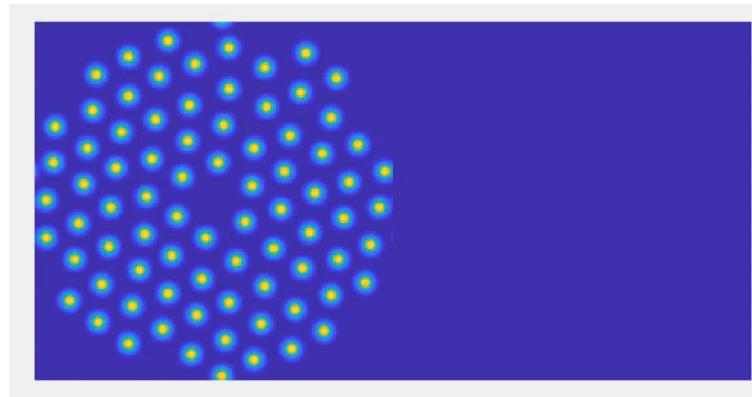
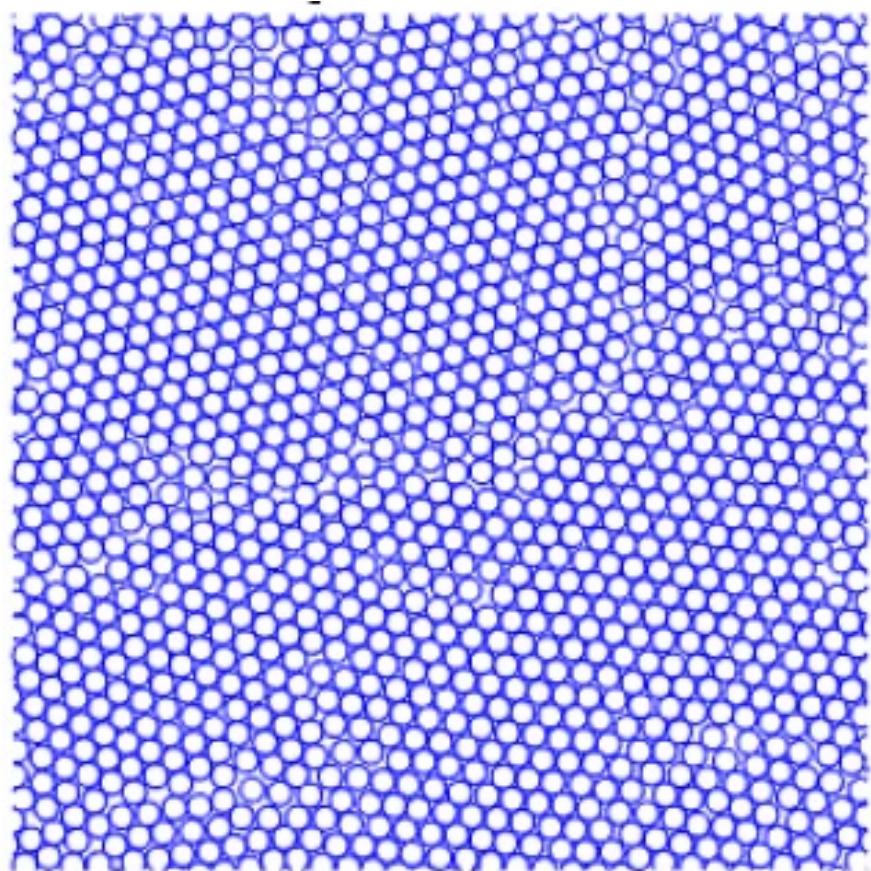
Premier But

Décrire un matériau

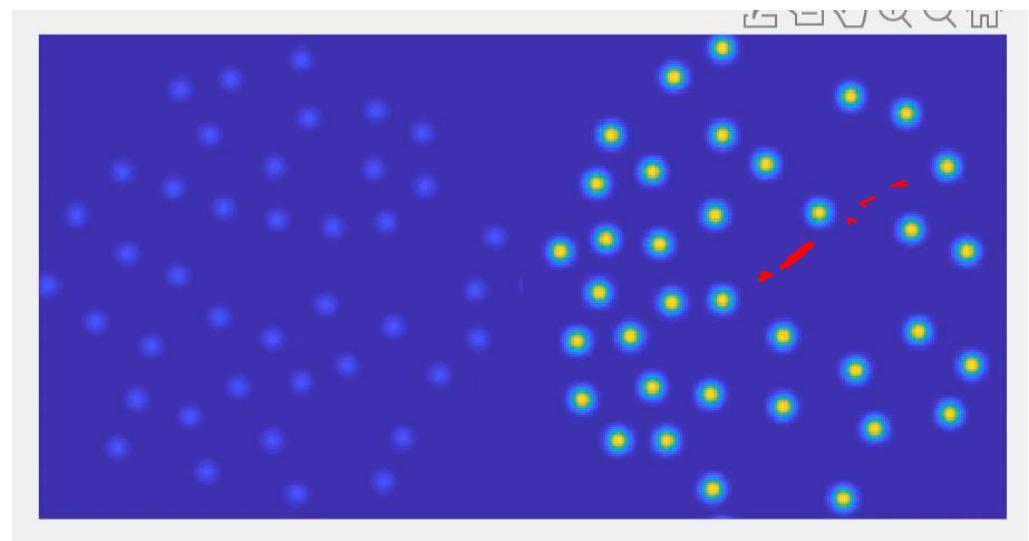
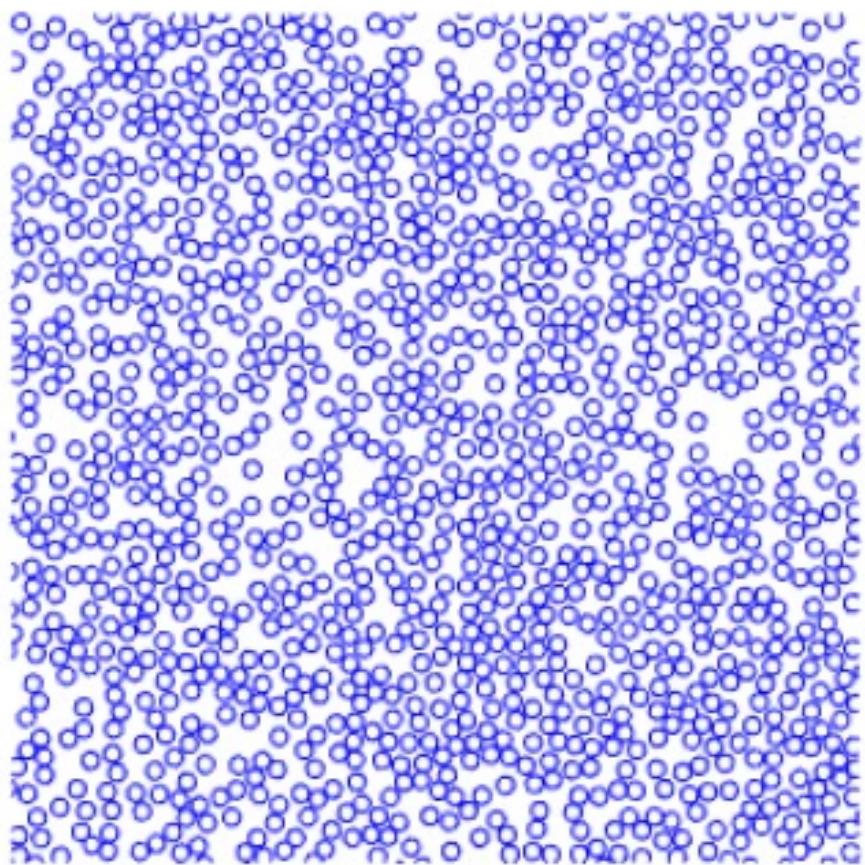
Fonction de Distribution Radiale



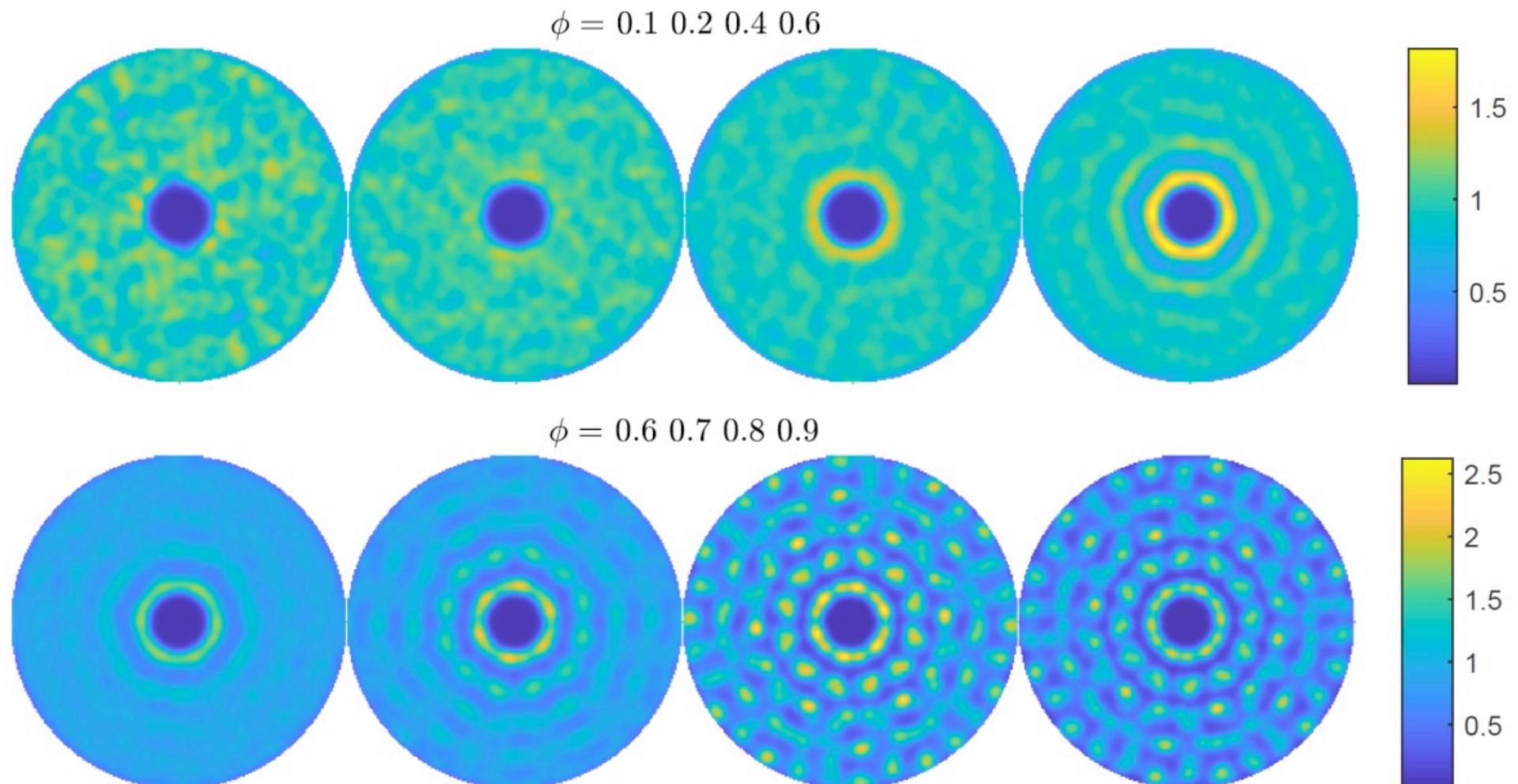
Fonction de Distribution Radiale



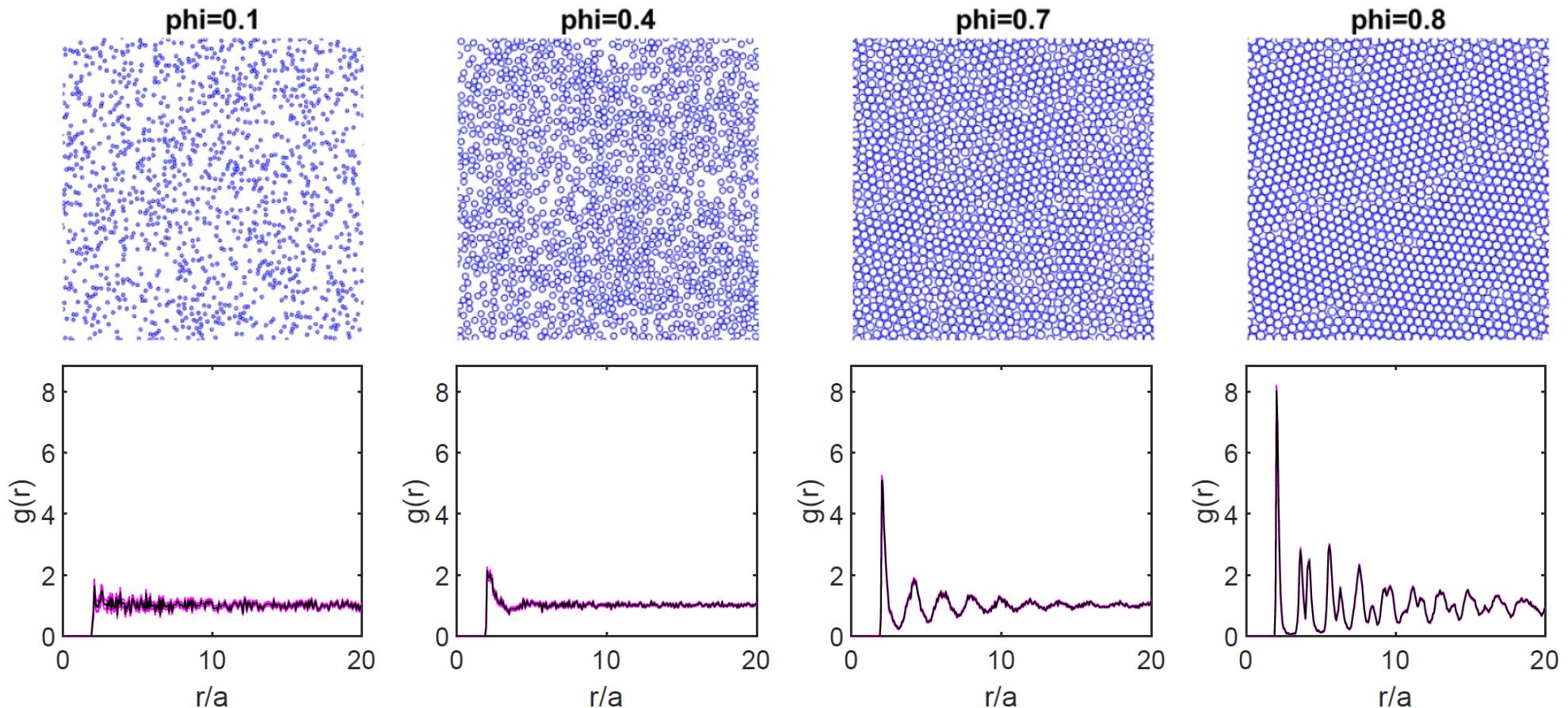
Fonction de Distribution Radiale



Fonction de Distribution Radiale



Fonction de Distribution Radiale



Nous faisons la moyenne de $g(x^\rightarrow)$ sur tous les angles pour obtenir $g(r)$.

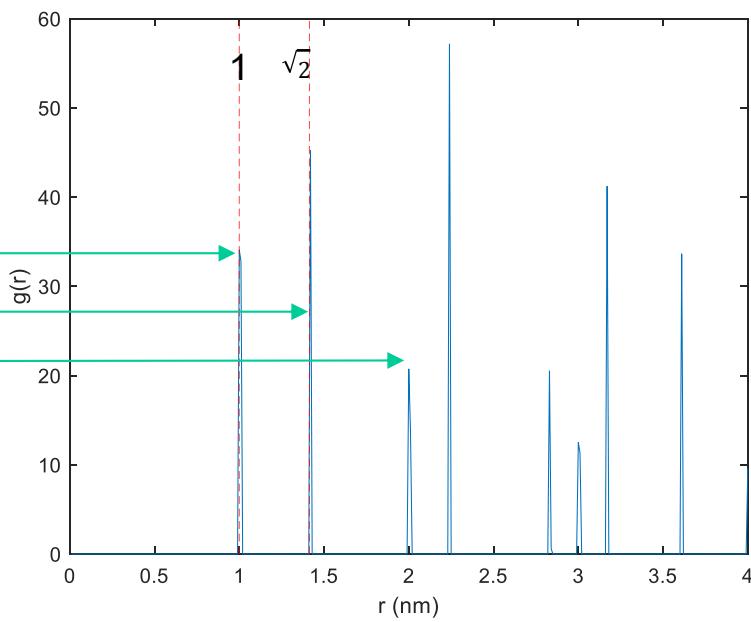
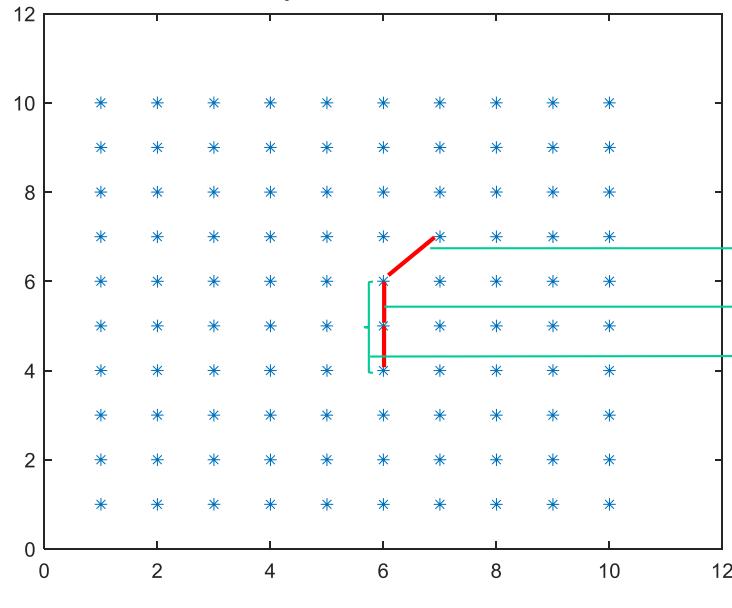
Fonction de Distribution Radiale

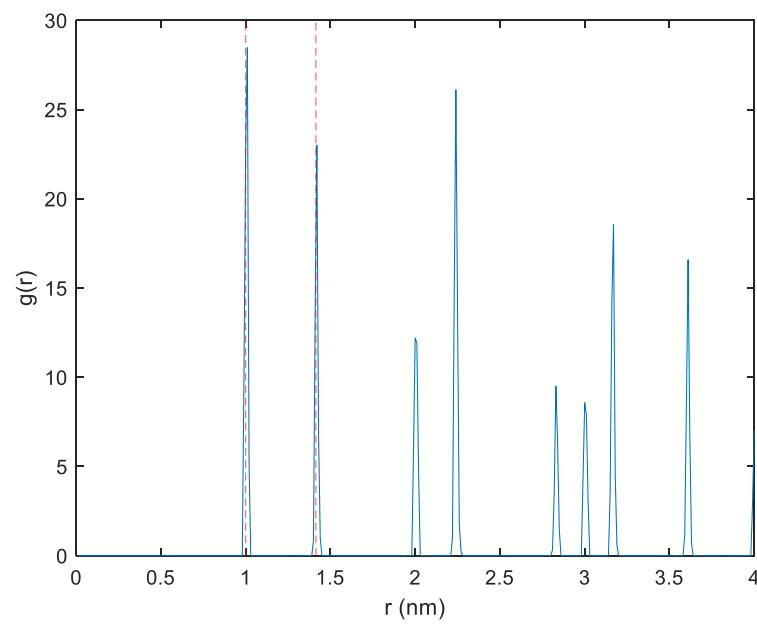
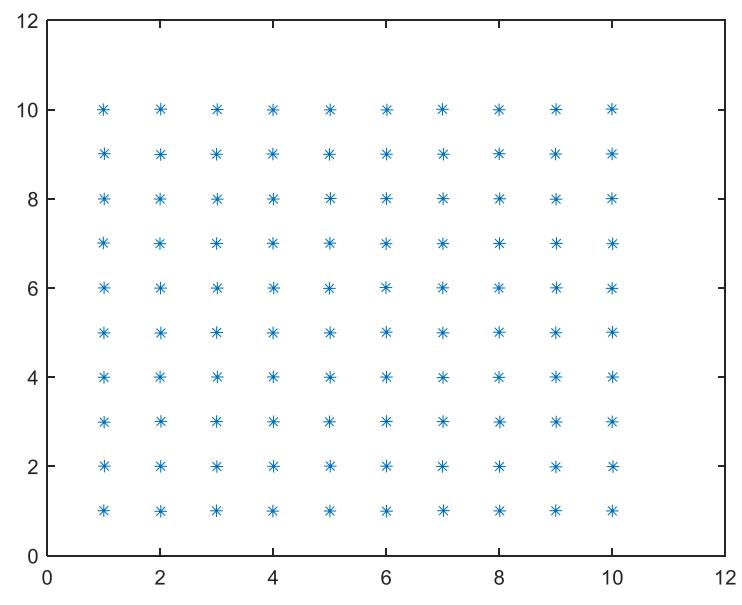
$$g(r) = \frac{1}{\langle \rho \rangle} \frac{dn(r, r+dr)}{dv(r, r+dr)}$$

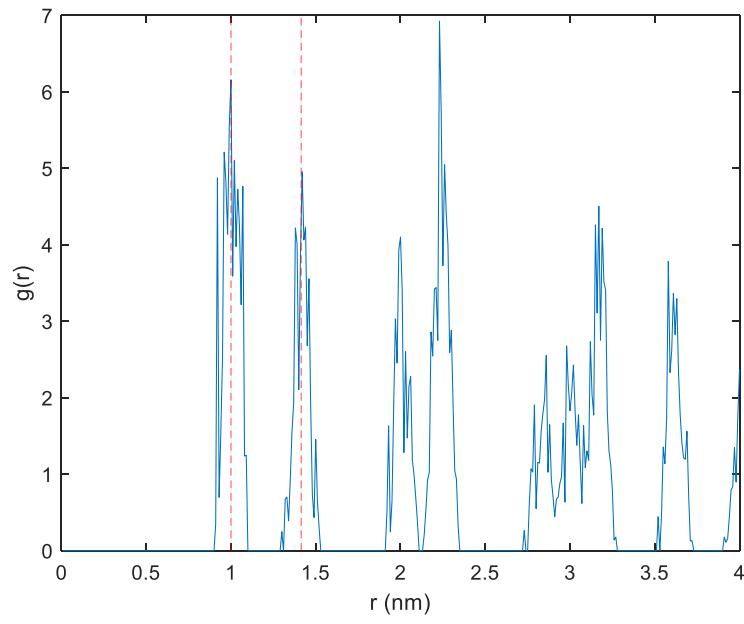
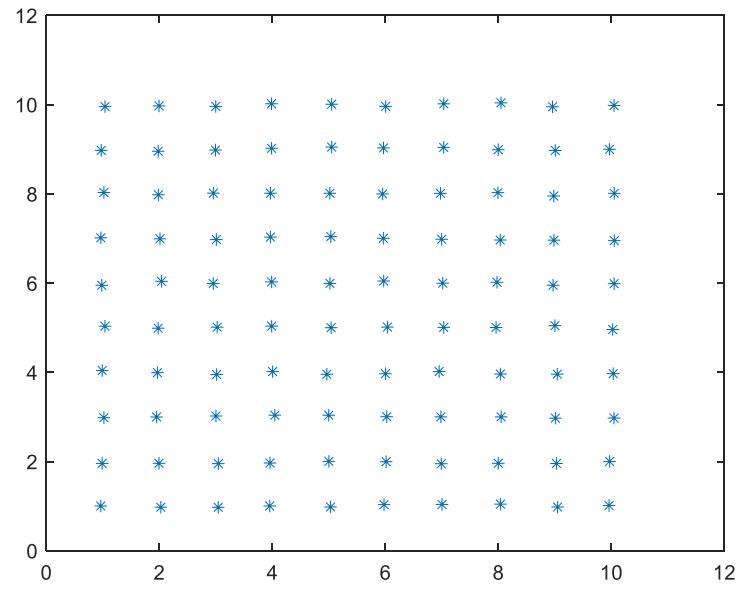
Fonction de distribution de paires

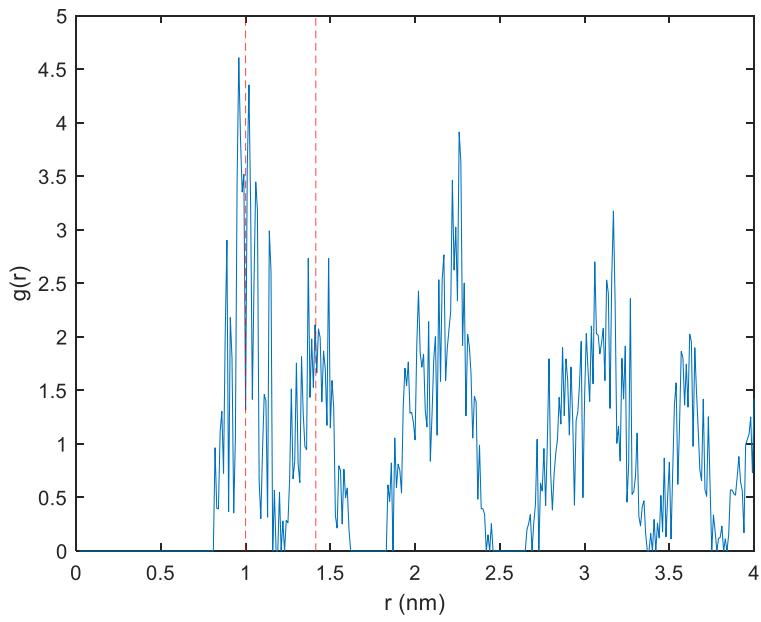
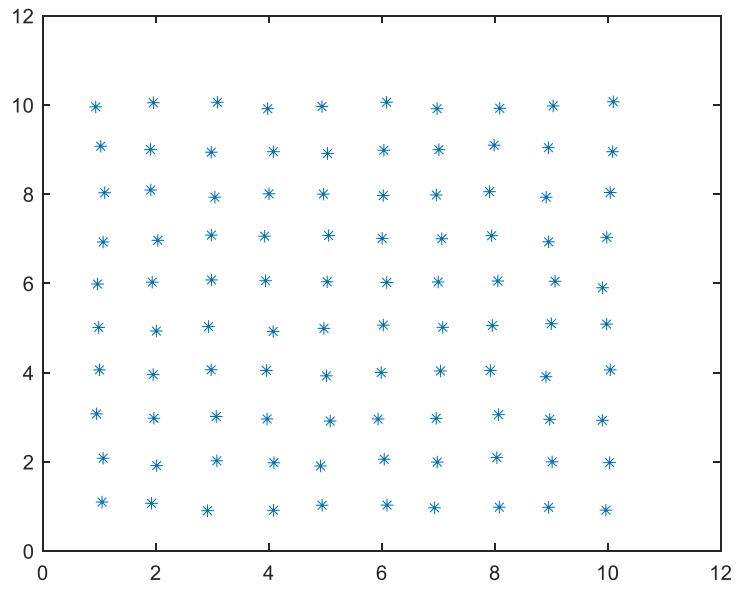
Fonction de distribution radiale

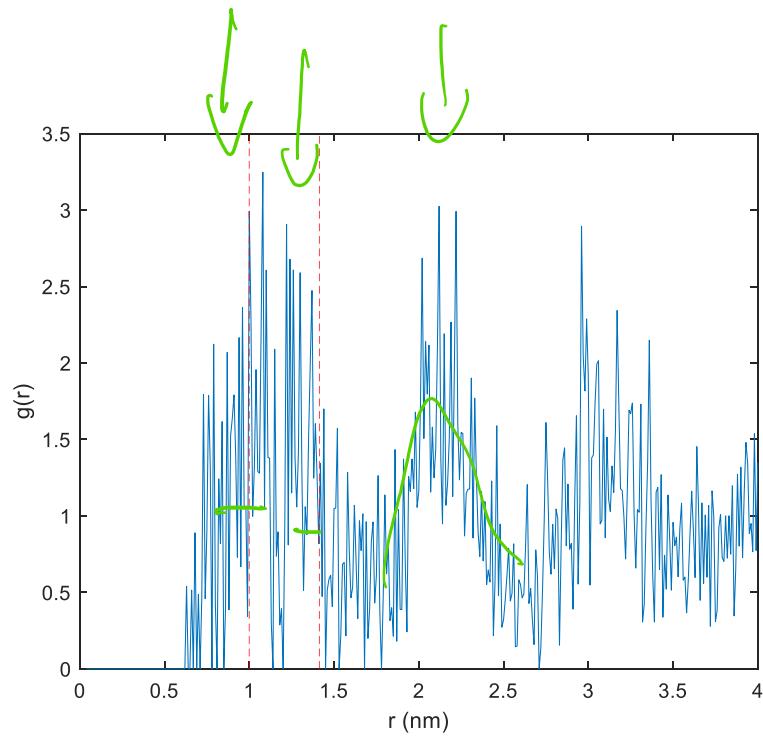
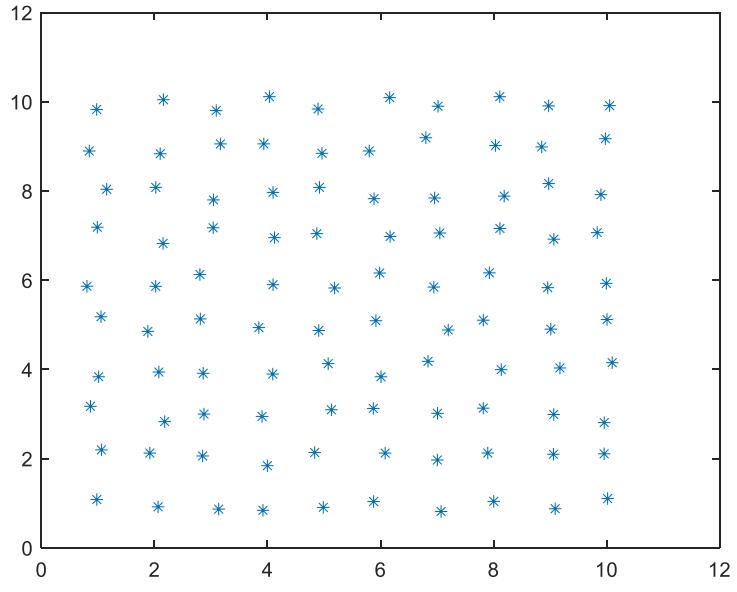
Reseau Cubique, $a = 1 \text{ nm}$

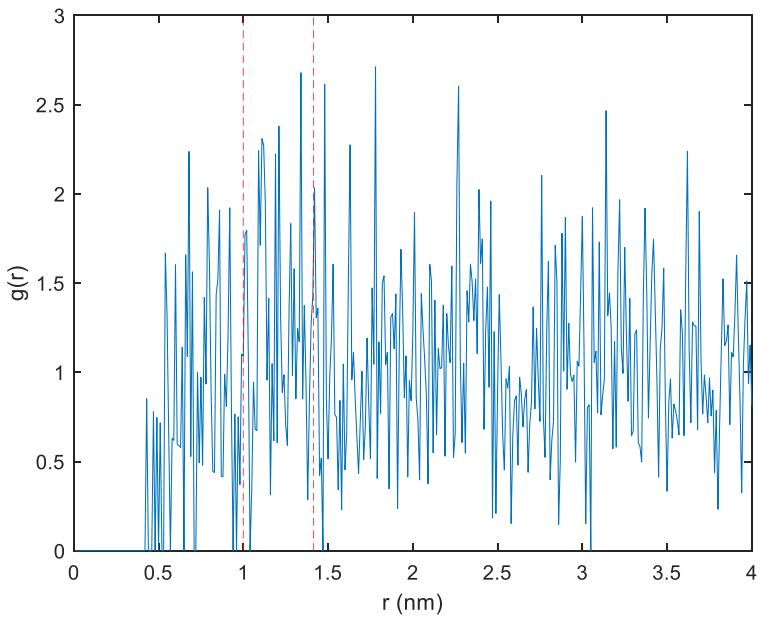
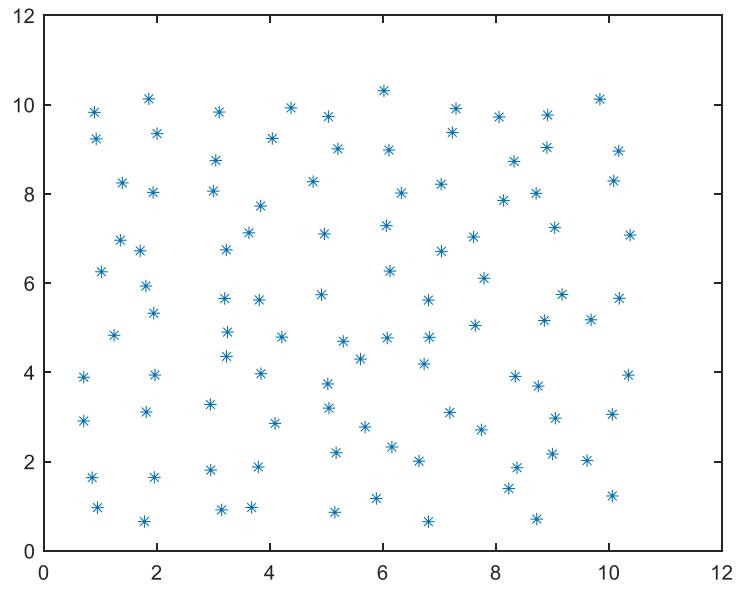






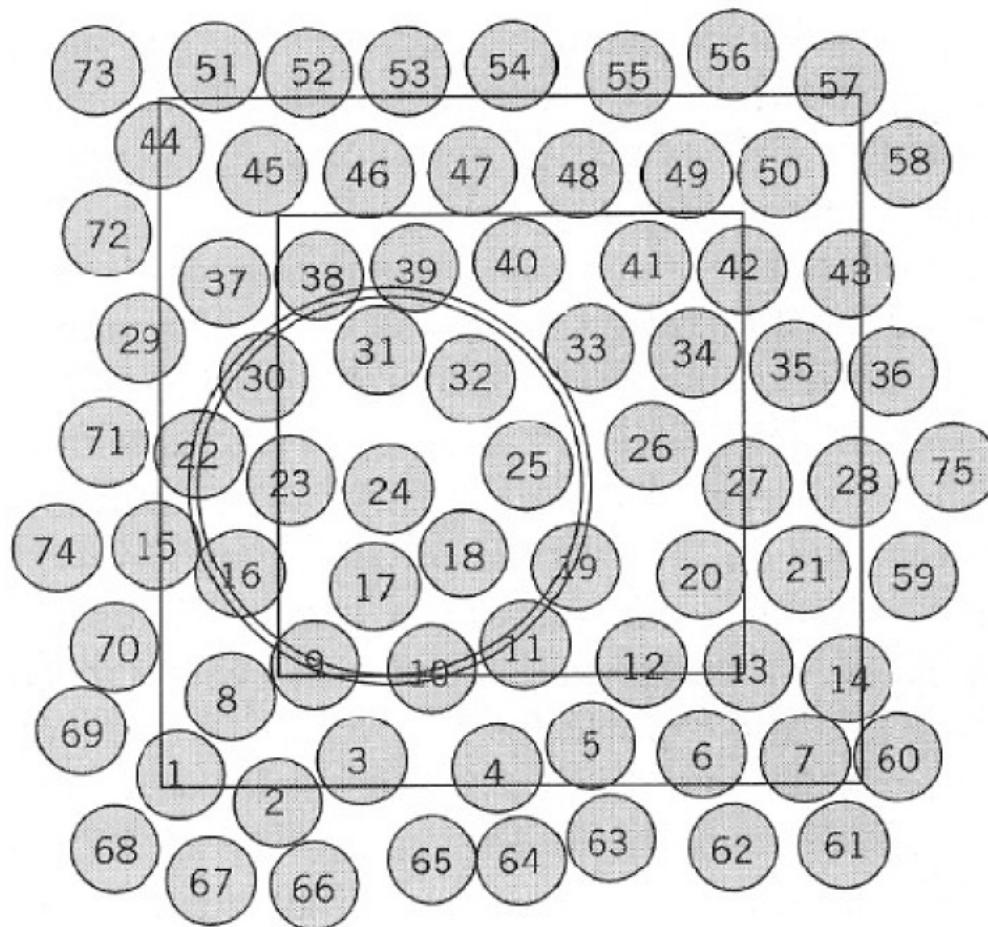






$$g(r) = \frac{1}{\langle \rho \rangle} \frac{dn(r, r+dr)}{dv(r, r+dr)}$$

Fonction de distribution de paires



États Liquide, Solide et Gazeux

États Liquide, Solide et Gazeux

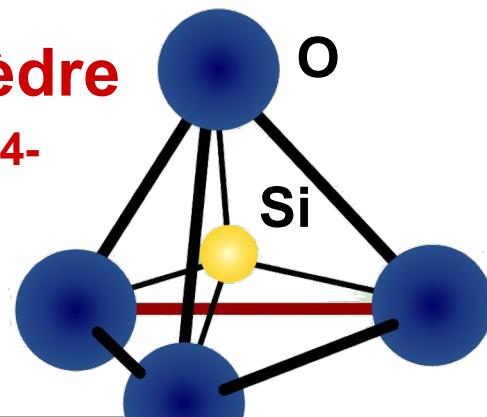
Matériaux amorphes

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



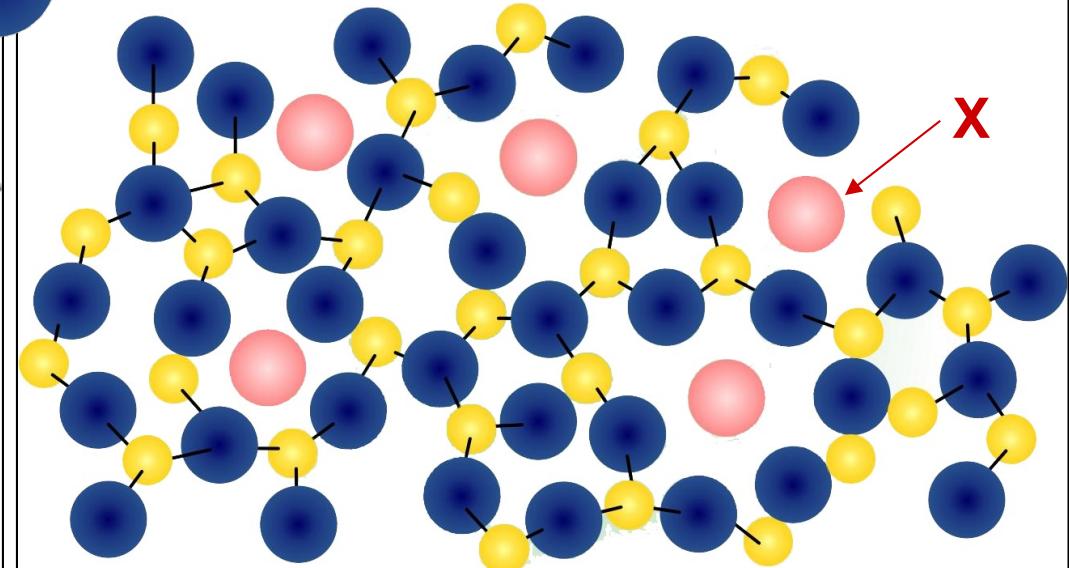
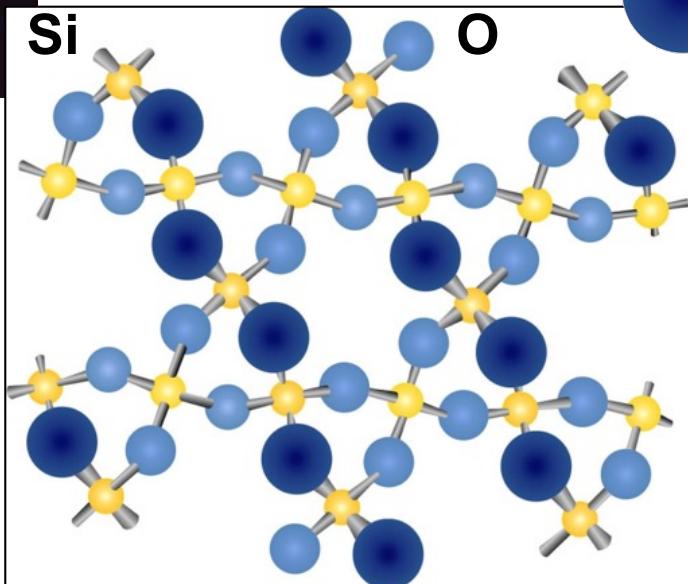
Quartz

Tétraèdre
 $(\text{SiO}_4)^{4-}$



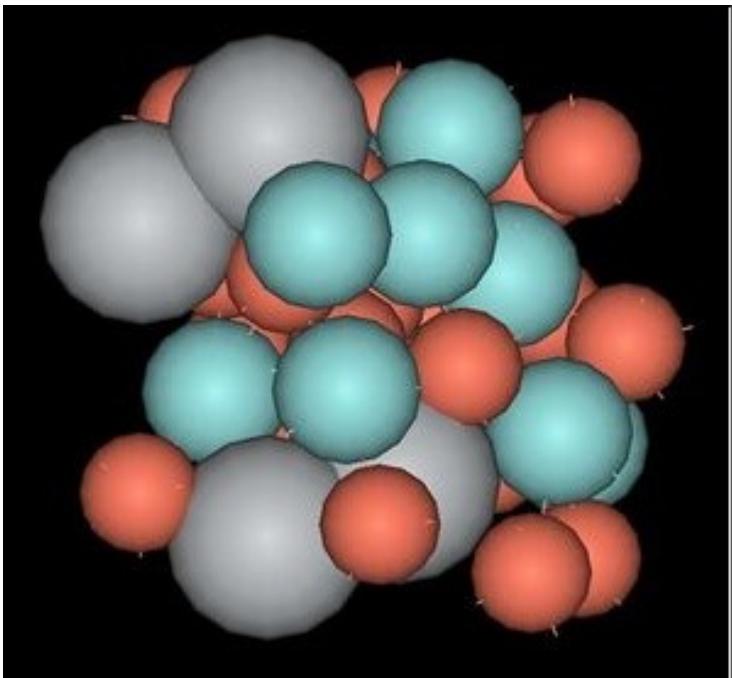
Verre

Additions de:
 $\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$
 CaO, MgO
 B_2O_3 (pyrex)



Matériaux amorphes

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).

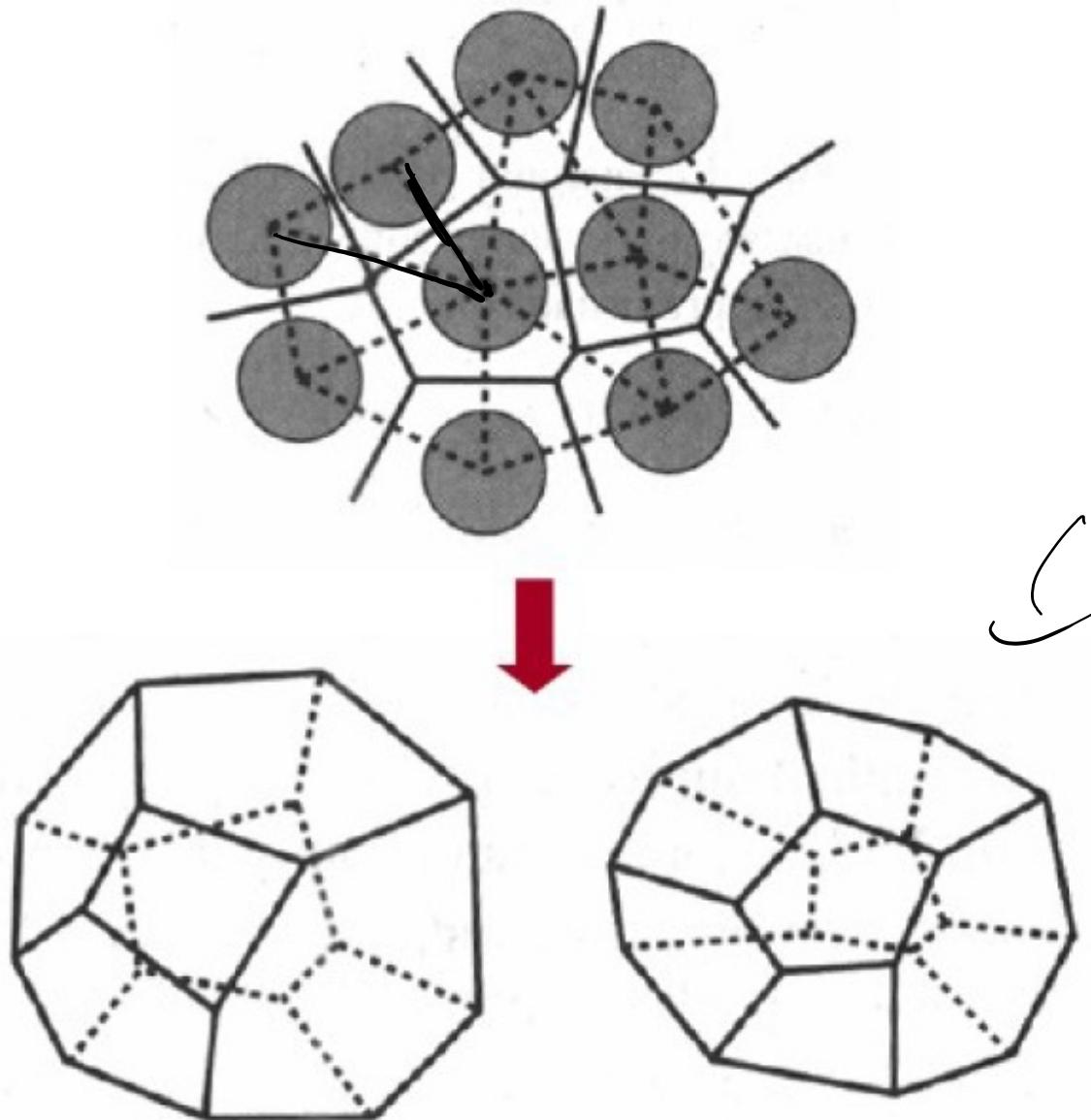


Verre métallique

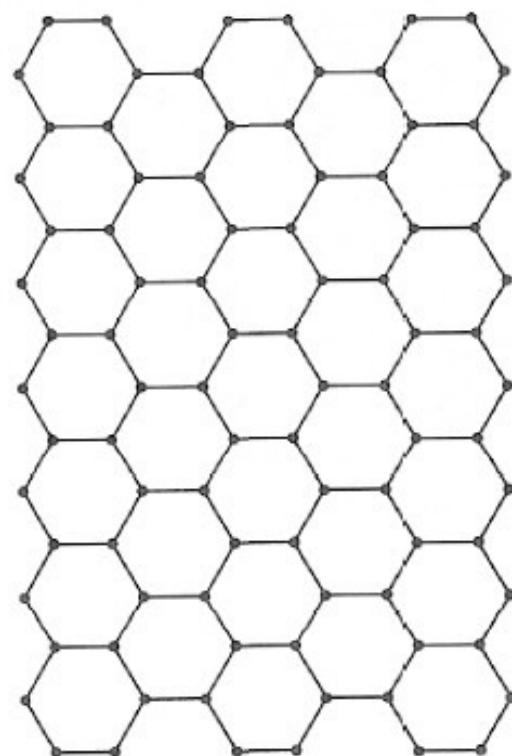
- Haute résistance mécanique
- Grande limite élastique
- Stockage d'énergie élastique élevée
- Haute ténacité

Structure simulée d'un verre métallique à 3 composants

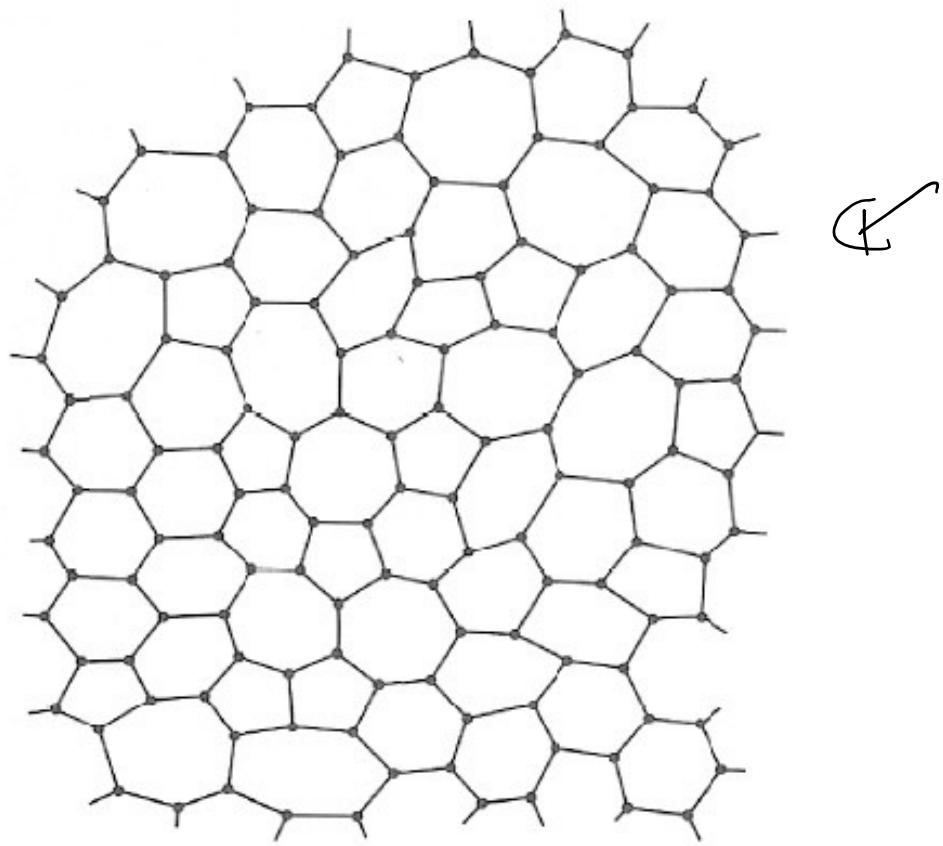
Matériaux amorphes



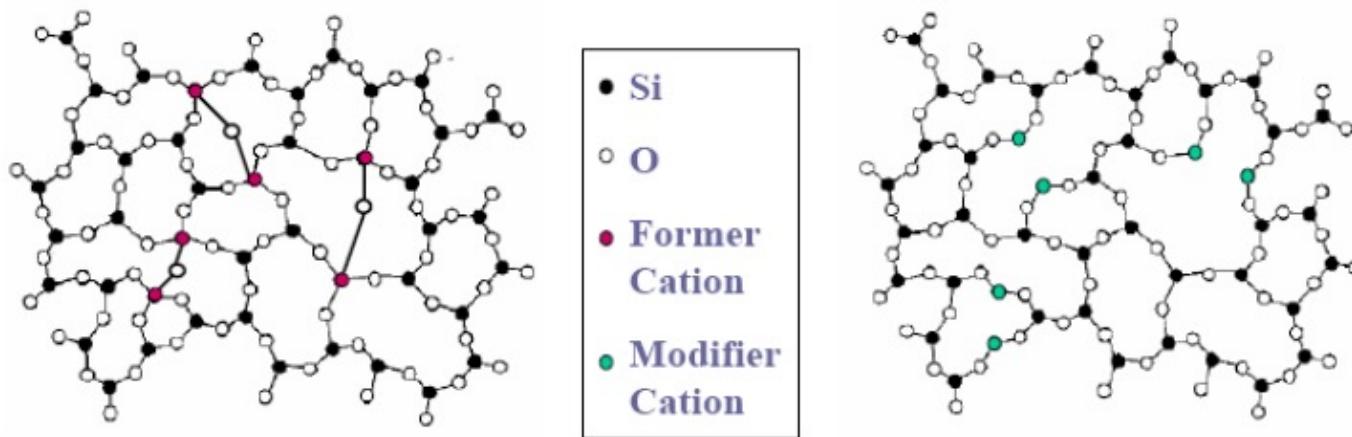
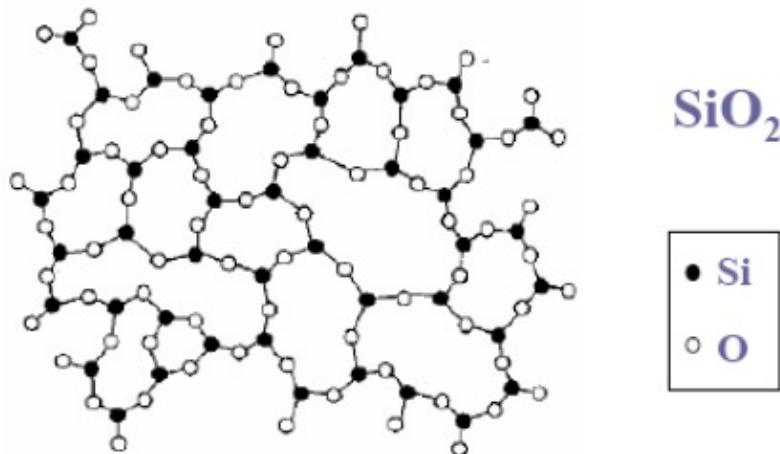
Continuous Random Networks



(a)



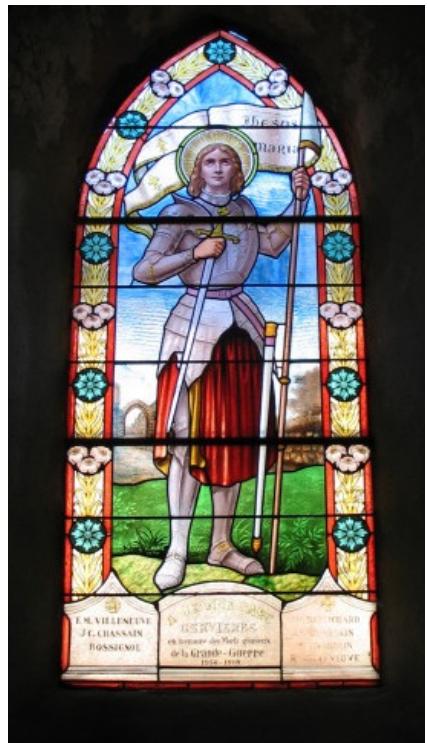
(b)



Etats des corps solides

Les matériaux peuvent se présenter sous:

- Une **forme vitreuse**



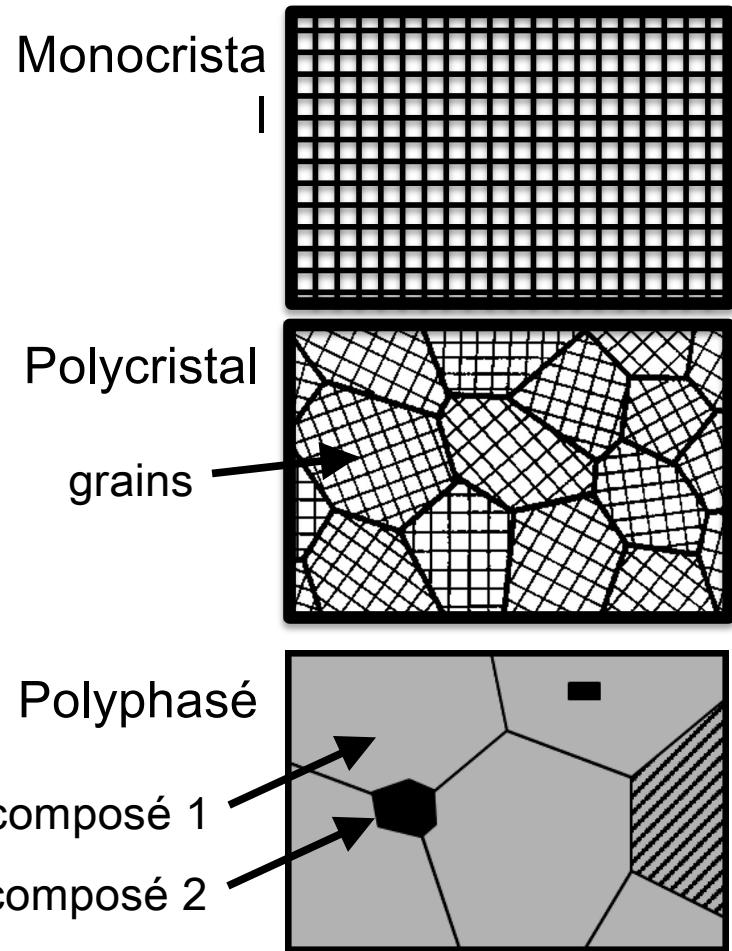
Vitrail et verre
(mélange de silice + autres oxydes)

- Une **forme cristalline**

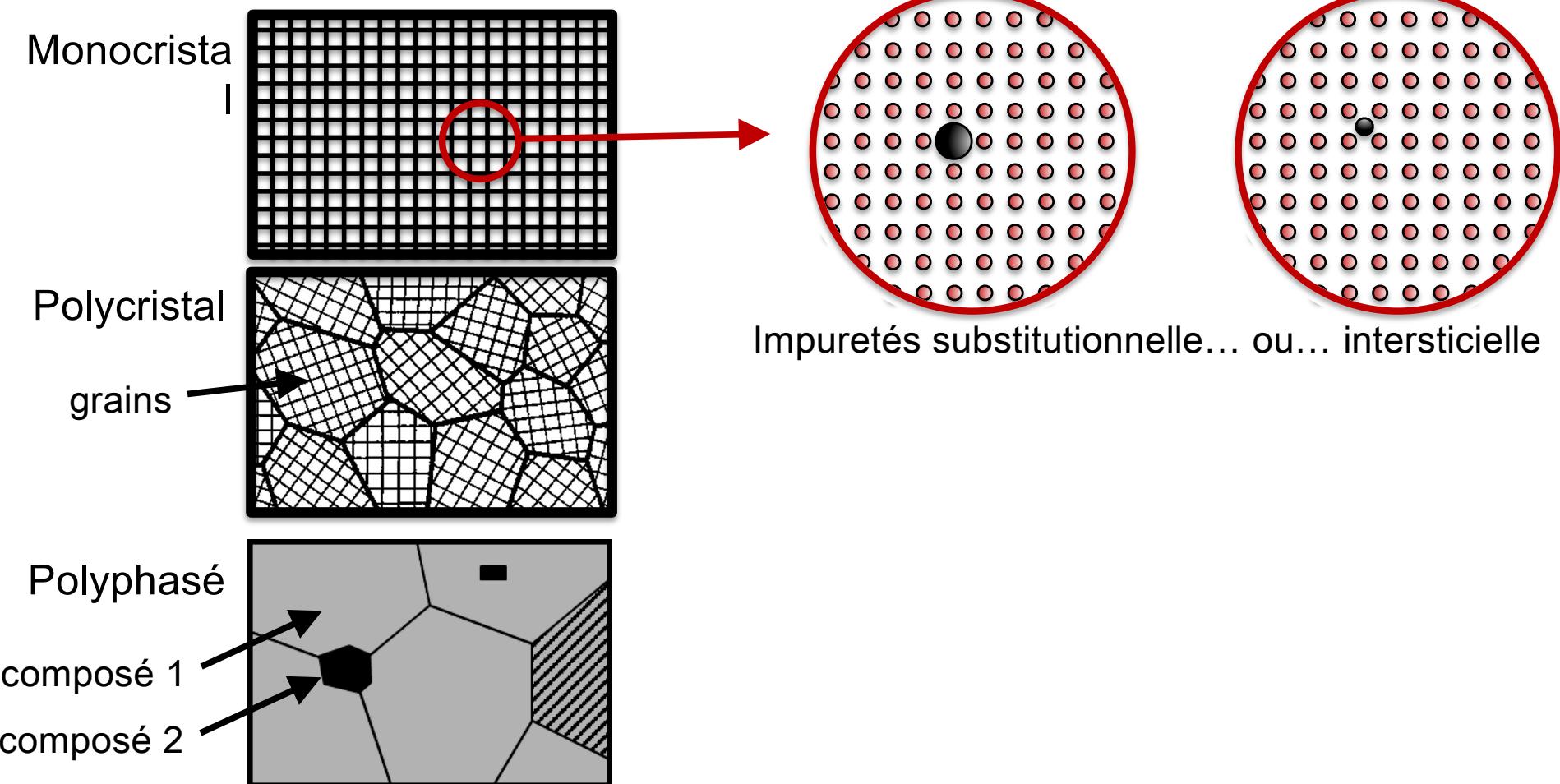


Résonateur en quartz (silice),
quartz et cuillère en inox

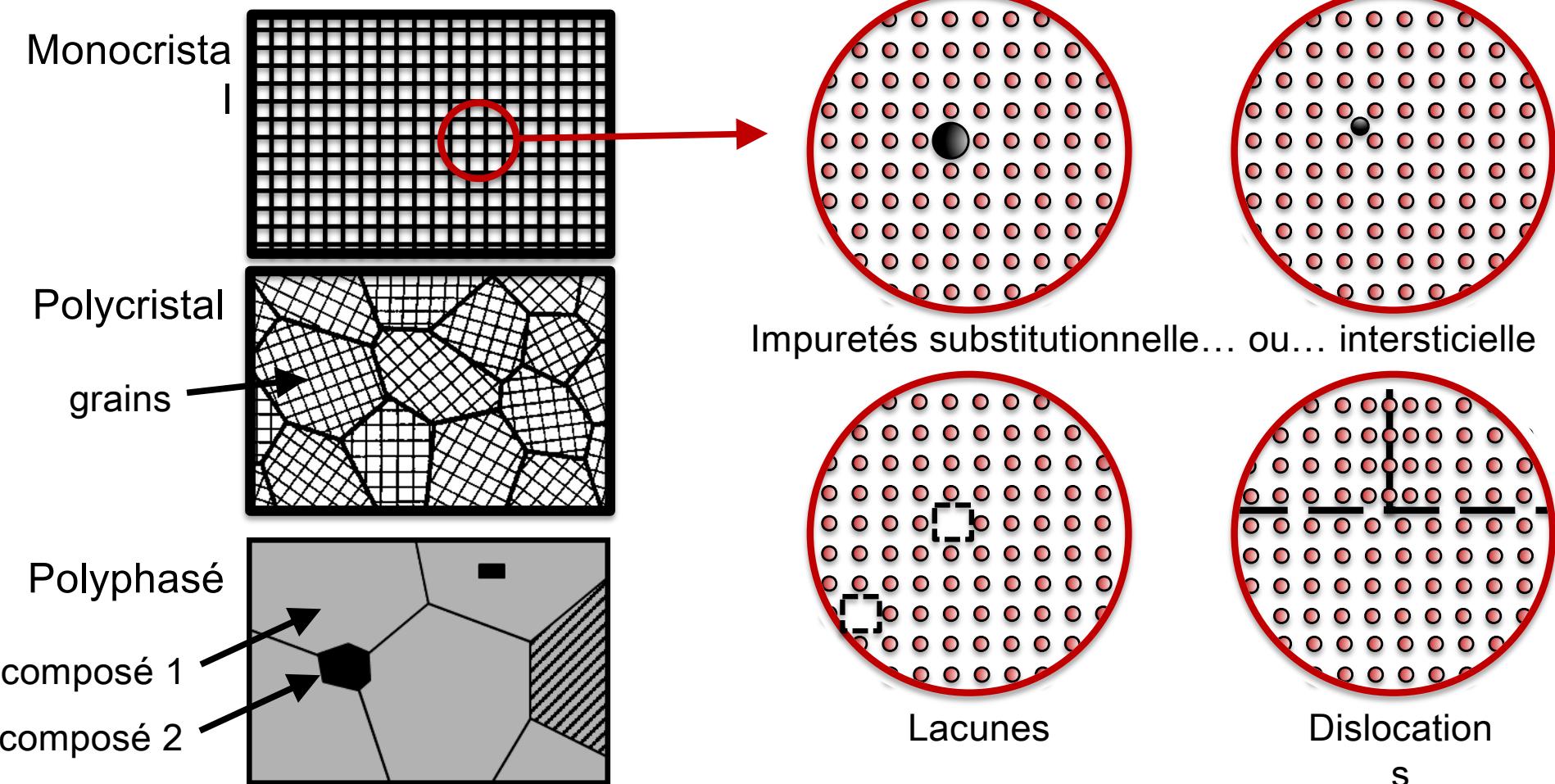
L'état cristallin



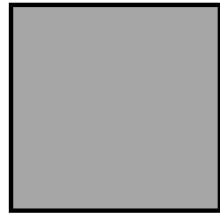
L'état cristallin



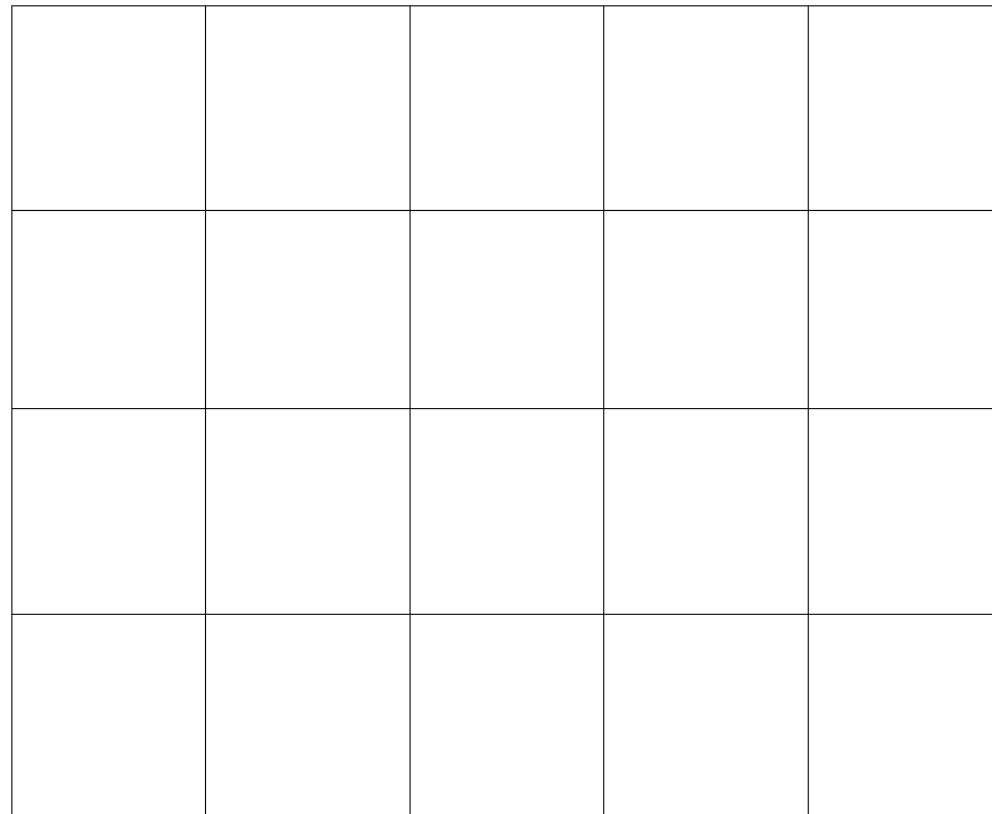
L'état cristallin



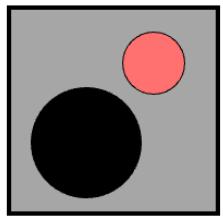
Réseau cristallin et motif



Marquage du mur
compatible avec la
forme de la catelle

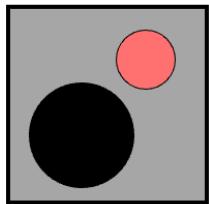


Réseau cristallin

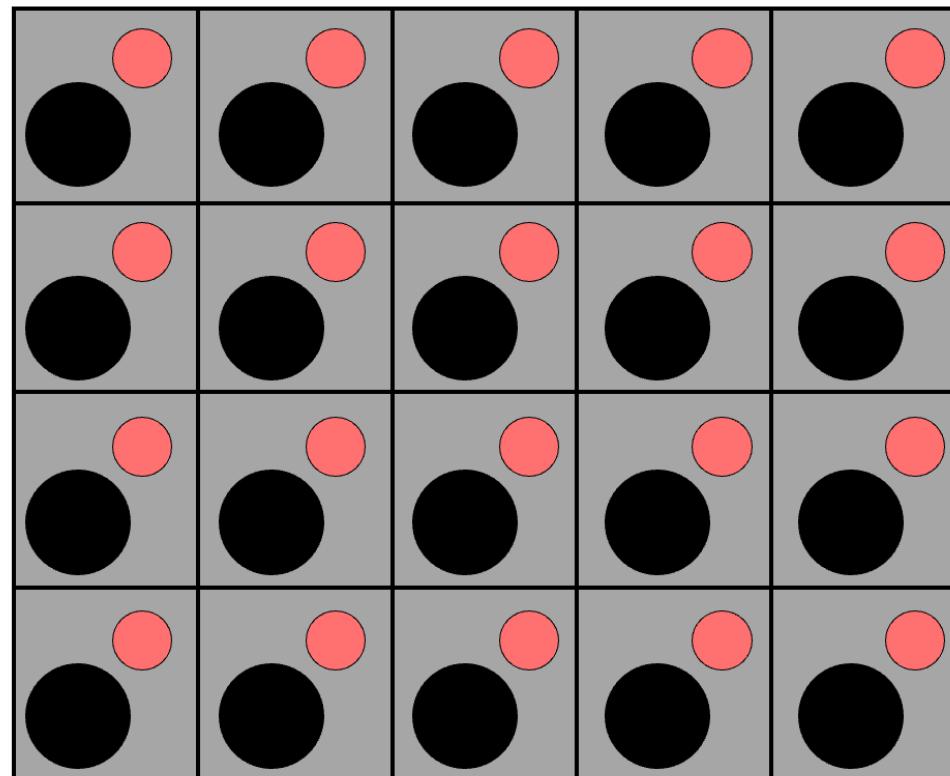


Choix du motif de
la catelle

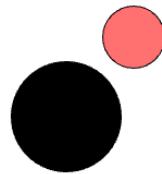
Motif



Pose des catelles



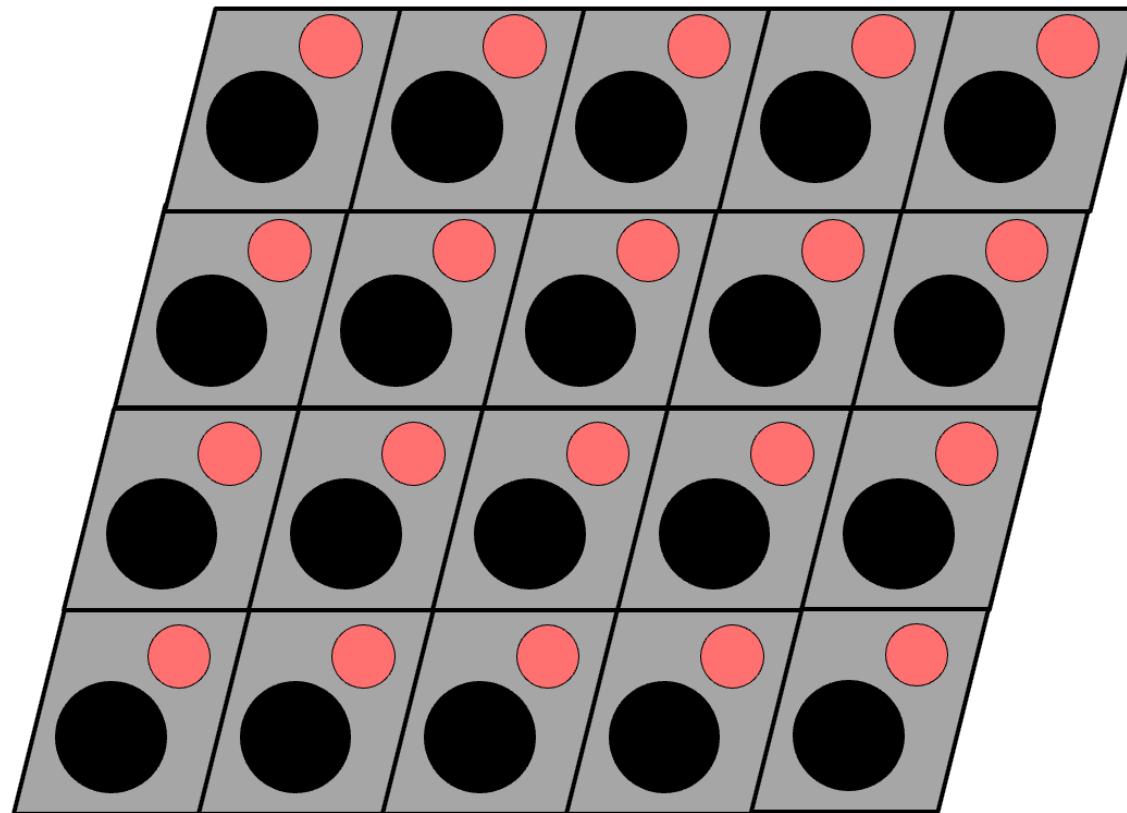
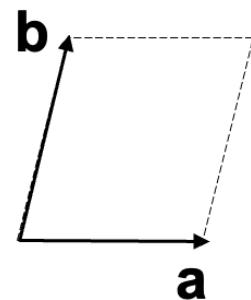
Cristal
=
Réseau
cristallin
+
Motif



Même motif

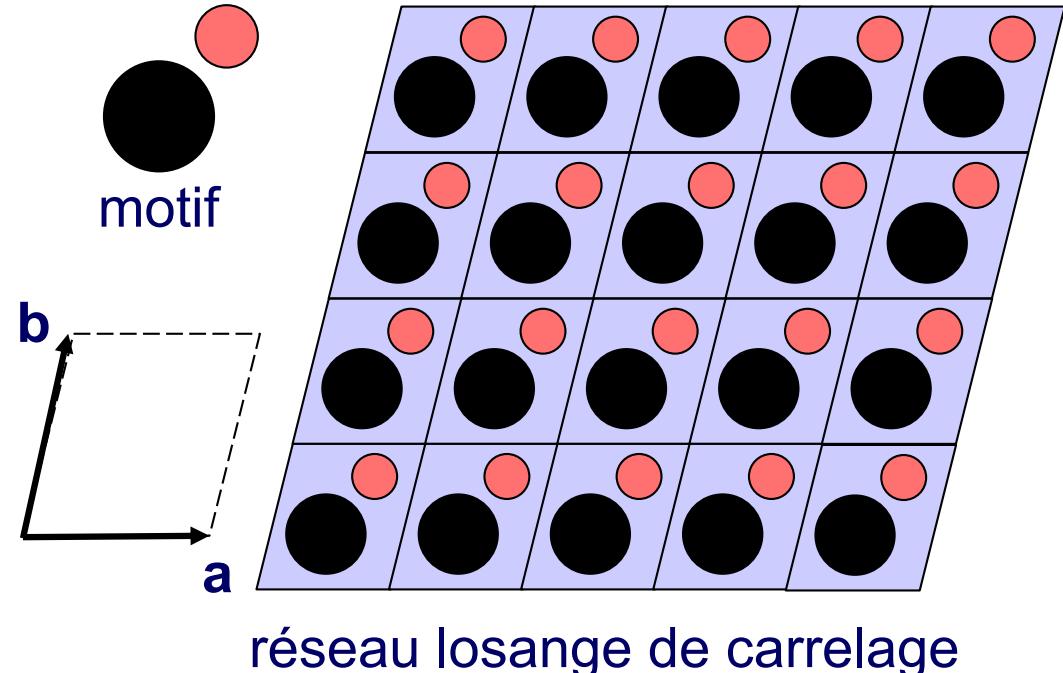
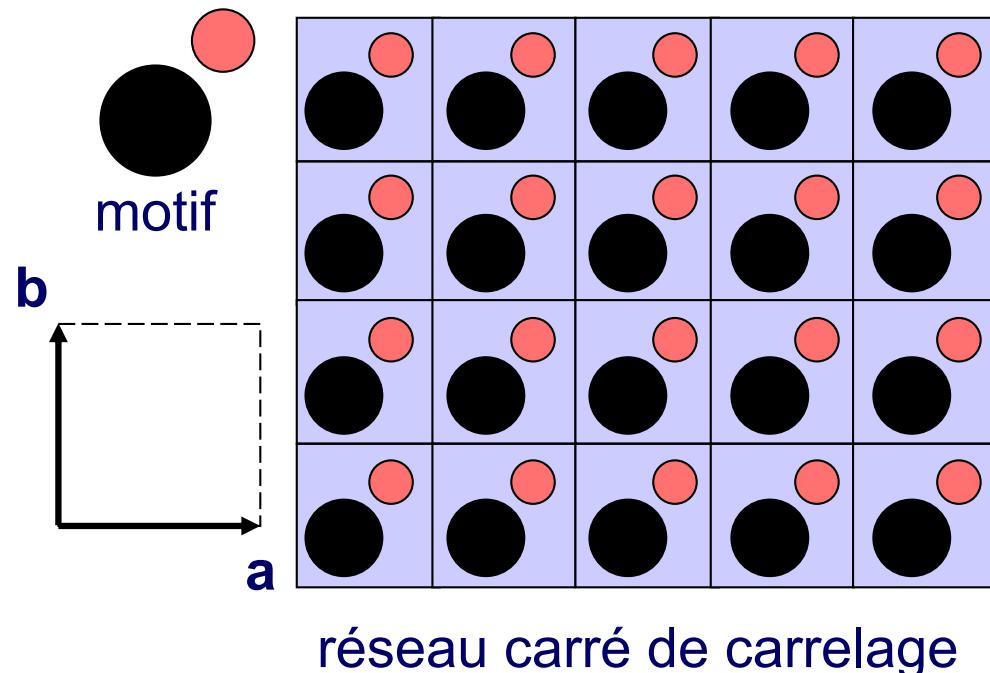
+

Réseau losange



Etat cristallin

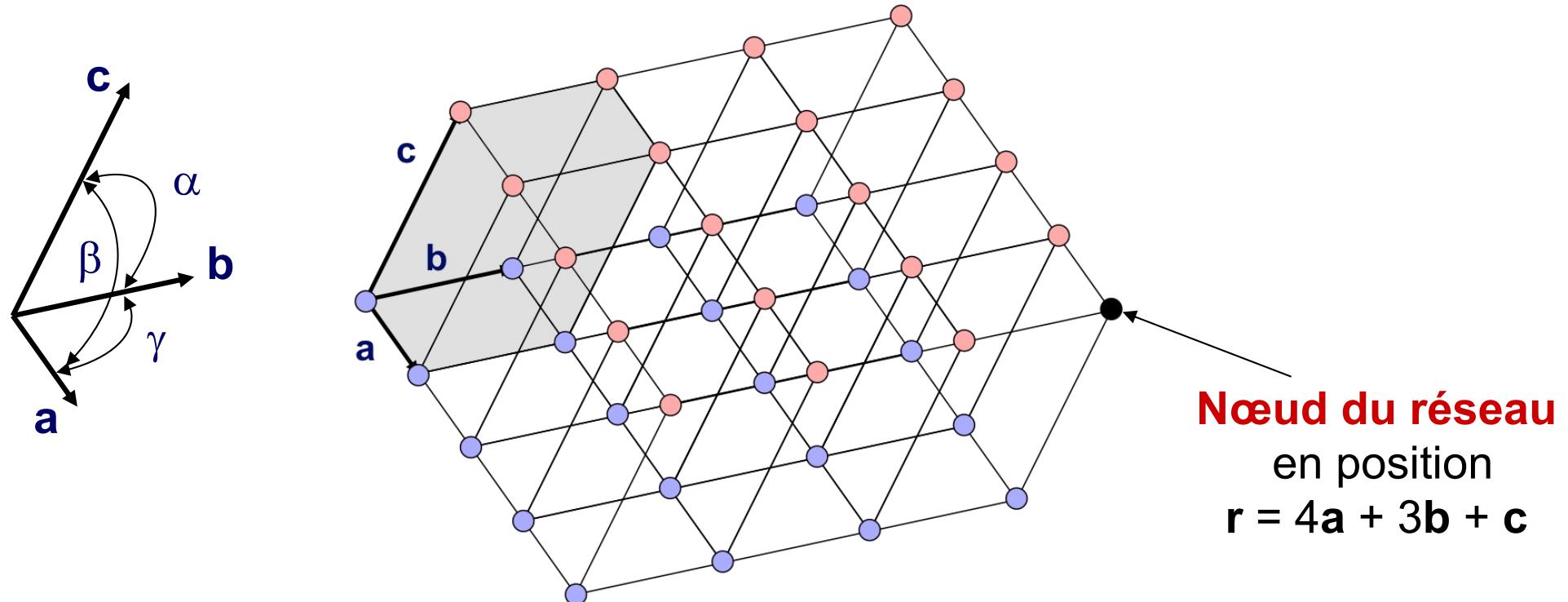
Contrairement à la phase amorphe où les atomes sont désordonnés (à longue distance), le cristal est **ordonné**. Il est décrit par un **motif**, constitué d'atomes, que l'on répète à chaque nœud d'un **réseau cristallin**.



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

Un **réseau cristallin** à 3 dimensions, il faut donc donner 3 vecteurs **a**, **b** et **c** de telle sorte à répéter une **maille** dans l'espace



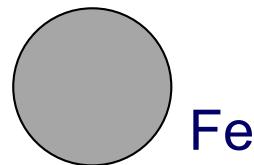
Sur chaque nœud du réseau, le cristal apparaît exactement identique
On dit qu'il y a une invariance par translation le long des trois
vecteurs **a**, **b** et **c**

Etat cristallin

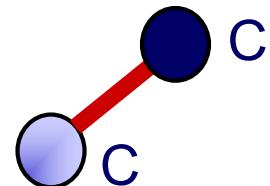
On distingue **7 systèmes cristallins**, reflétant la symétrie du cristal, et **14 réseaux de Bravais** (voir diapositive suivante).

Un cristal = Motif + un réseau de Bravais

Motif: représente la nature du matériau, l'entité chimique à répéter dans l'espace pour former le crystal (atome(s), molécules...)

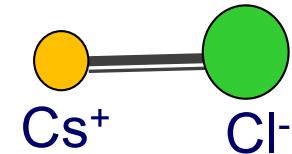


Fe



C

C



Cs⁺

Cl⁻

Réseau de Bravais: construction mathématique d'un ensemble infini de points invariant par translation selon trois axes non colinéaires appelés vecteurs de bases.

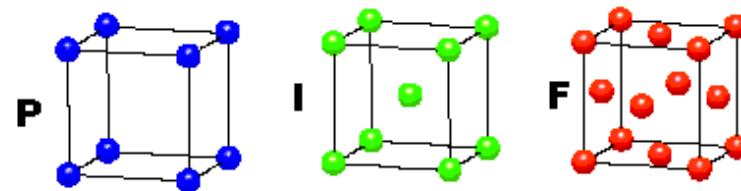
$$B(O, \vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) = \{M/\overrightarrow{OM} = la + m\vec{b} + n\vec{c}, (l, m, n) \in \mathbb{Z}^3\}$$

Etat cristallin

Cubique

$$a = b = c$$

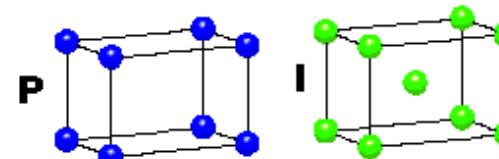
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Tétragonal

$$a = b \neq c$$

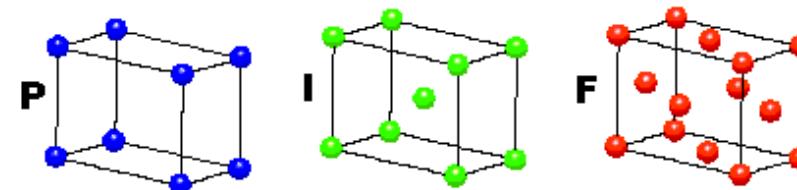
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Orthorhombique

$$a \neq b \neq c$$

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



Hexagonal

$$a = b \neq c$$

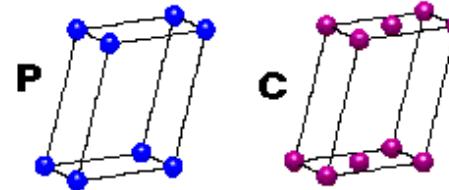
$$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$$



Monoclinique

$$a \neq b \neq c$$

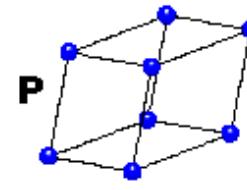
$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$



Triclinique

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma$$



Trigonal ou
rhomboédrique

$$a = b = c$$

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

7 classes / 14 Bravais

P : primitif

I : centré

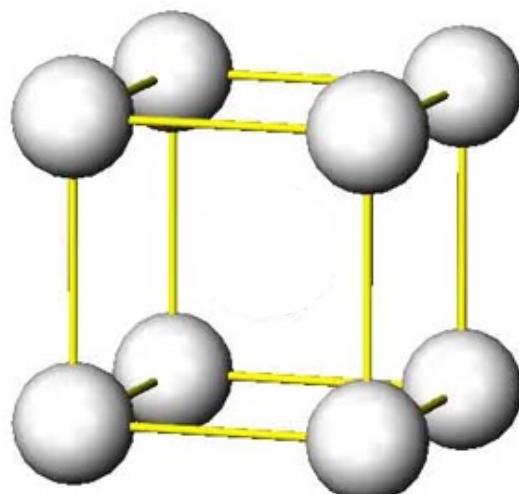
F : faces centrées

C : bases centrées

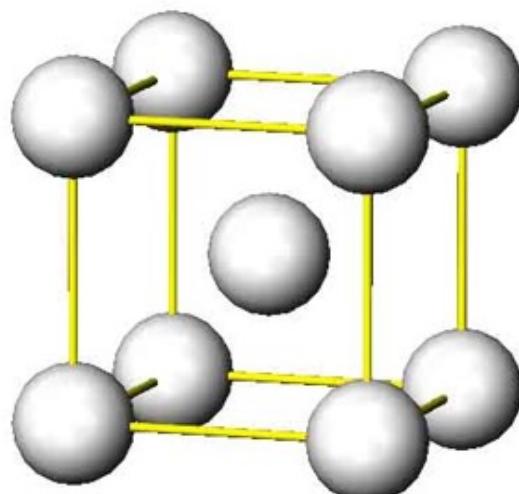
Etat cristallin

On distingue **7 systèmes cristallins**, reflétant la symétrie du cristal, et **14 réseaux de Bravais** (ou réseau cristallin, voir diapositive précédente).

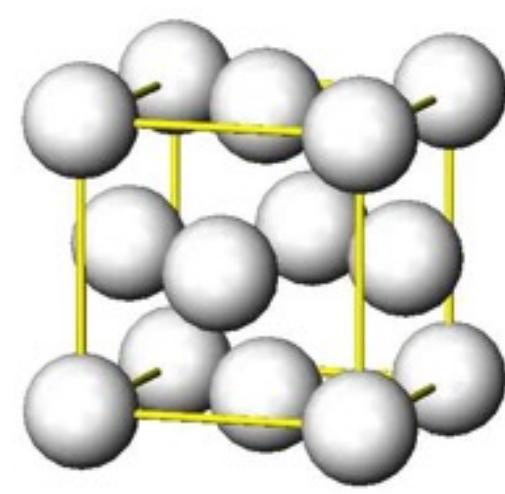
On ne considérera que le système cubique, qui a 3 réseaux de Bravais possibles:



Cubique simple

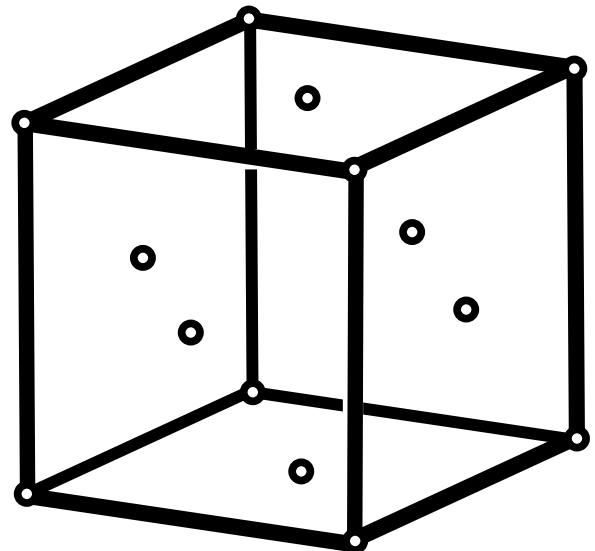


Cubique centré



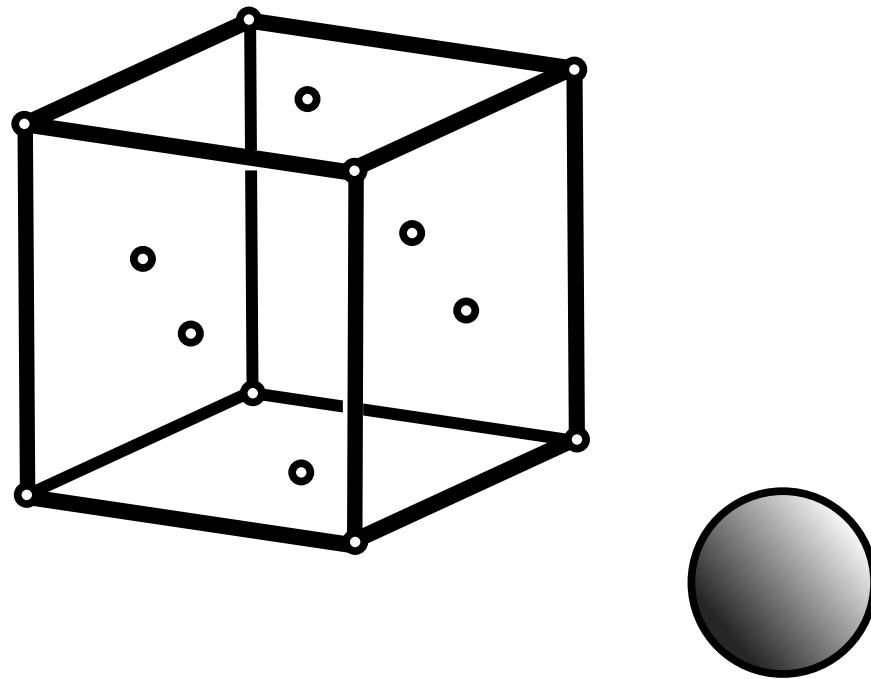
Cubique à faces centrées

Réseau cristallin et motif



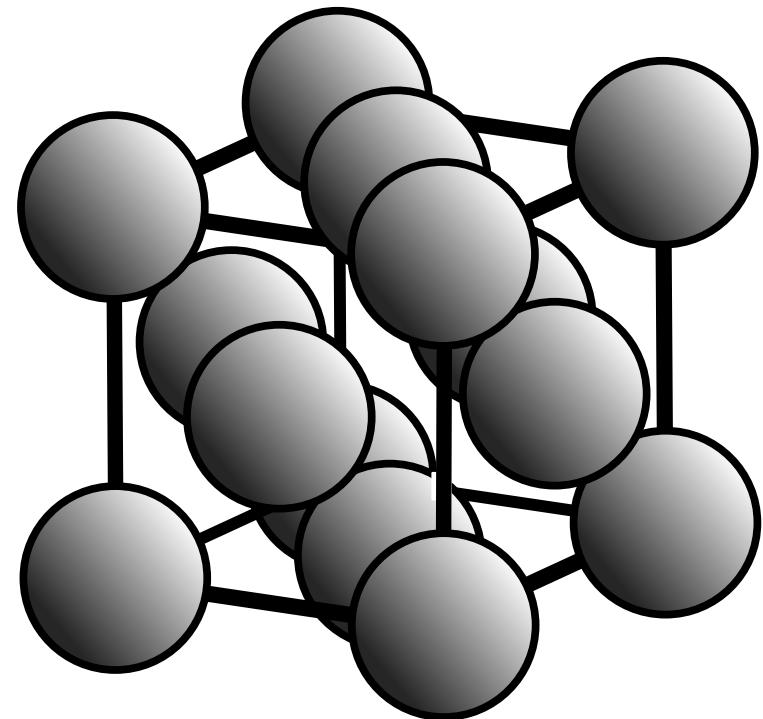
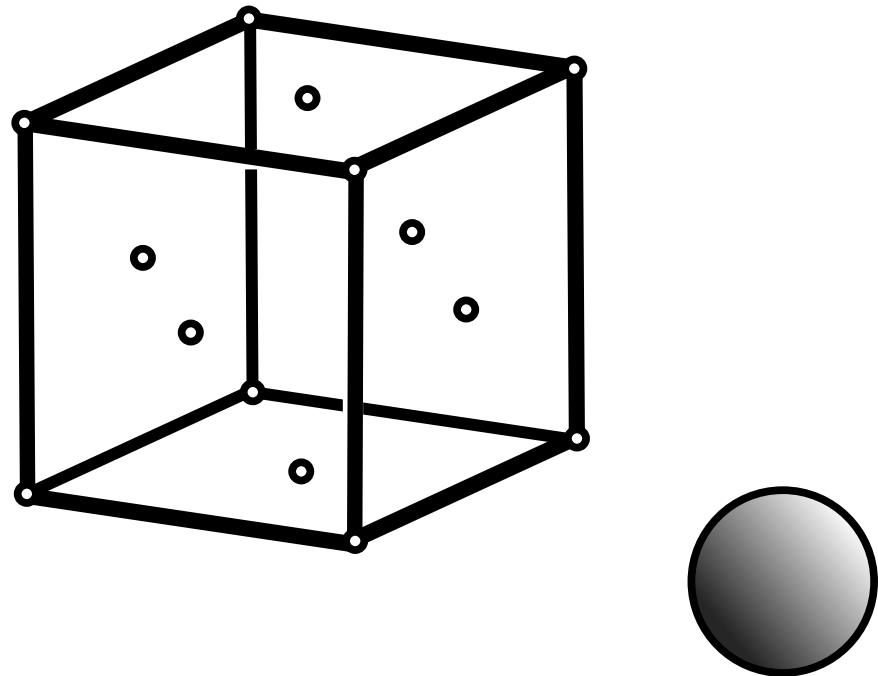
Réseau cfc

Réseau cristallin et motif



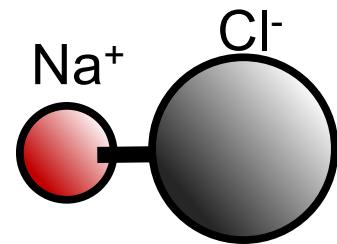
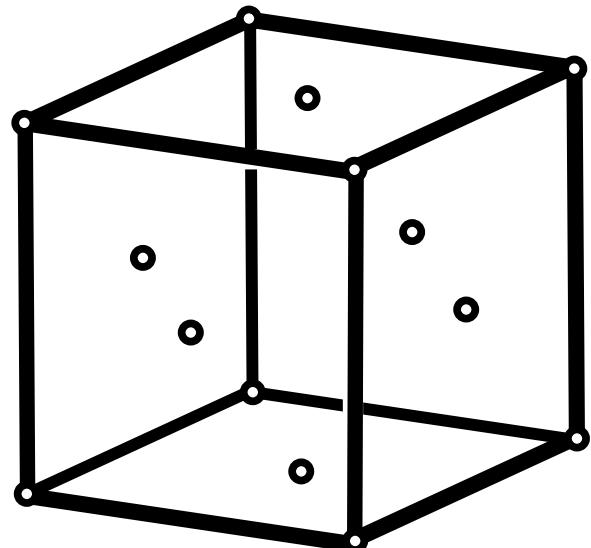
Réseau cfc + motif simple (1 atome Al)

Réseau cristallin et motif



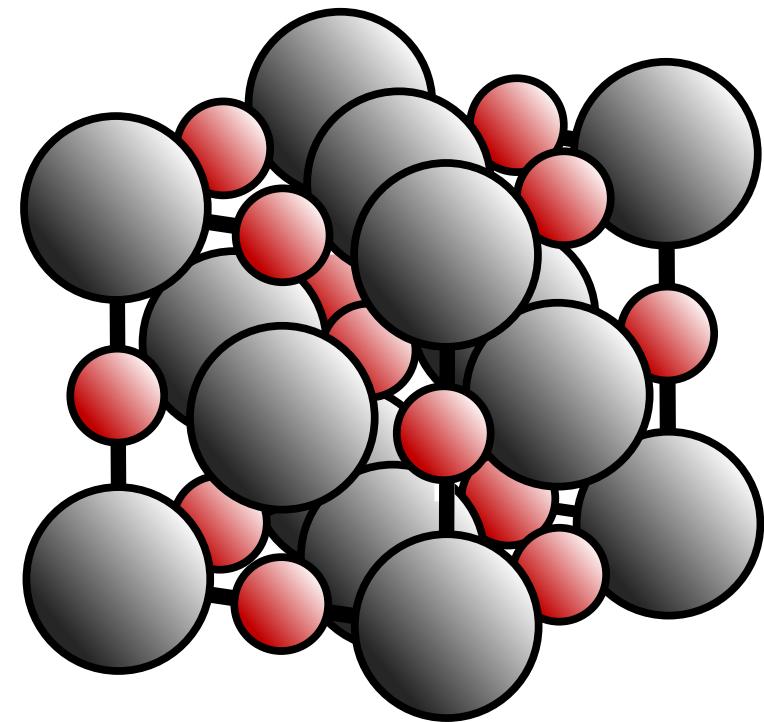
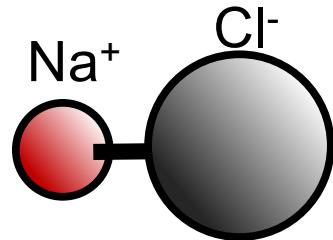
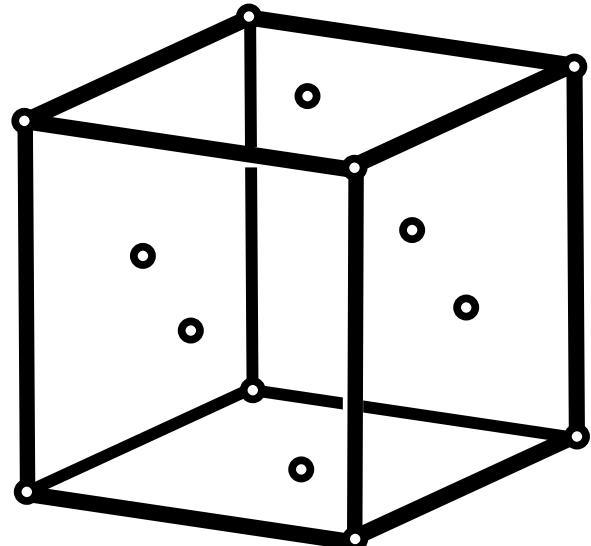
Réseau cfc + motif simple (1 atome Al) = cristal d'aluminium

Réseau cristallin et motif



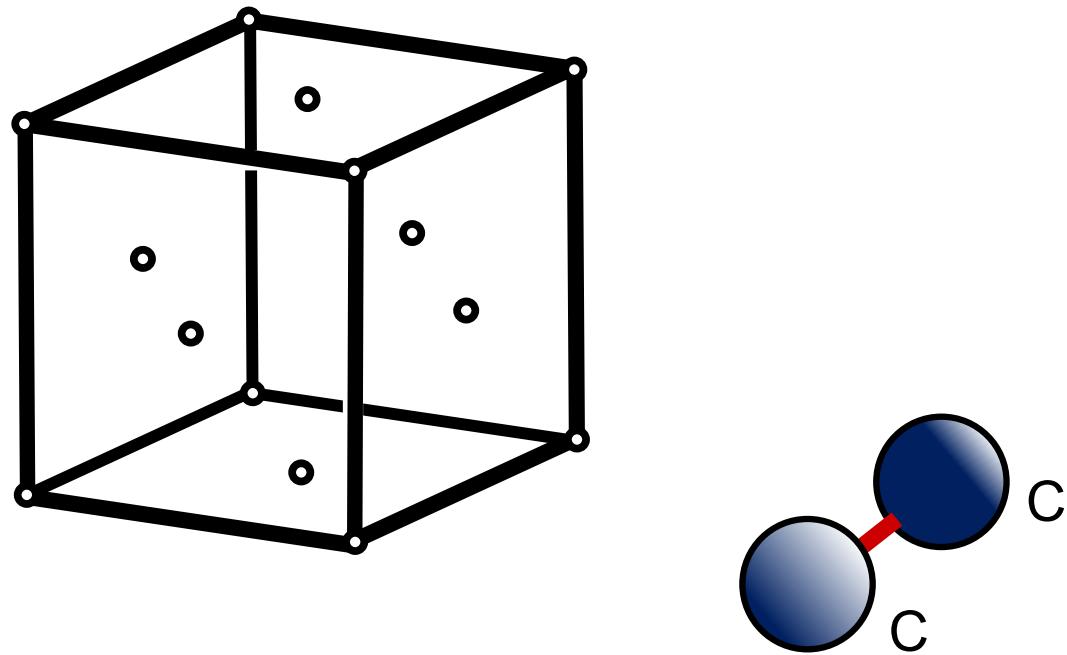
Réseau cfc + motif 1 molécule NaCl

Réseau cristallin et motif



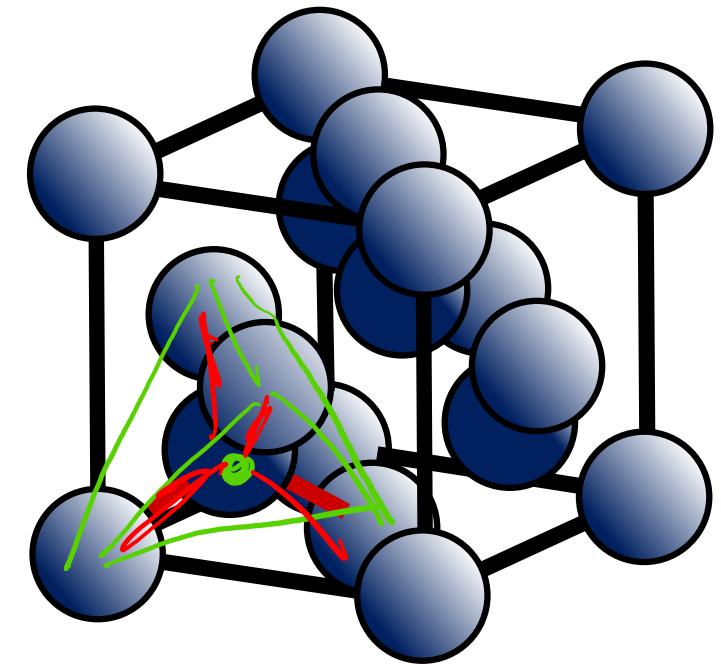
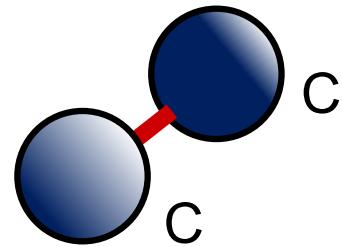
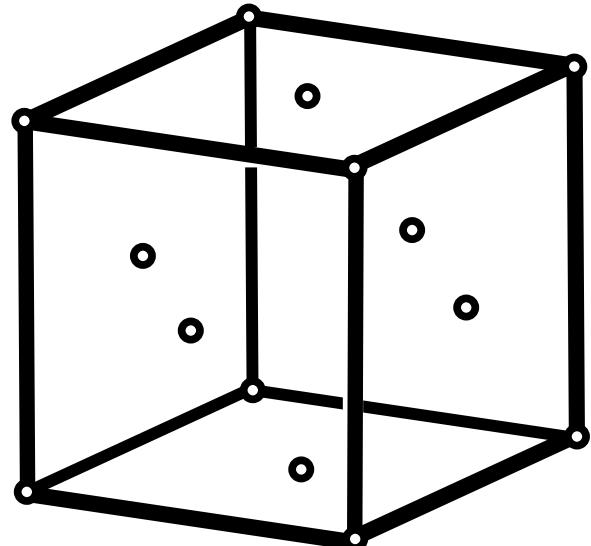
Réseau cfc + motif 1 molécule NaCl = cristal de sel

Réseau cristallin et motif



Réseau cfc + motif 2 atomes de C

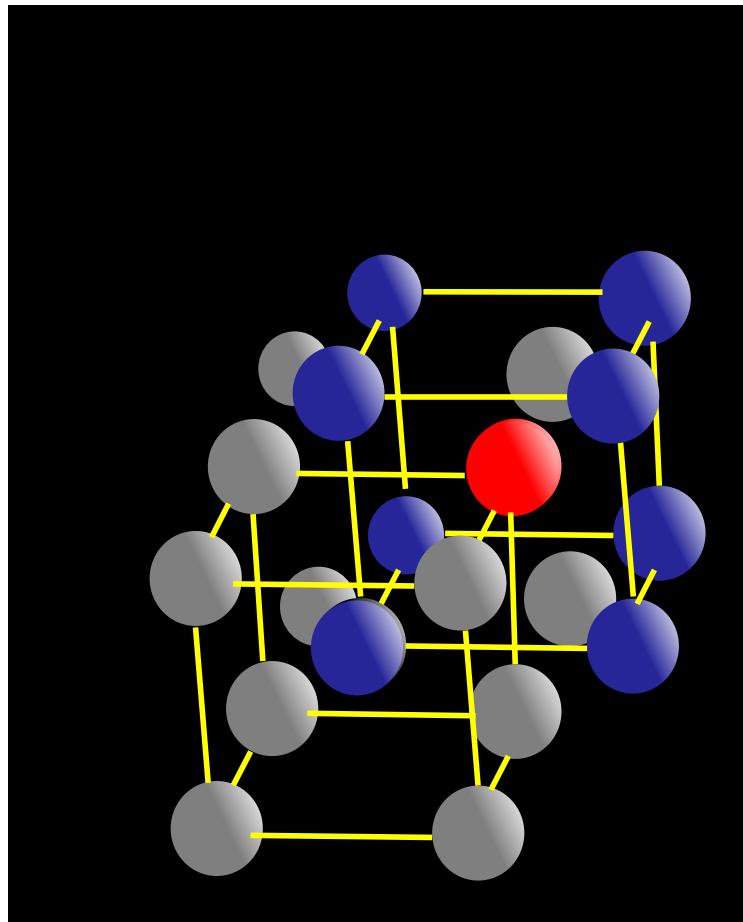
Réseau cristallin et motif



Réseau cfc + motif 2 atomes de C = structure du diamant

Etat cristallin

Chaque point d'un réseau de Bravais a la même configuration autour de lui. Exemple pour la structure cubique centré:

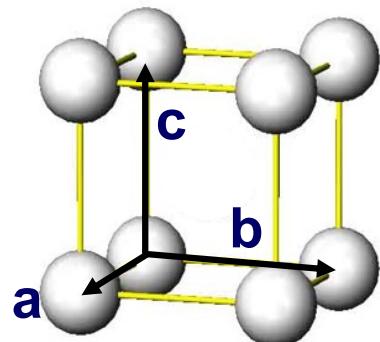


Etat cristallin

Un cristal = Motif + un réseau de Bravais (ou cristallin)

On représente les réseaux cubiques par la maille dite conventionnelle, qui représente la plus grande symétrie du système.

Les structures cubiques (simple, centré, faces centrées) appartiennent au même système cristallin, mais ont des réseaux de Bravais différents !

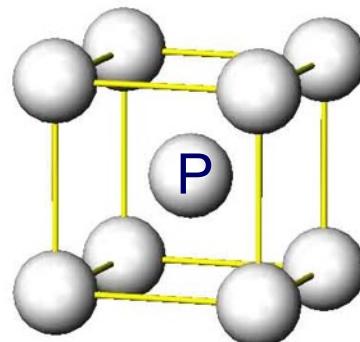


Cubique simple

Réseau de Bravais:

$$(a, b, c)$$

Dans le réseau (a, b, c) , le point P a pour coordonnées $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$



Cubique centré

Réseau de Bravais:

$$(a', b', c')$$

$$a' = \frac{1}{2}(-a + b + c)$$

$$b' = \frac{1}{2}(a - b + c)$$

$$c' = \frac{1}{2}(a + b - c)$$

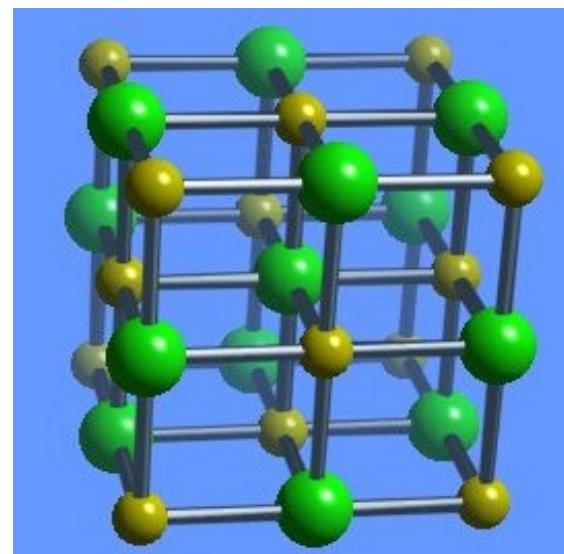
Etat cristallin

3 exemples de même réseaux cristallins mais de motifs différents

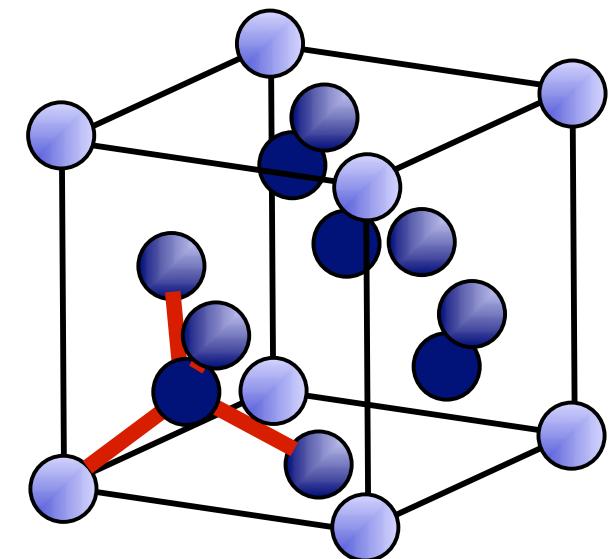
Réseau:



Aluminium



NaCl

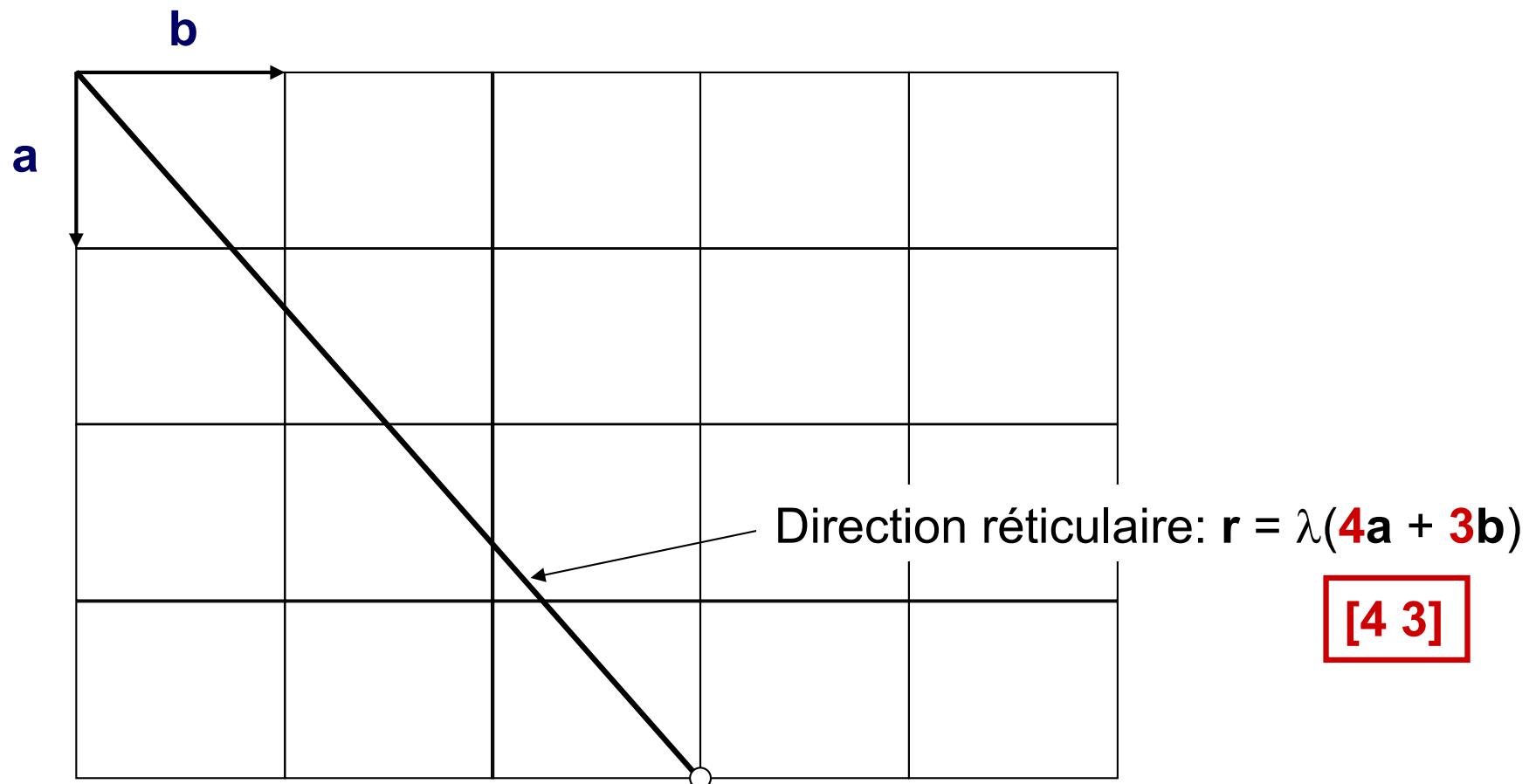


Diamant

Motifs:

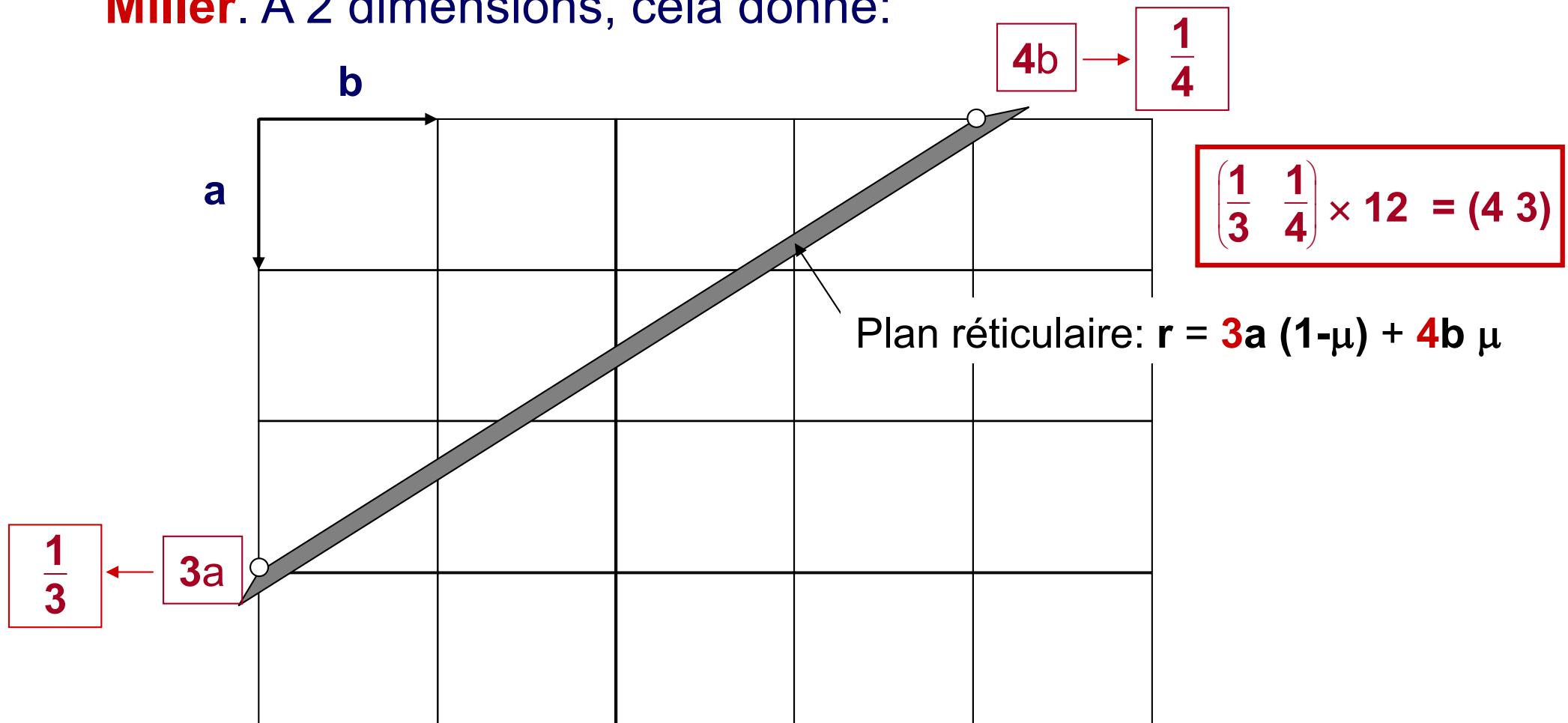
Etat cristallin

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:



Etat cristallin

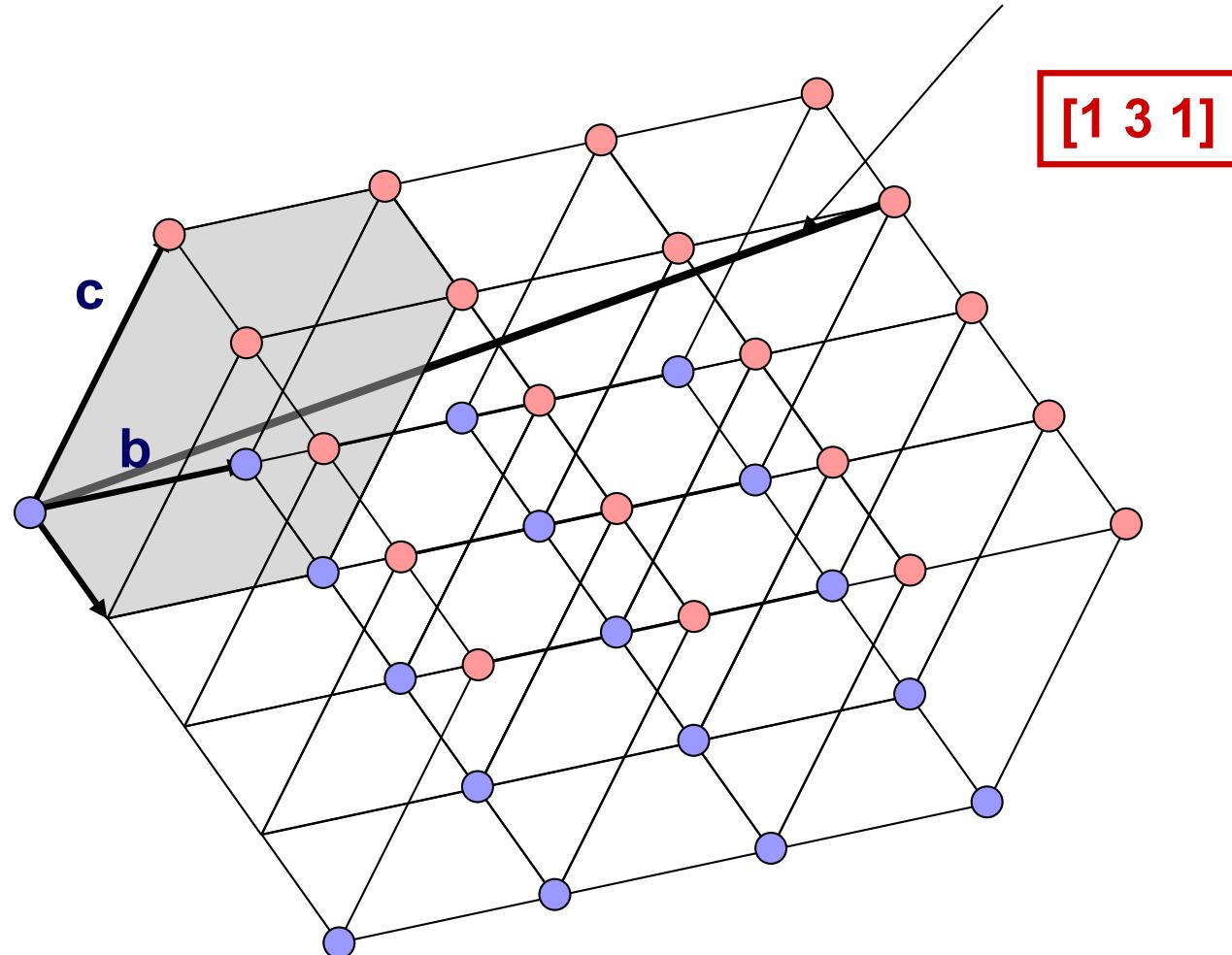
Pour désigner une **direction réticulaire** et un **plan réticulaire** passant par des nœuds du réseau, on utilise les **indices de Miller**. A 2 dimensions, cela donne:



Etat cristallin

A 3 dimensions, on obtient:

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



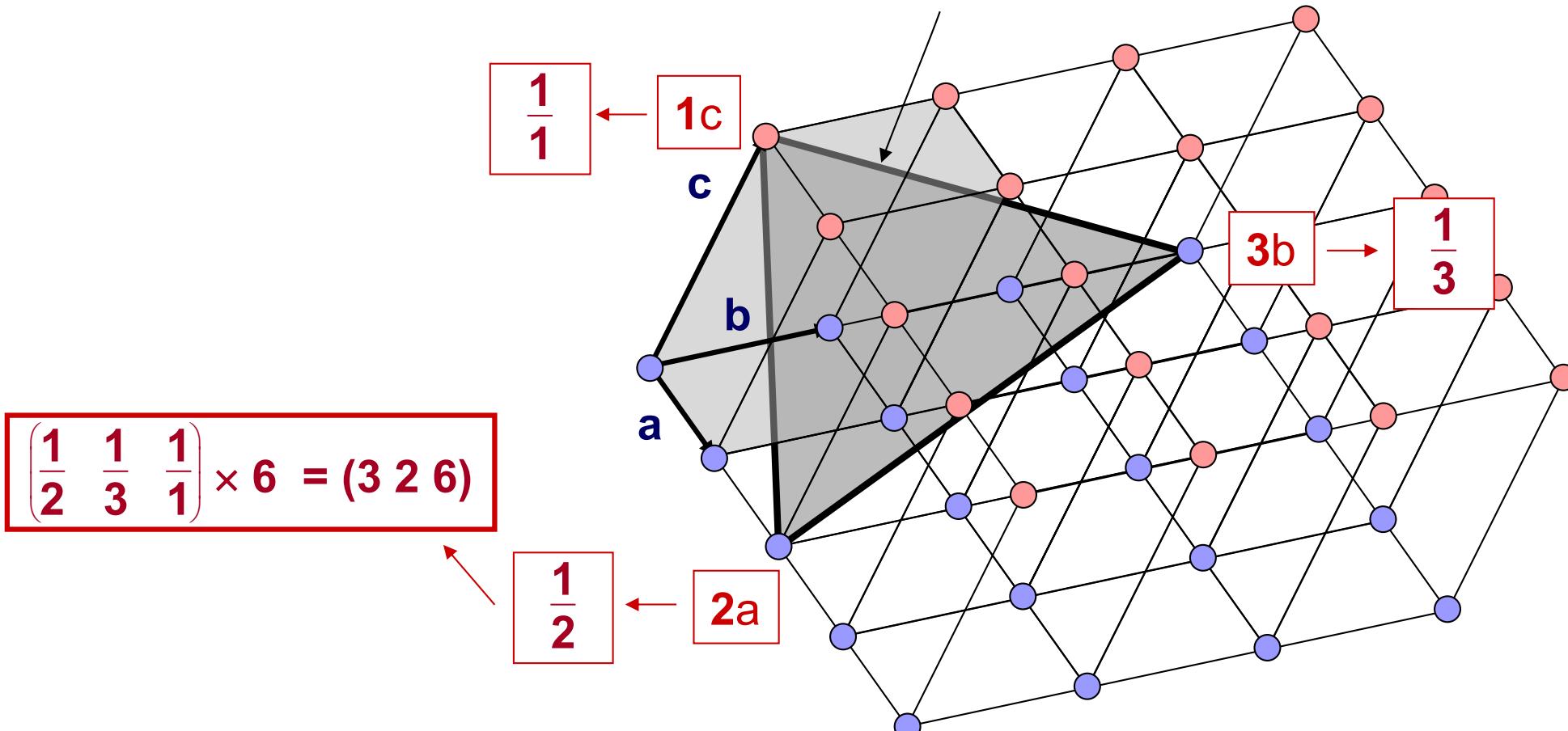
Pour les systèmes cubiques, une droite $[hkl]$ est perpendiculaire à un plan (hkl) .
Attention: ce n'est pas valable pour les autres systèmes.

Etat cristallin

A 3 dimensions, on obtient:

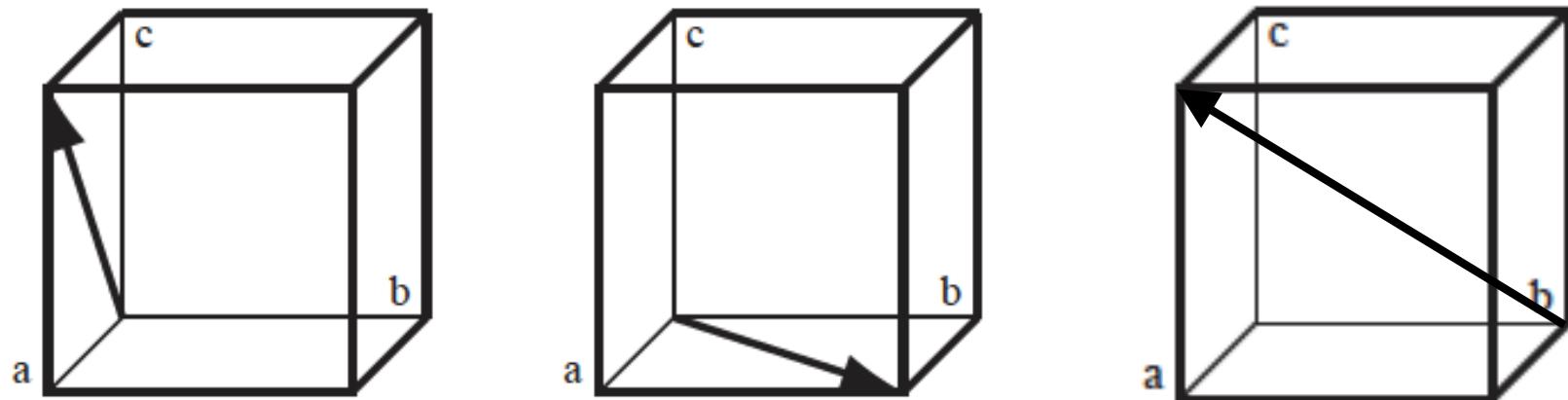
Plan réticulaire:

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



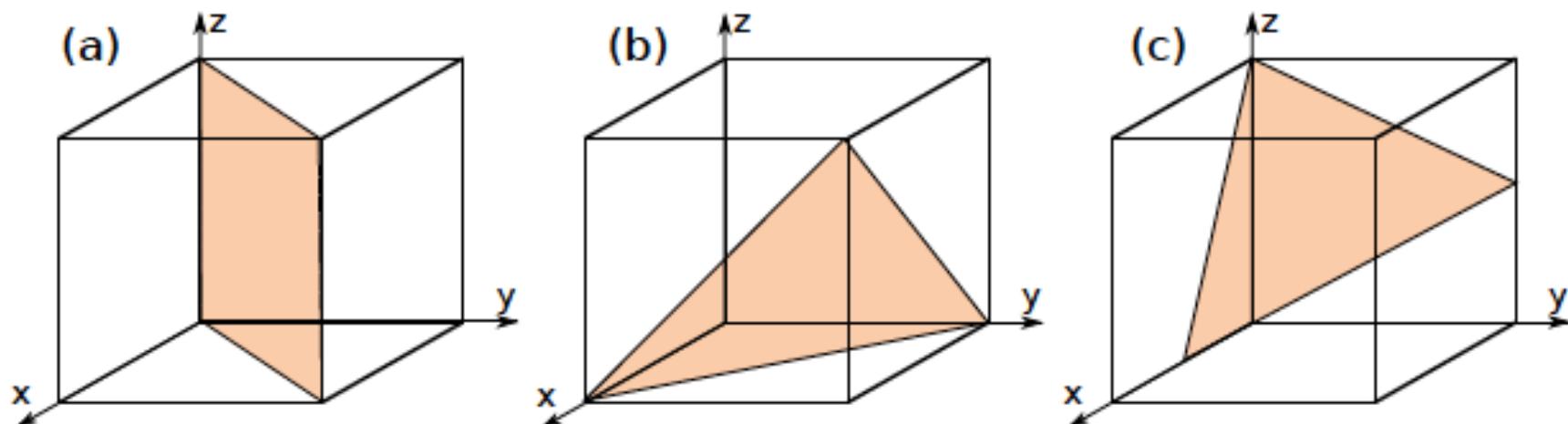
Pour les systèmes cubiques, une droite $[hkl]$ est perpendiculaire à un plan (hkl) .
Attention: ce n'est pas valable pour les autres systèmes.

Indices de Miller: exemples



Indices de Miller: exemples

- Si le plan passe par l'origine, le translater le long d'une direction réticulaire d'une longueur un paramètre de maille (ce qui revient à translater l'origine, sans changer les axes !);
- Trouver les coefficients (α, β, γ) tels que le plan intercepte les axes (x, y, z) en $(\alpha a, \beta a, \gamma a)$ (a étant l'arrête du cube);
- Prendre l'inverse de ces coefficients et les multiplier par leur plus petit commun multiple (PPCM)
- Les coefficients $h = \text{PPCM}(\alpha, \beta, \gamma) / \alpha$, $\text{PPCM}(\alpha, \beta, \gamma) / \beta$, $\text{PPCM}(\alpha, \beta, \gamma) / \gamma$ sont les indices de Miller du plan. Ce sont des nombres premiers entre eux.



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;

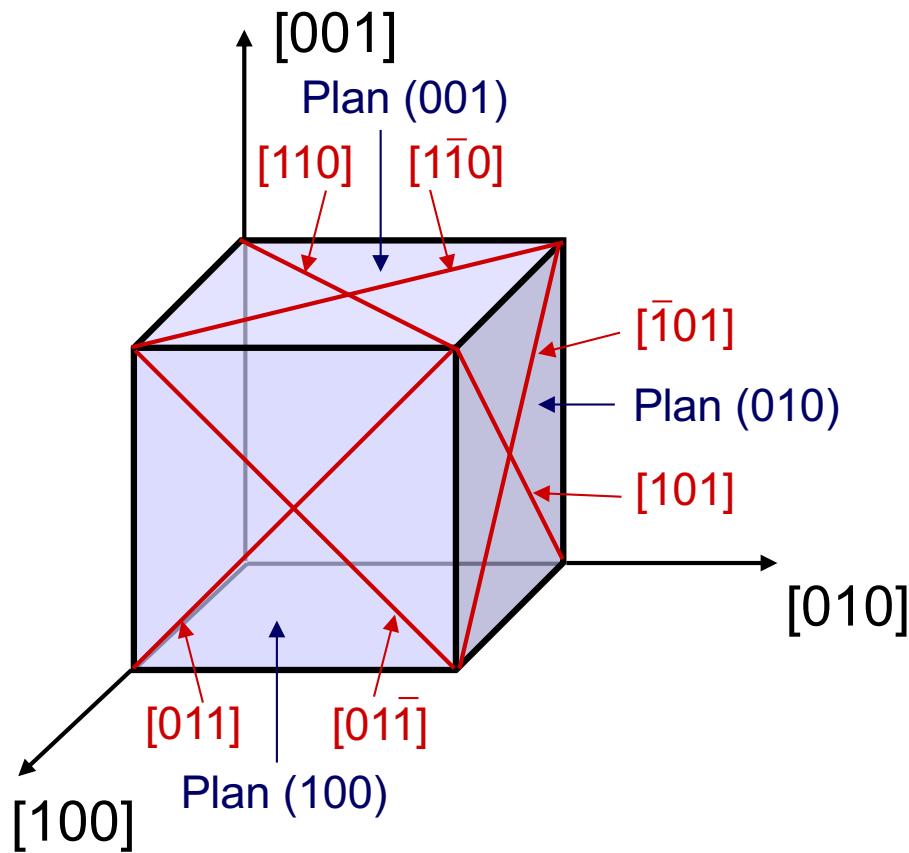
Il se définit aussi par un point et une direction perpendiculaire.

- 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 $[hkl]$**

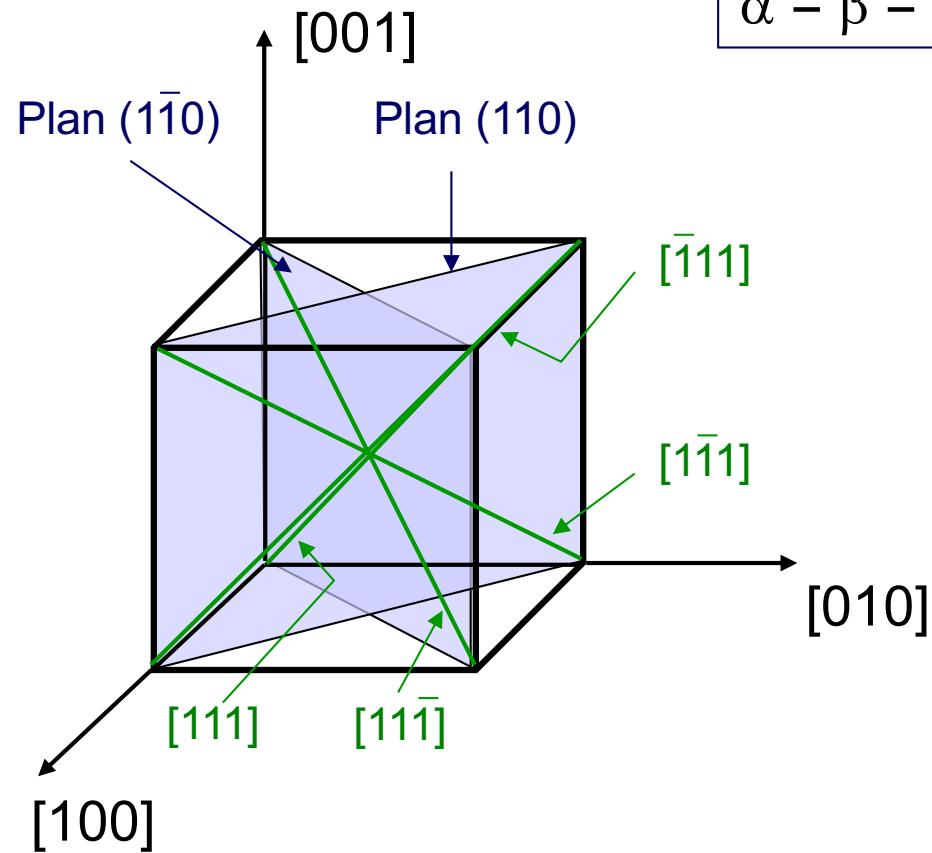
Etat cristallin

Une 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, $[h k \ell]$ perpendiculaire à $(h k \ell)$

Etat cristallin

2 structures cristallines très fréquentes: **hexagonale**

On introduit un 4^{ème} vecteur de base (dépendant), **d**, de telle sorte que:

$$a + b + d = 0$$

Indice de Miller-Bravais pour une direction **[u v j w]** ou un **plan** **(h k l ℓ)** de telle sorte que:

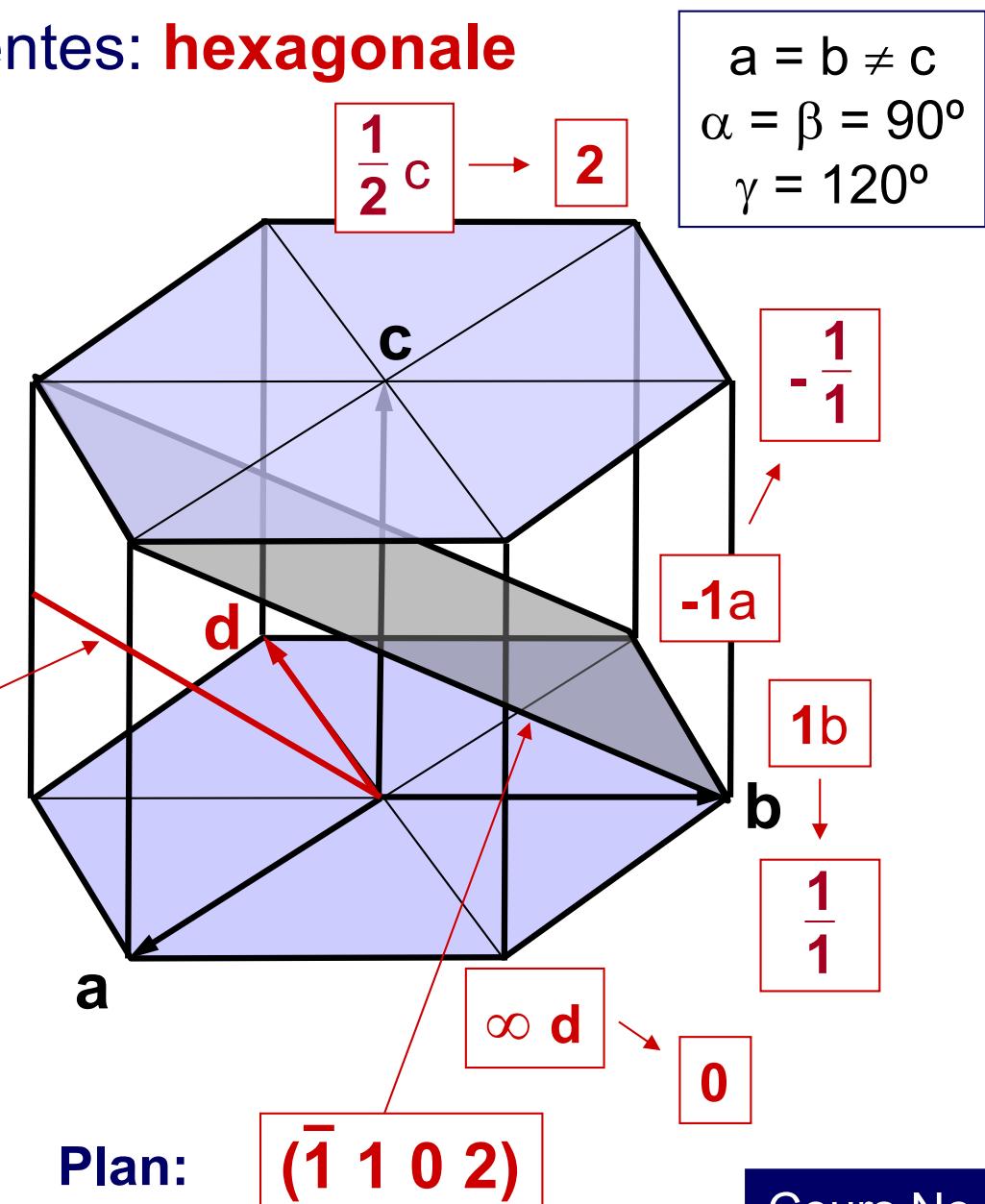
$$u + v + j = 0 \quad \text{et} \quad h + k + l = 0$$

Direction: **0a -1b + 1/2c = 0**

$$[0 \bar{2} 1]$$

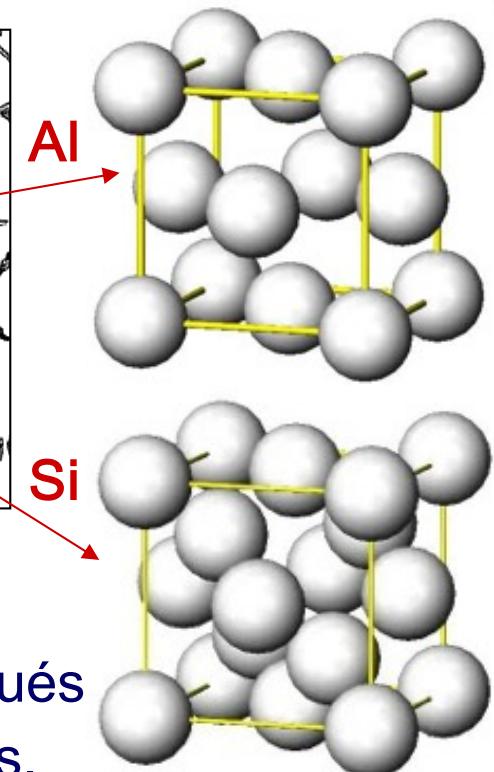
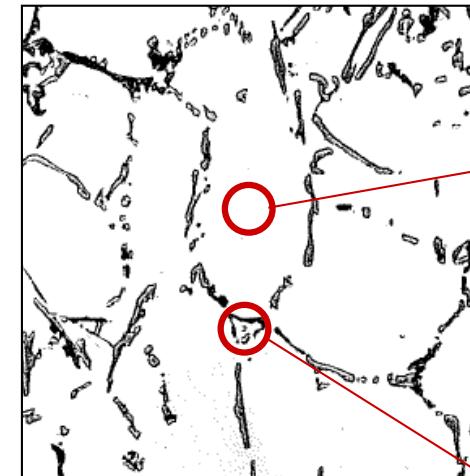
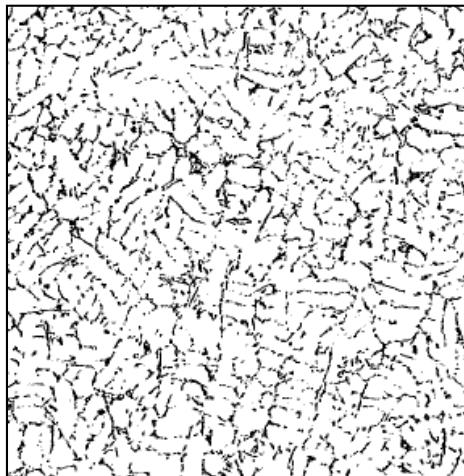
?

$$[2 \bar{4} 2 3]$$



Structure des alliages métalliques

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

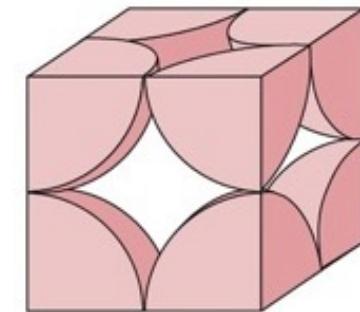
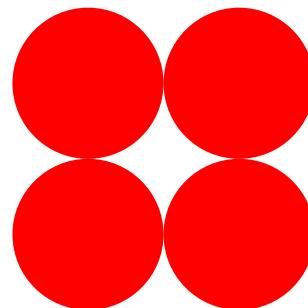
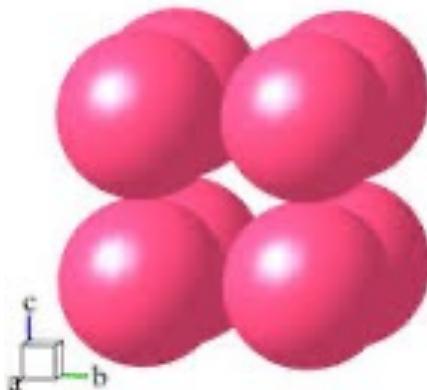


Alliage de type Al – Si utilisé pour l'injection d'une jante de voiture

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**.

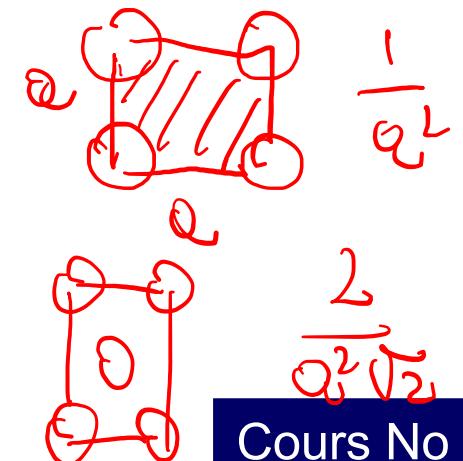
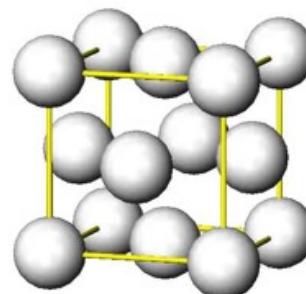
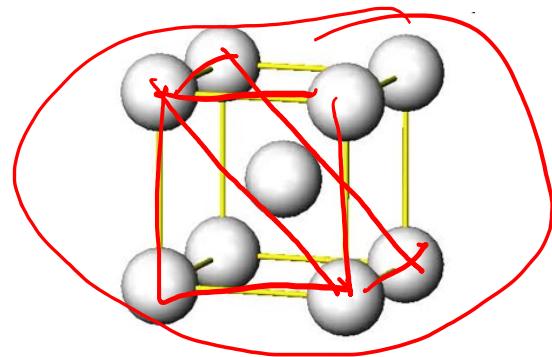
Structure des alliages métalliques

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



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 ?



Structure des alliages métalliques

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

-La masse volumique du matériau:

$$\rho = \frac{N_{\text{atomes par mailles}} \times m_{\text{atome}}}{V_{\text{maille}}}$$

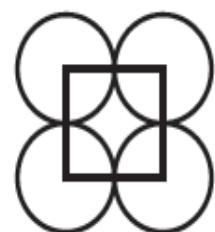
-La compacité:

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

(ou le volume vide entre les atomes)

-Directions et plans de compacité ?

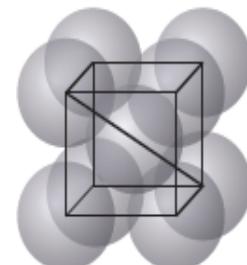
Cubique simple



Cubique faces centrées

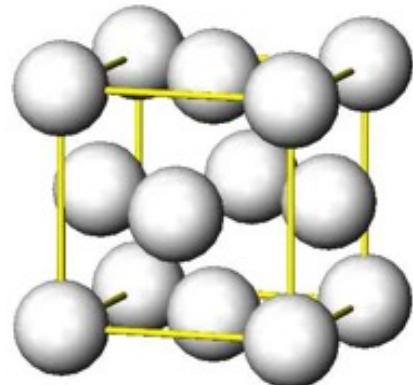


Cubique centré



Structure des alliages métalliques

Réseau cubique à faces centrées (cfc)



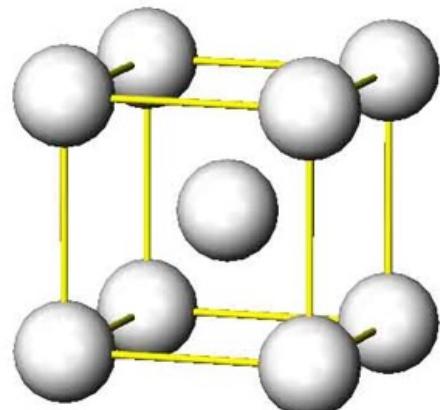
Al – Cu – Ni – Ag – Au – Fe ...

Volume laissé entre atomes : **26%**

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

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%**



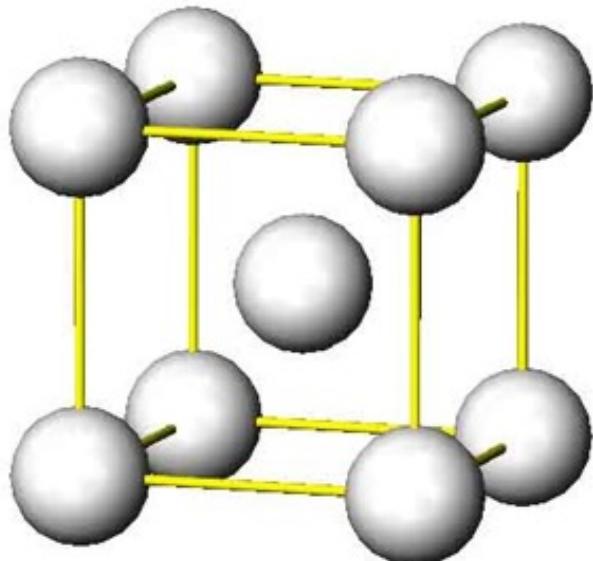
– Ti – Mo – V – W – Ta ...

Structure des alliages métalliques

Réseau cubique à faces centrées (cfc)

- Nombre de **coordination** d'un atome (nbre de voisins) : **12**
- Volume laissé entre les atomes (sphères denses) : **26%**

Réseau cubique centré (cc)



Cr – Fe – Mo – V – W – Ta ...

Coordination : **8**
Volume laissé entre atomes : **32%**

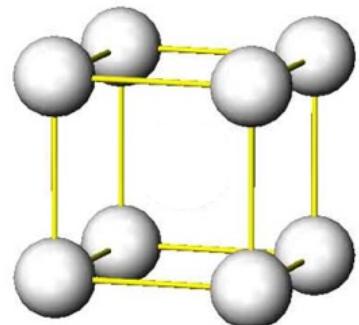
Certains métaux comme le fer ont plusieurs phases à différentes températures:
polymorphisme

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

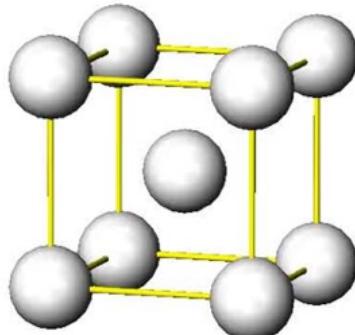
Structure des alliages métalliques

Deux nouvelles notions importantes:

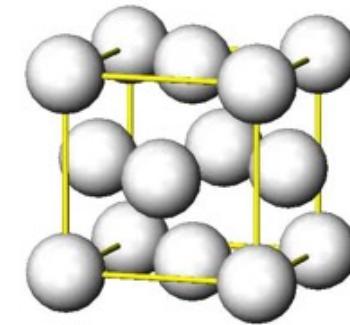
-Le nombre de coordination: le nombre de plus proches voisins



6

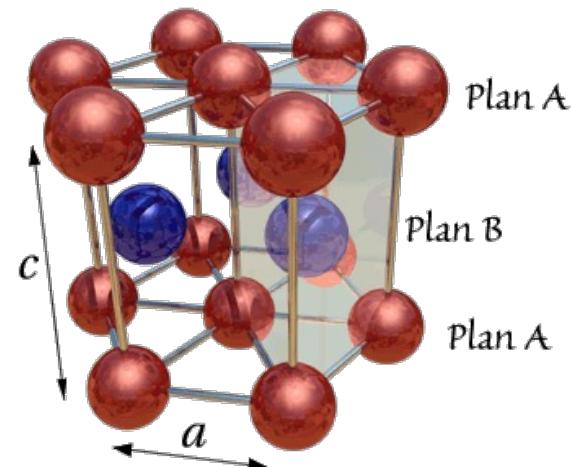


8



12

-Les plans d'empilement compact



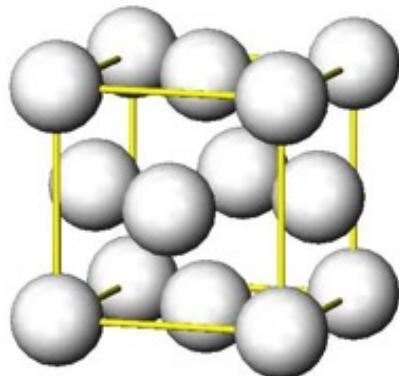
6

Structure Hexagonale compacte:

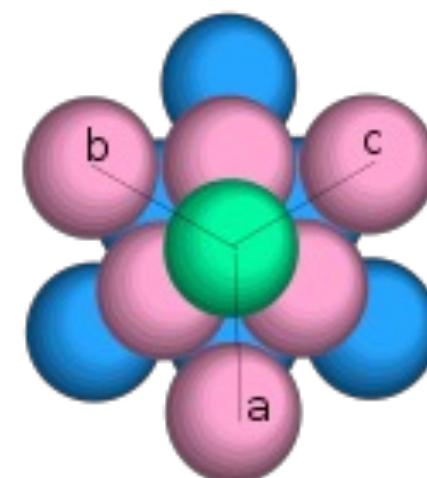
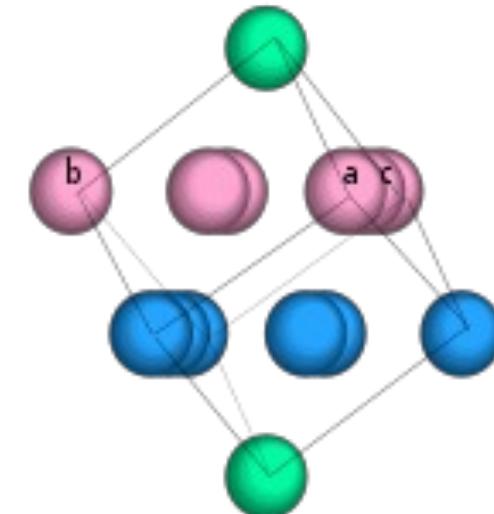
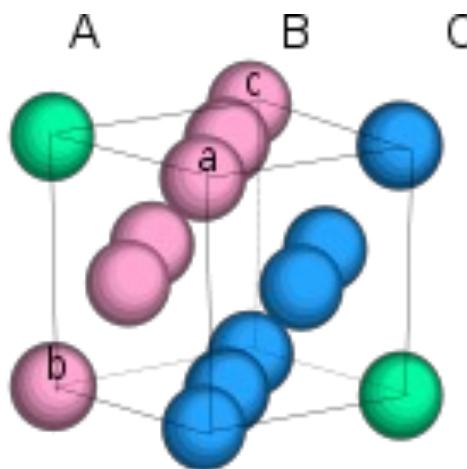
-Coordination: 12

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

Cubique faces centrées



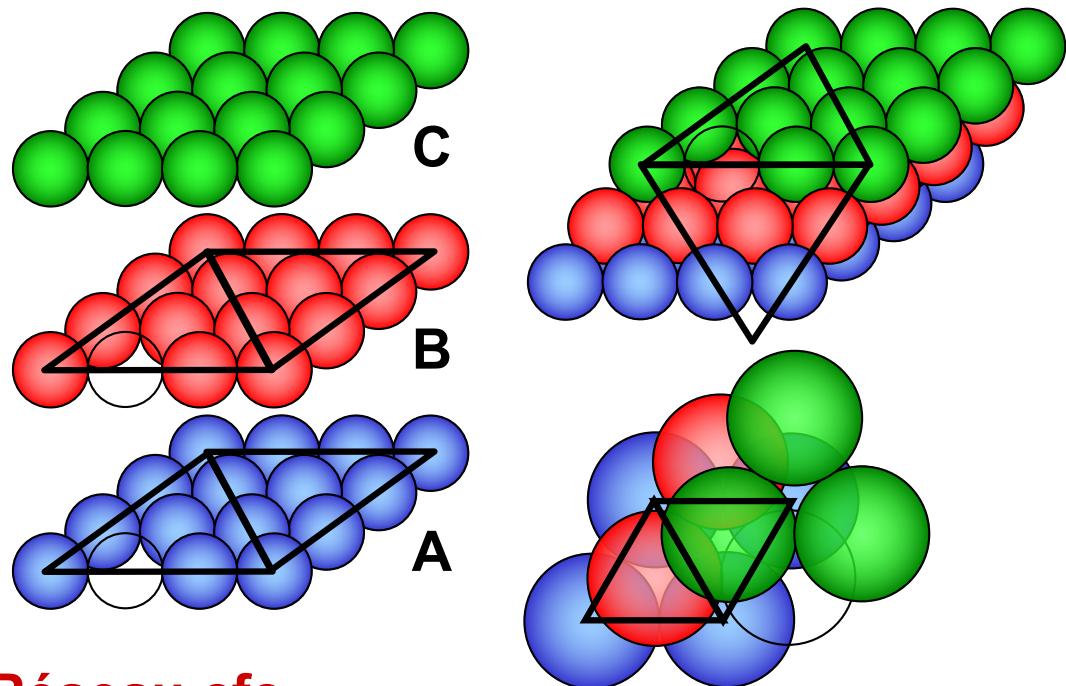
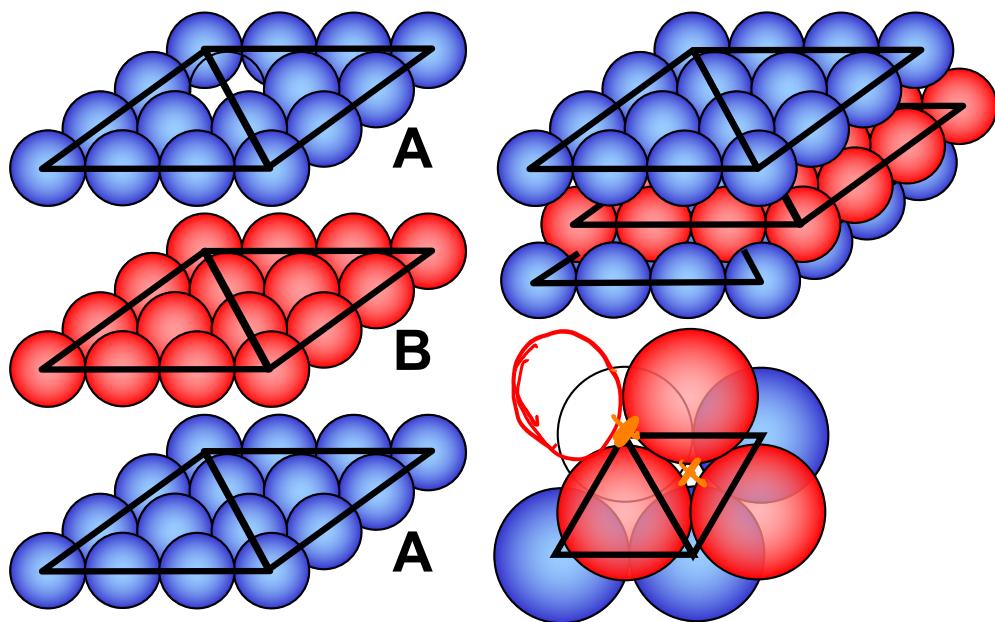
- Coordination: 12
- Empilement de plans d'arrangement hexagonal selon les plans (111)



Empilement compact Cubique Faces Centrées
(cubic close- pack CCP, ABC)

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

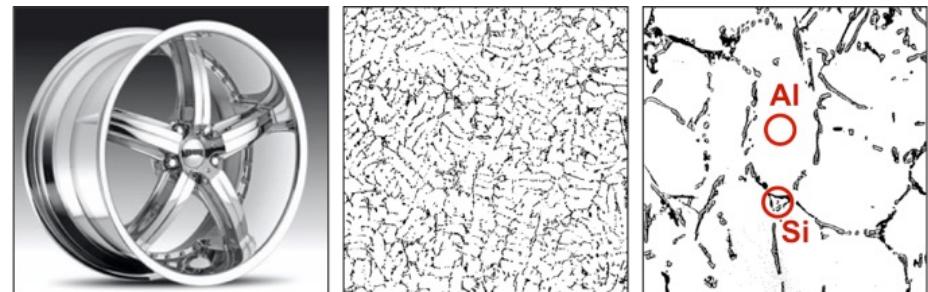
A – B – C – A – B – C – A ...

Al – Cu – Ni – Ag – Au – Fe ...

Sites intersticiels du CFC

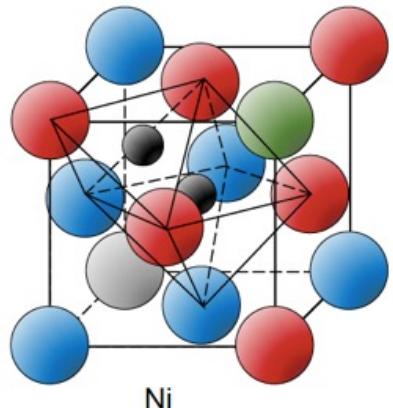
Les alliages métalliques sont constitués d'un **solvant** (Fe, Al, Cu, Mg, ...) et d'éléments additionnels de **soluté**:

- Ils peuvent former des précipités durs dans une matrice *ductile*:



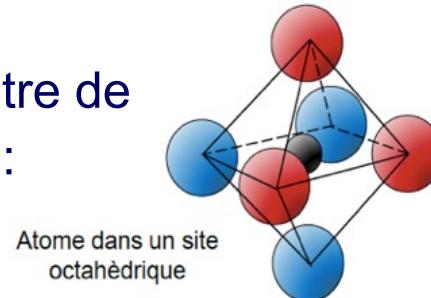
Alliage de type Al – Si utilisé pour l'injection d'une jante de voiture

- Ils peuvent se mettre dans des sites intersticiels: pour le CFC, deux sites existent:



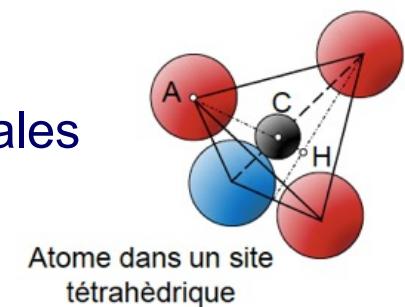
Dans les plans {110} :

- Au centre de la maille:

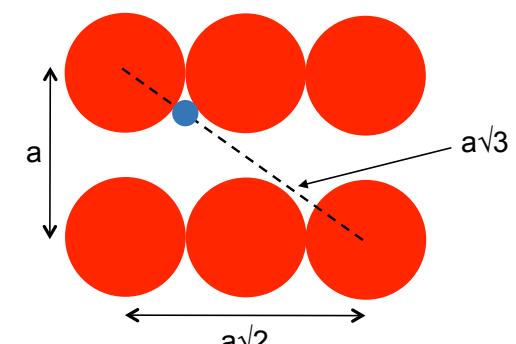
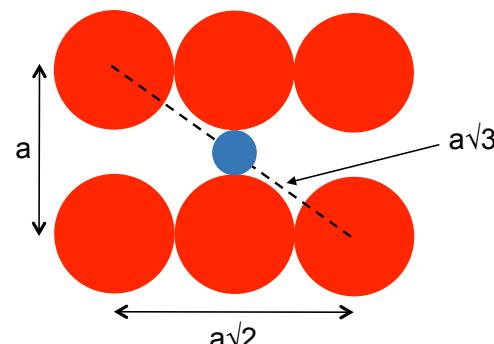


Atome dans un site octaèdrique

- A $\frac{1}{4}$ des diagonales du cube



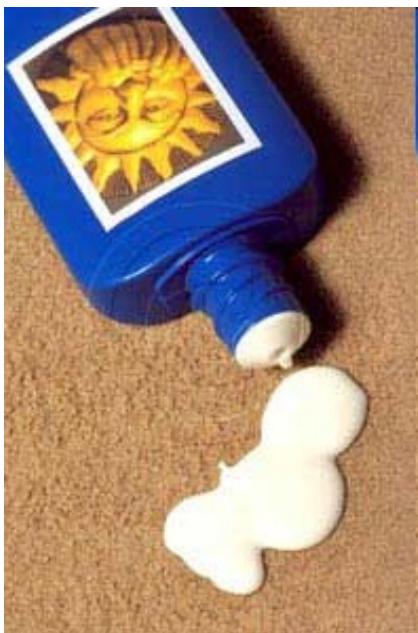
Atome dans un site tétraèdrique



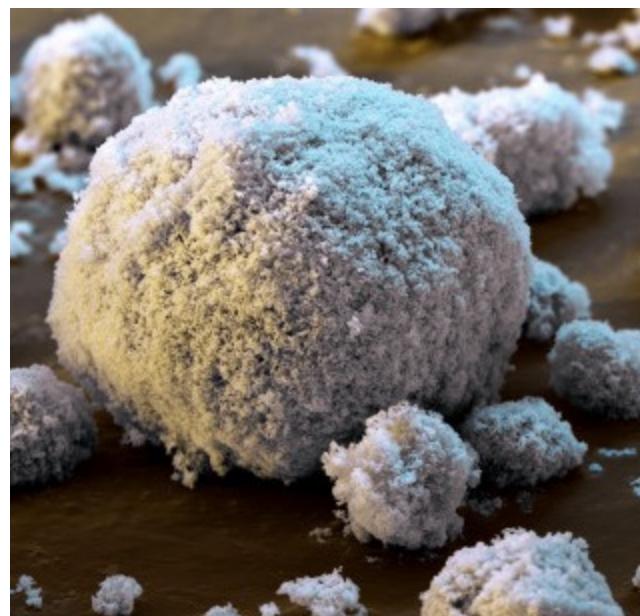
Structure des céramiques

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

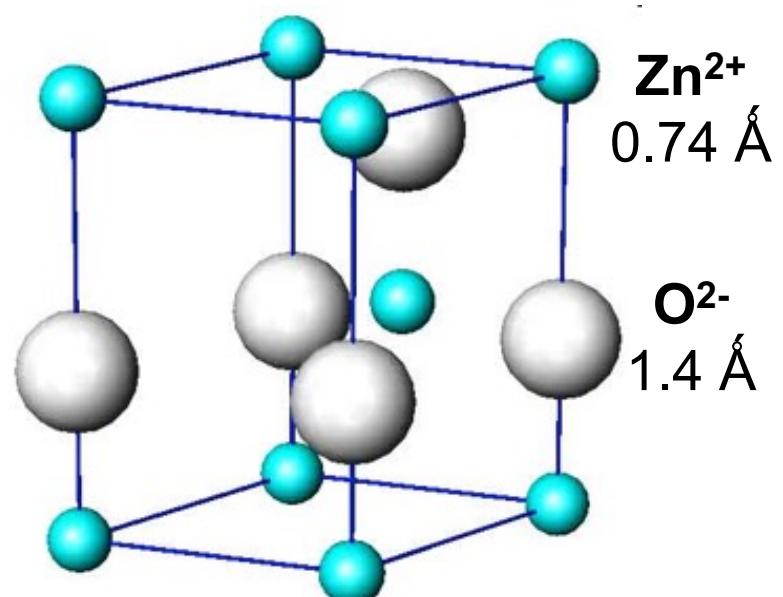
- Prise en compte de la **valence** des ions
- Prise en compte de leur **rayon ionique**
- Conséquence: plus grande tendance à former des **amorphes**



Crème solaire



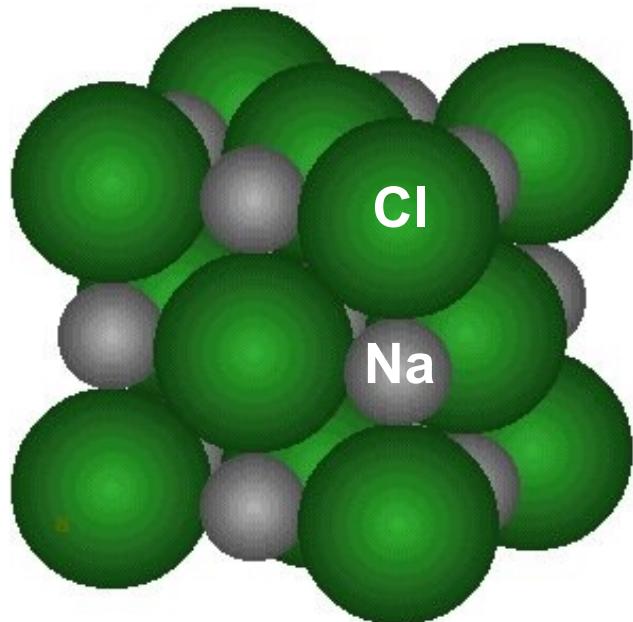
ZnO nanocristal
(Z-COTE®)



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.



NaCl

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

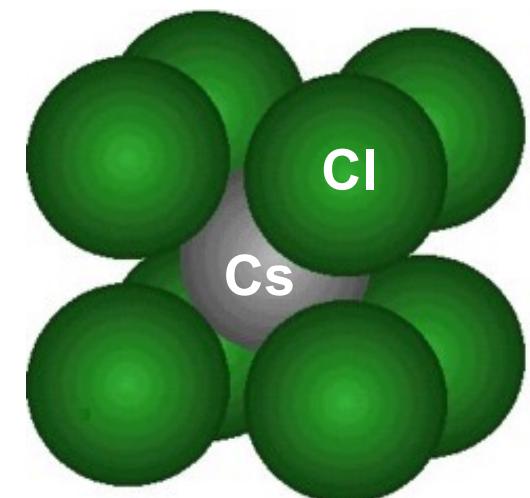
$$R_{\text{Cl}^-} = 1.81 \text{ \AA}$$

Sel de cuisine

6
0.56

Coordination
Rapport R_c/R_a

8
0.92



CsCl

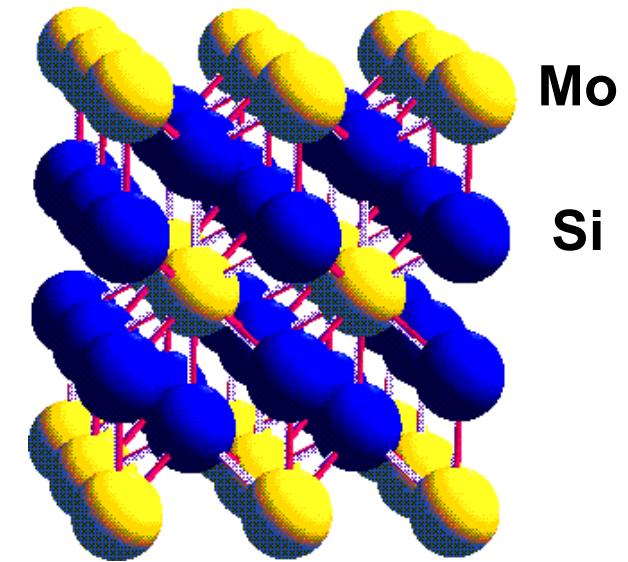
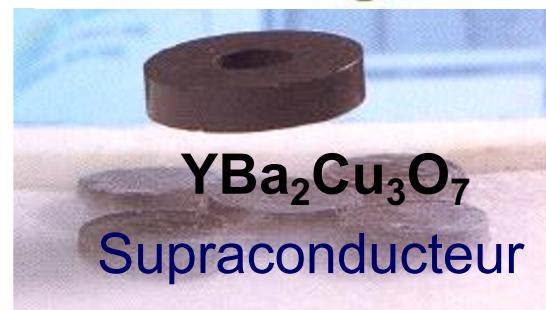
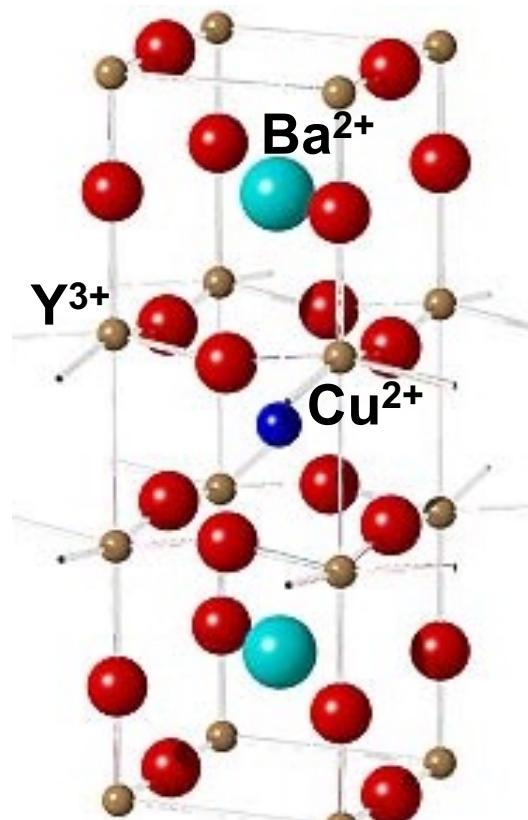
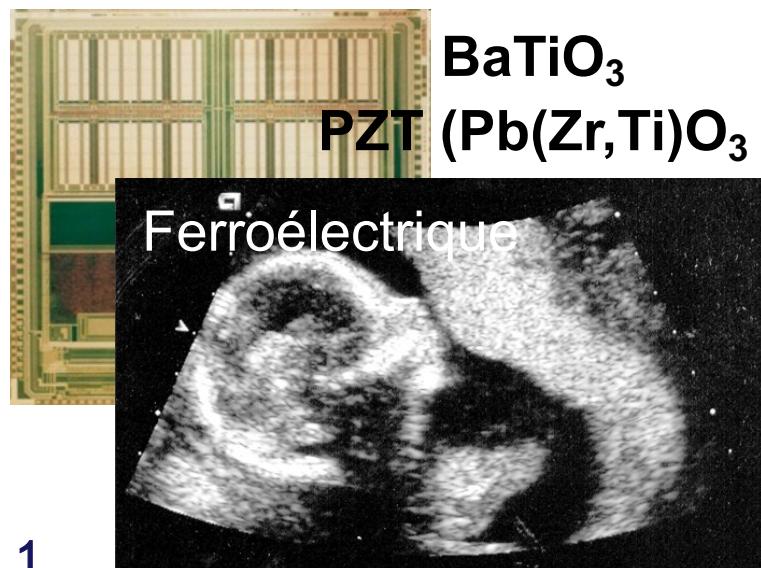
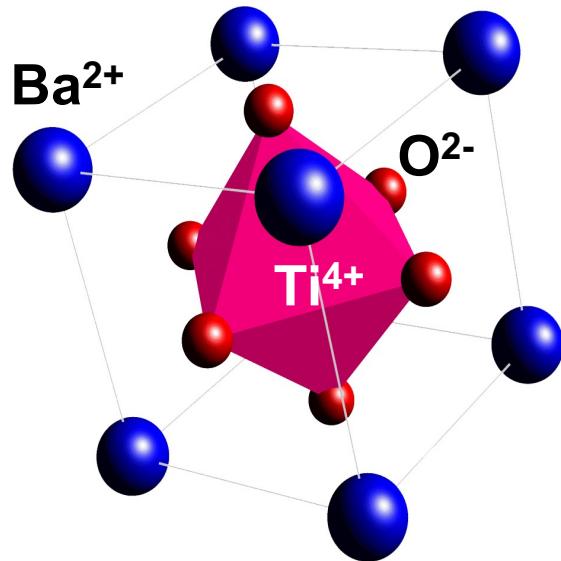
$$R_{\text{Cs}^+} = 1.67 \text{ \AA}$$

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

Source de césium
Centrifugation/séparation DNA
Thérapie alternative du cancer

Structure des céramiques

Quelques céramiques "high tech":



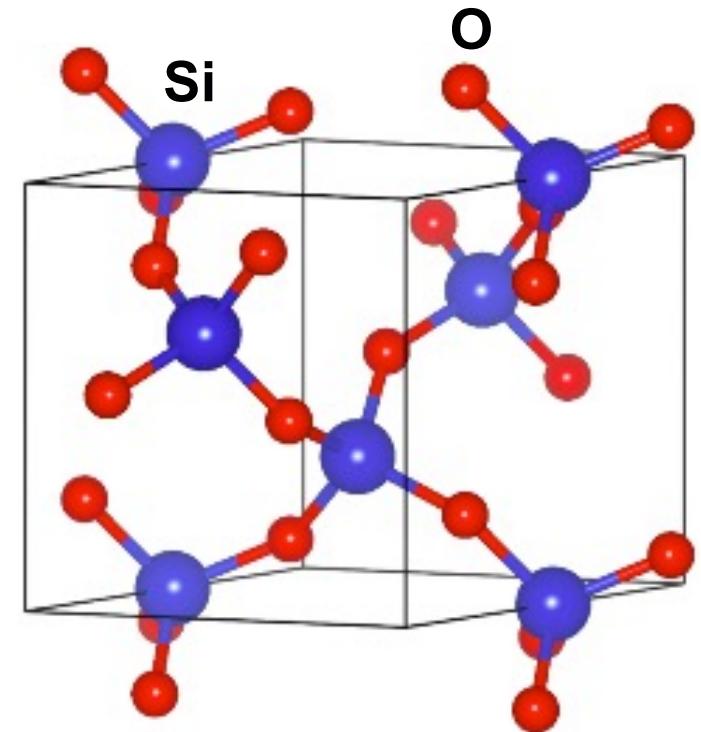
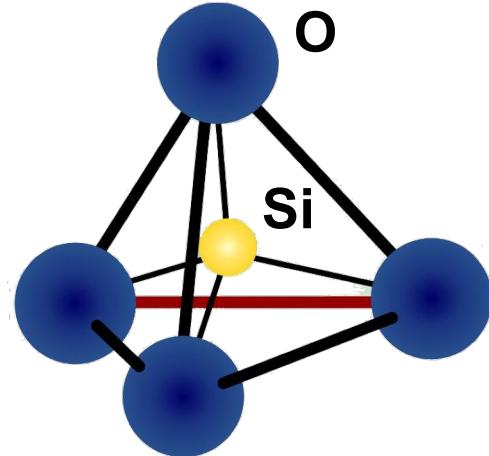
Structure des céramiques

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

Quartz



Tétraèdre $(\text{SiO}_4)^{4-}$



<https://scienctonante.wordpress.com/2011/05/09/le-verre-cet-inconnu/>

http://www.espaceterreetmateriaux.be/verre_et_cristal.htm

Cours No 2

Structure des céramiques

Argile (kaolin)



Béton

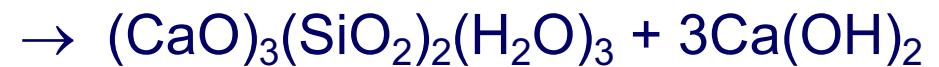
gravier + quartz + ciment



Le ciment est un mélange de:



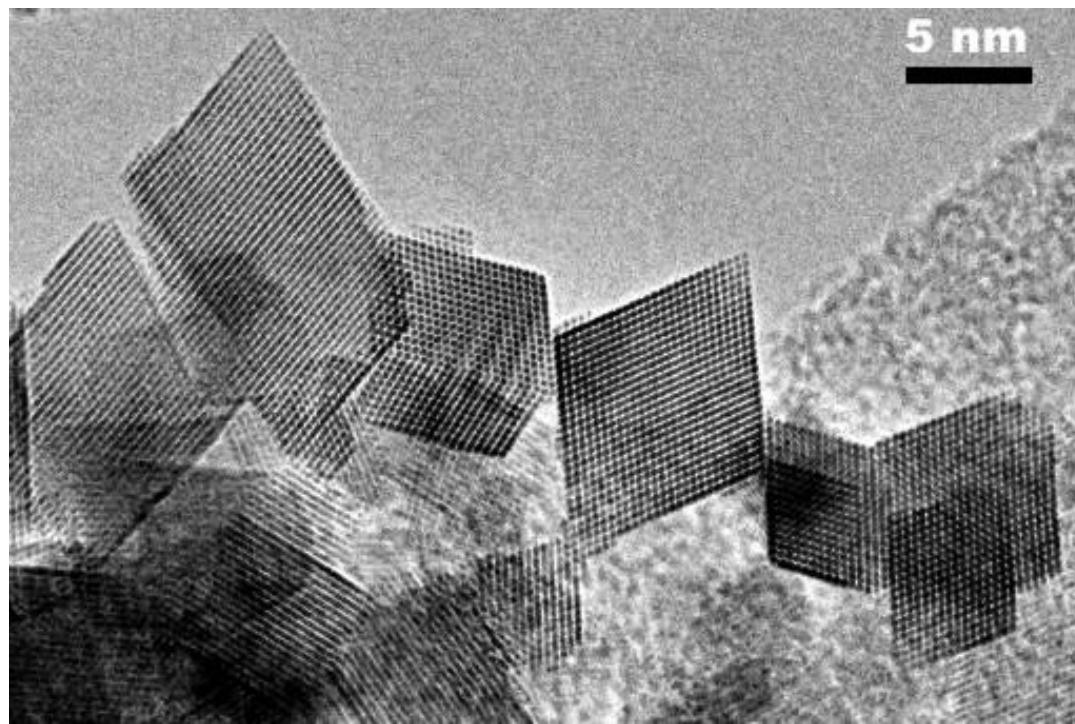
Hydratation du ciment:



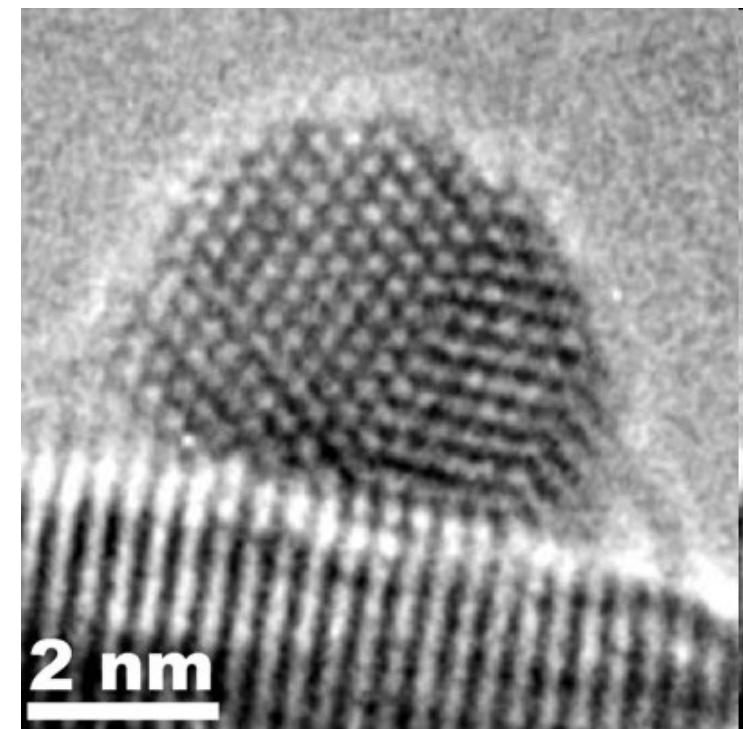
Observation de l'arrangement des atomes

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

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



Nanocristal d'Ag
déposé sur du ZnO



Observation de l'arrangement des atomes

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

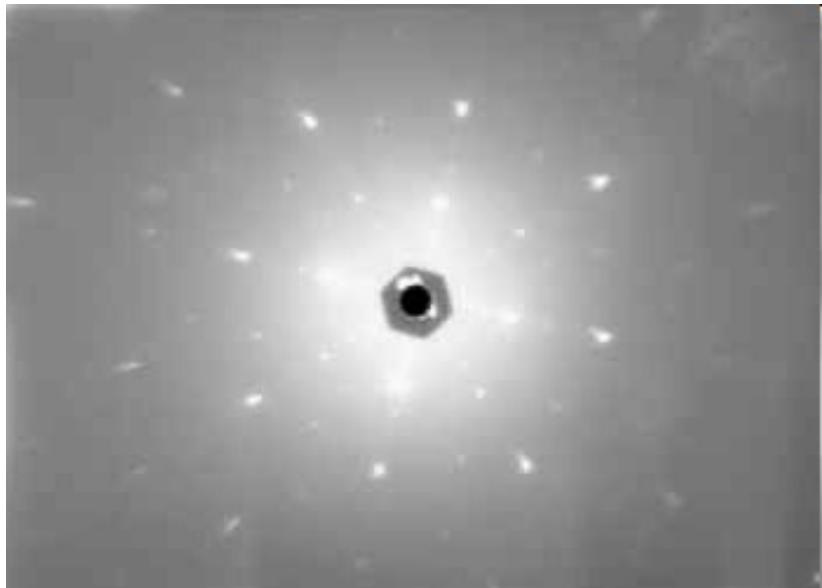
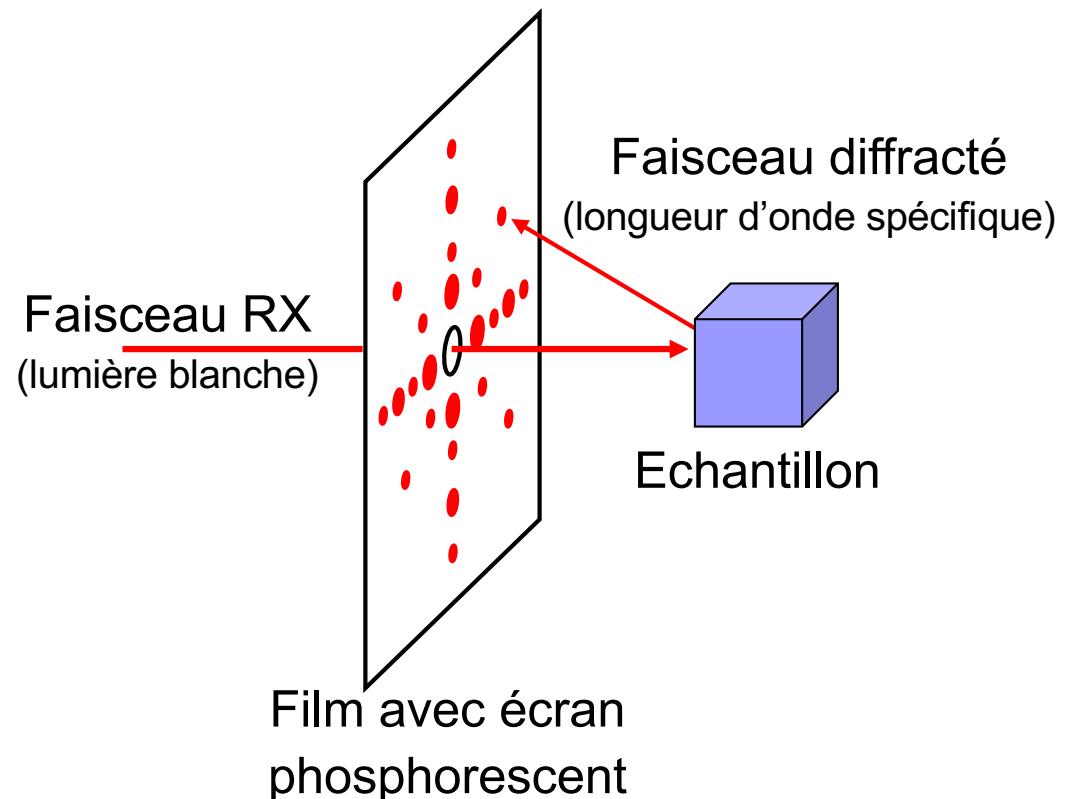


Figure de diffraction de Laue pour un cristal de fer

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



Principe de la diffraction de Laue

Observation de l'arrangement des atomes

Les électrons, comme les photons, peuvent se comporter comme des ondes (dualité onde-corpuscule).

A l'énergie (E) d'un photon est associée une longueur d'onde (λ):

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

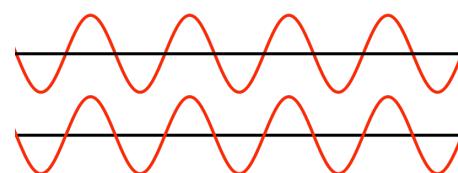
$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi c}{\lambda}$$

$$E(eV) \approx \frac{1240}{\lambda(nm)}$$

h : constante de Planck

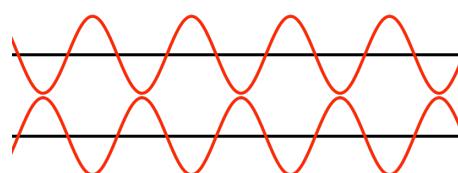
$$h = 6.626 \times 10^{-34} J.s$$

Comme les ondes sonores, ou les ondes mécaniques à la surfaces de l'eau, ces ondes peuvent s'additionner (en phase) ou s'annihiler (opposition de phase).



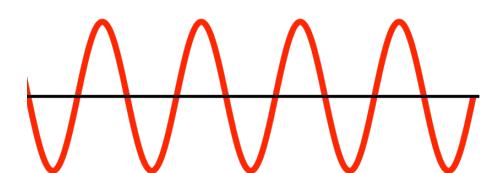
Décalage des ondes de $n\lambda$

Interférence
 $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$
Constructive



Décalage des ondes de $(n+1/2)\lambda$

Interférence
 $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$
Destructive



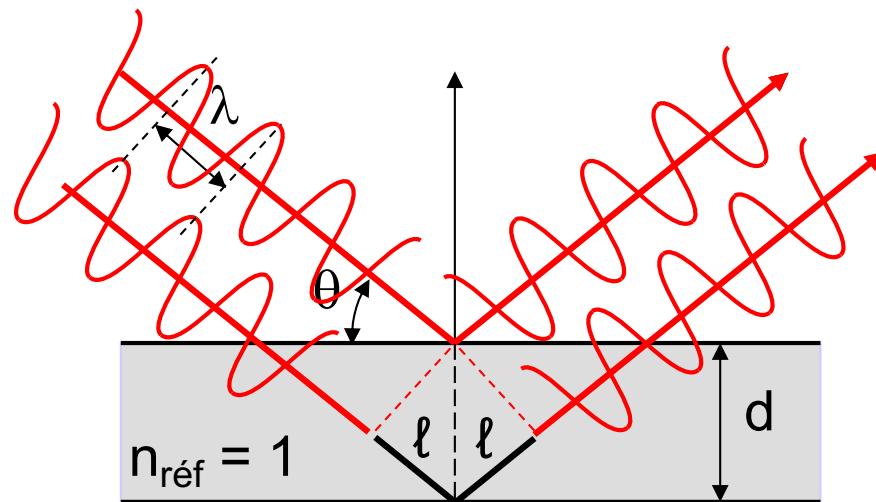
Observation de l'arrangement des atomes

Le phénomène est analogue à la décomposition de la lumière blanche par un film liquide



Interférences de la lumière sur un film d'huile

www.answers.com/topic/optics



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

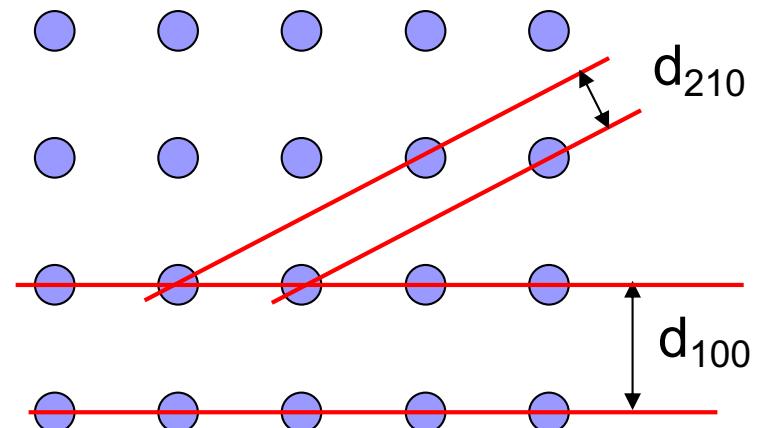
La différence est que pour un cristal, on peut distinguer de nombreux plans atomiques diffractant

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



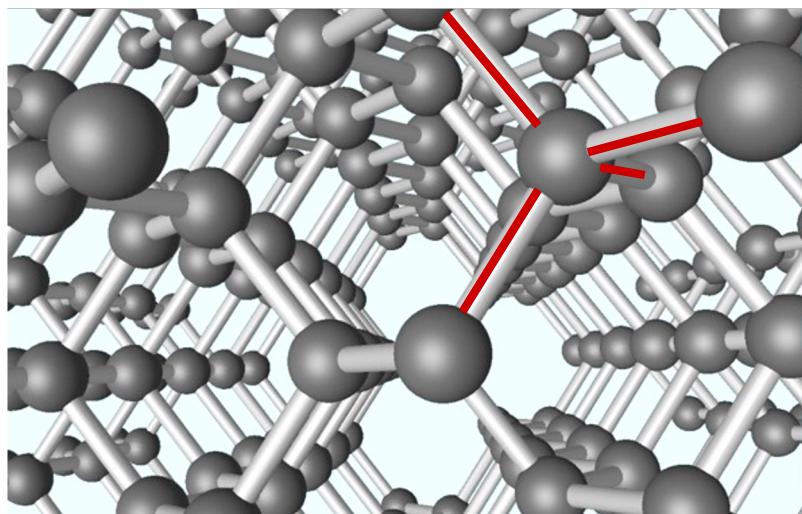
En reprenant les indices de Miller (hkl) des plans, on montre facilement pour un réseau cubique que:

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

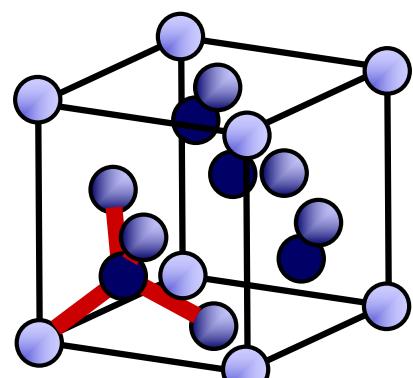
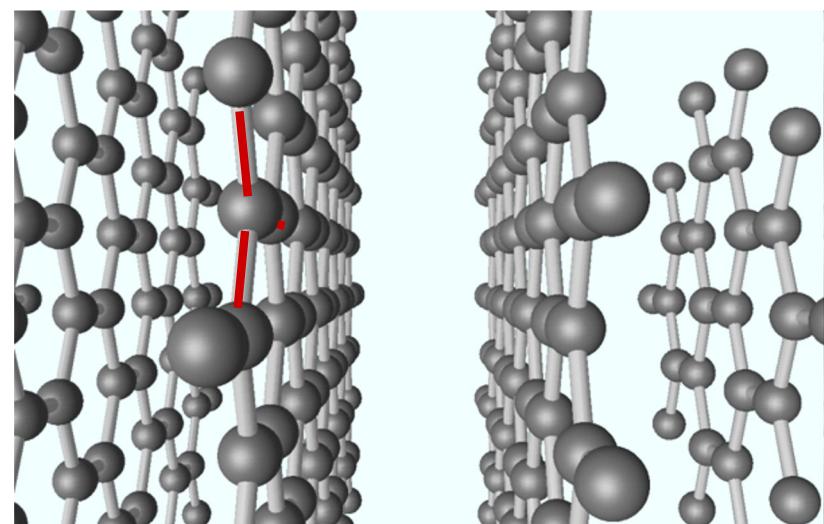
Des céramiques aux matériaux organiques

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 autre élément comme H.

Diamant



Graphite



liaison sp³

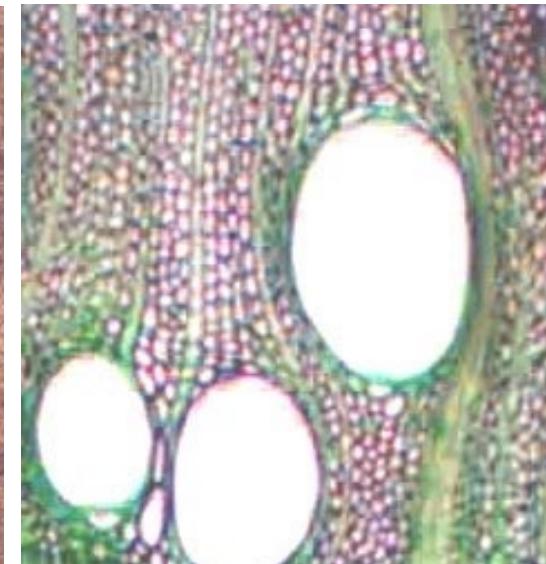
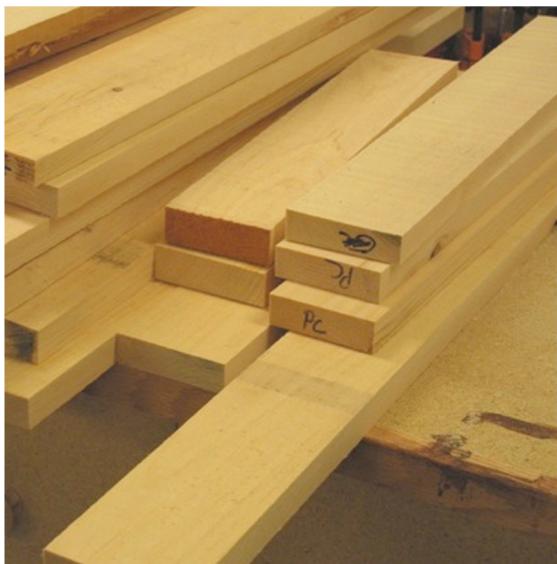
structure cfc

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

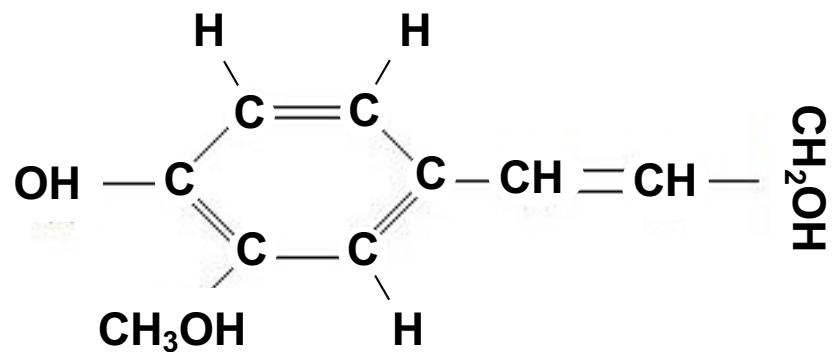
liaison sp² - structure hc

Structure des matériaux organiques

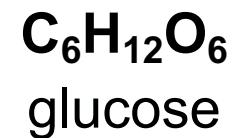
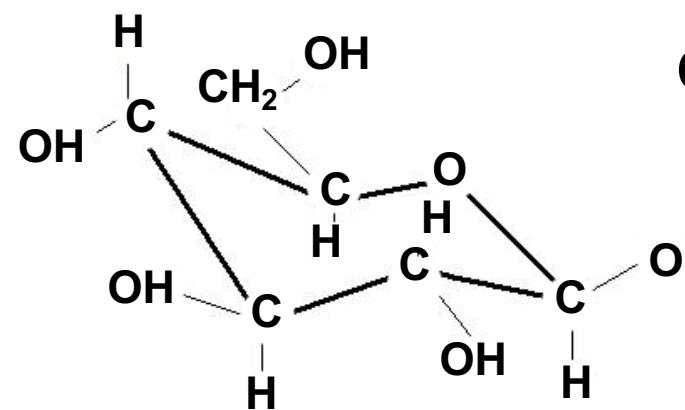
Le **bois** est un matériau organique dont les parois sont composées de **cellulose** et de **lignine**.



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

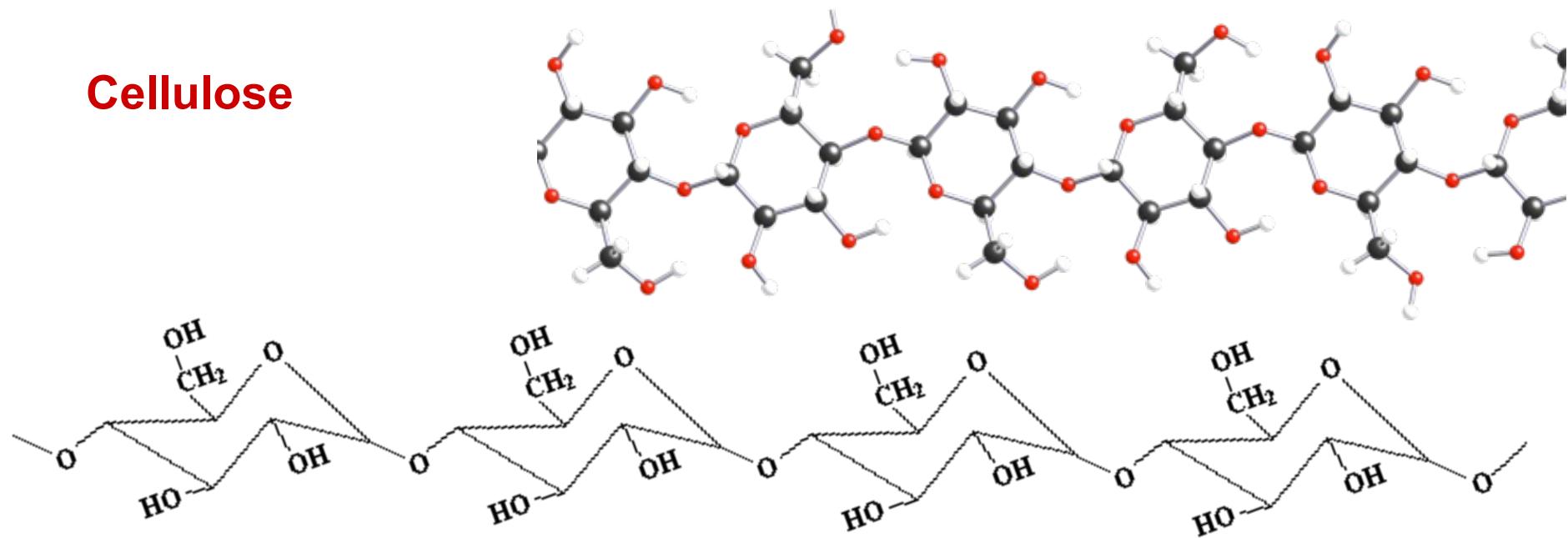


Elément de base de la **cellulose**



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**.

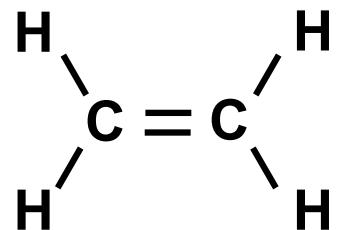


De nombreux matériaux naturels organiques (végétaux, coton,...) ont comme base la cellulose ($> 50\%$ biomasse). Nous allons plutôt regarder les **matériaux organiques synthétiques**, le principe de construction restant le même

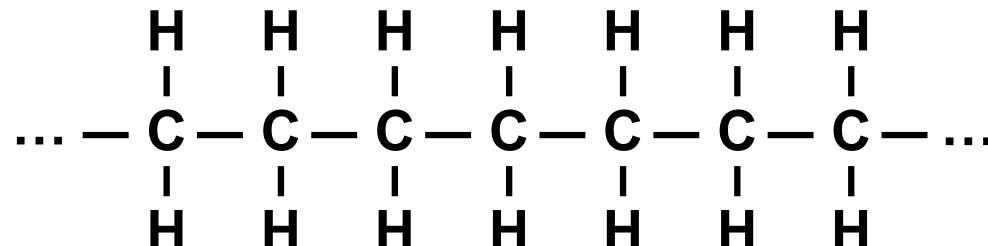
Structure des matériaux organiques

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

éthylène C_2H_4



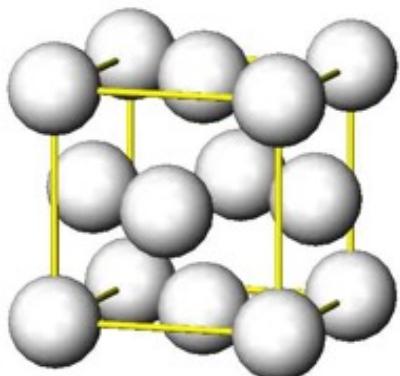
Polyéthylène (PE)



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**

Métaux et céramiques



Motif: quelques atomes

Polymères

Motifs:



-quelques atomes dans le motif de base pour former une chaîne

-Plusieurs milliers d'atomes par chaînes qui s'organisent pour former le matériau !!

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

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

Valeur moyenne
sur un ensemble
de chaines.

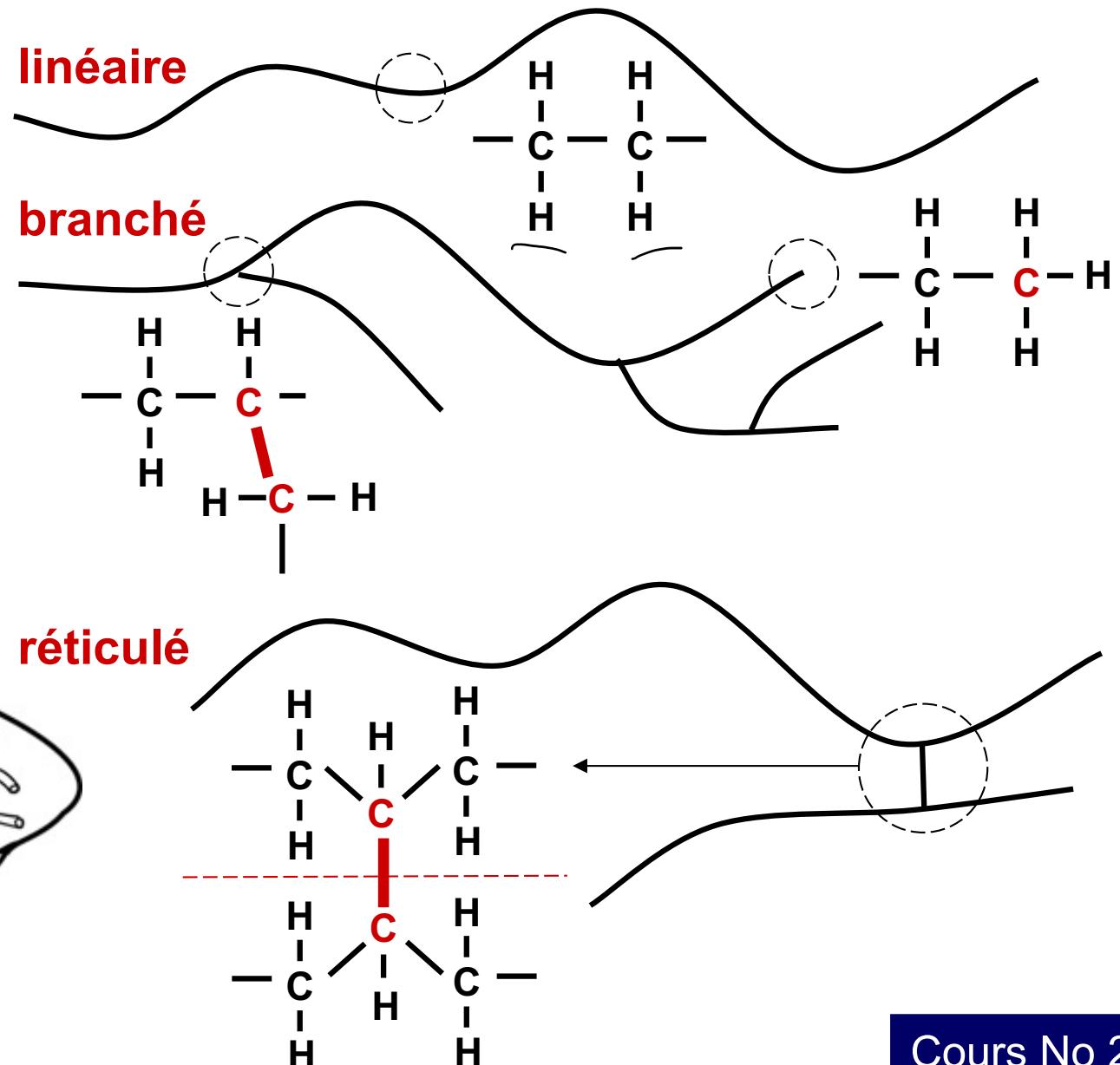
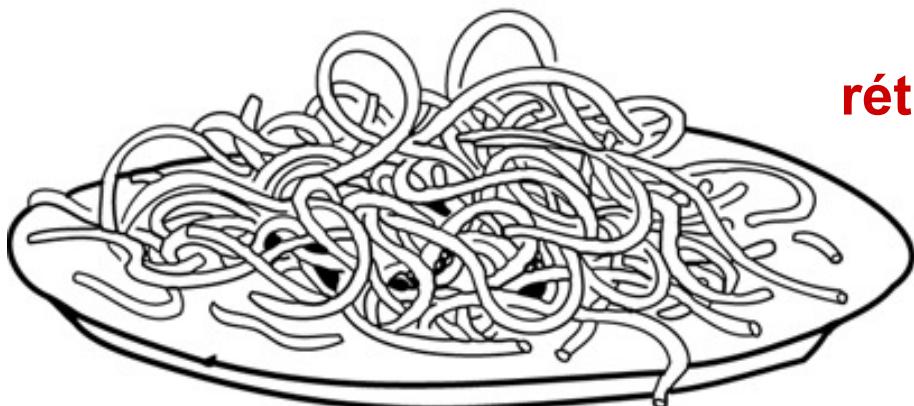
Les liaisons au sein des chaines sont covalentes ! C-C, C-O, C-H, C-F, C-Cl....

Entre les chaines: Van der Waals ou ponts covalents

Structure des matériaux organiques

Le polymère peut être:

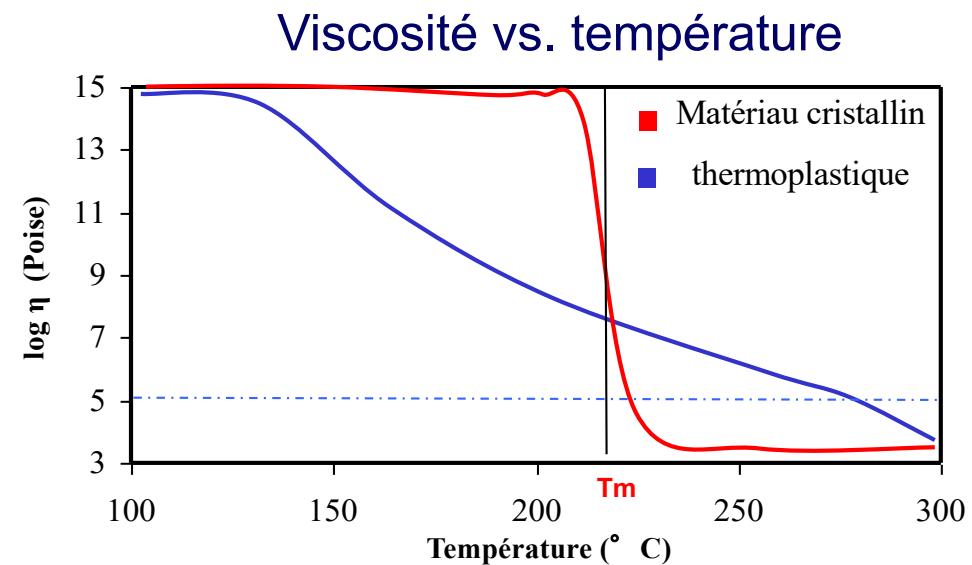
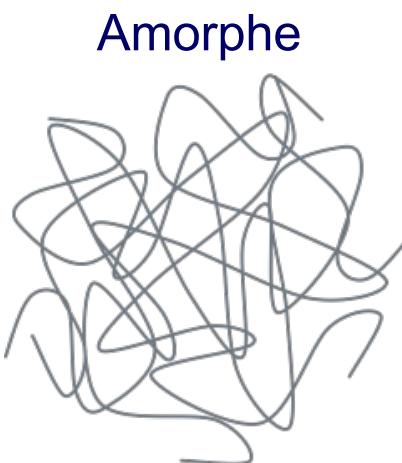
Les interactions entre chaînes étant faibles, une masse polymère peut être vue comme:



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

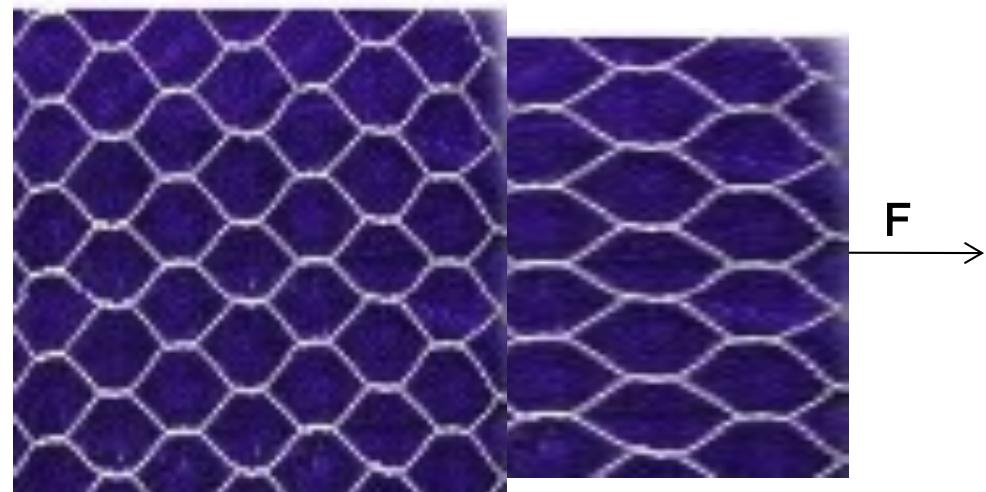
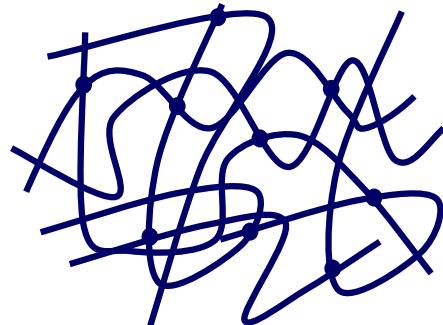


Exemples: Polyéthylène Téréphthalate (PET), Polymethyl métacrylate (PMMA), Polycarbonate (PC)...(voir slides supplémentaires à la fin du cours)

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 fois plus que les 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 : **polyméthacrylate de méthyle (PMMA)**

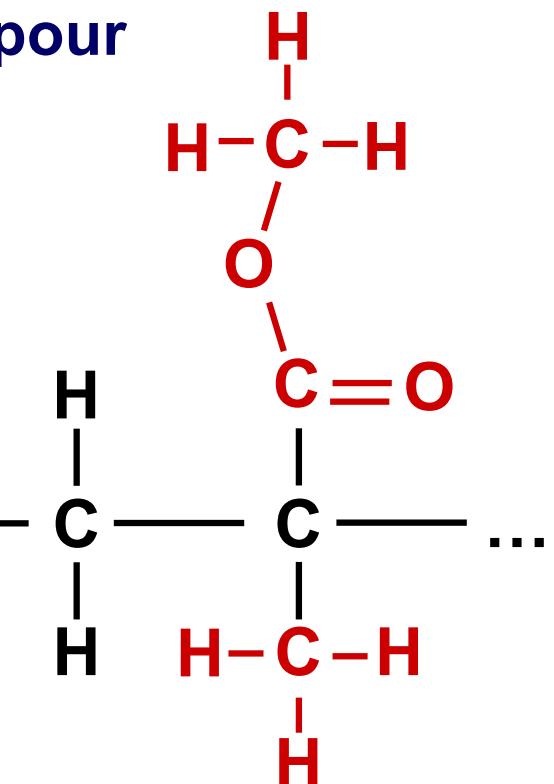


Plus connu sous le nom de **Plexiglas**

Thermoplastique transparent pour remplacer le verre

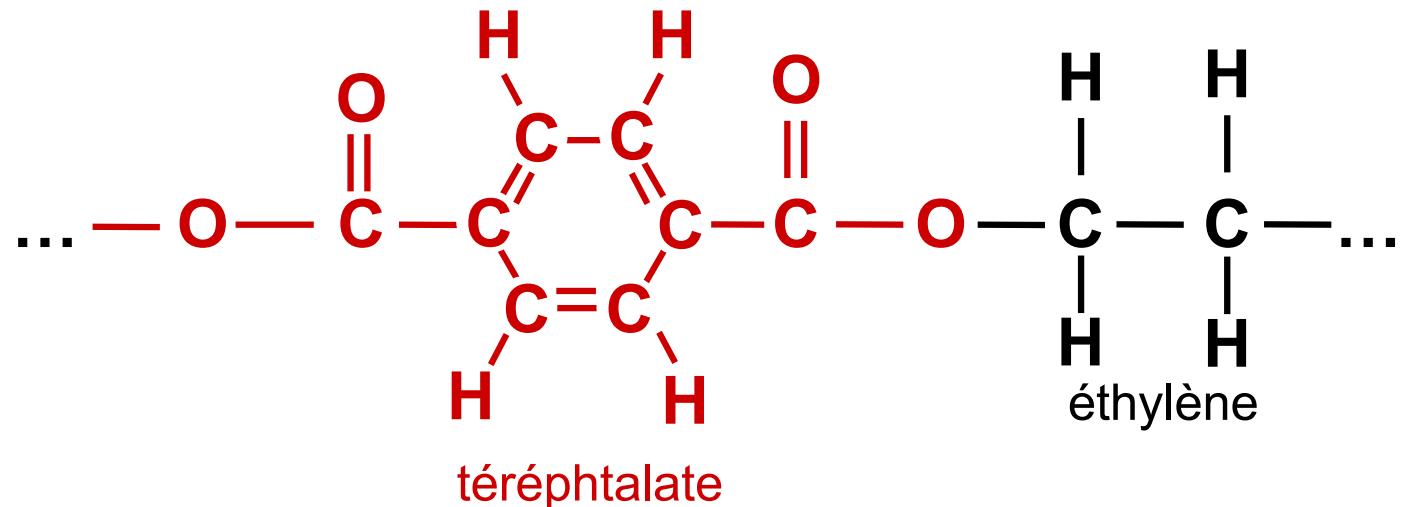


...



Structure des matériaux organiques

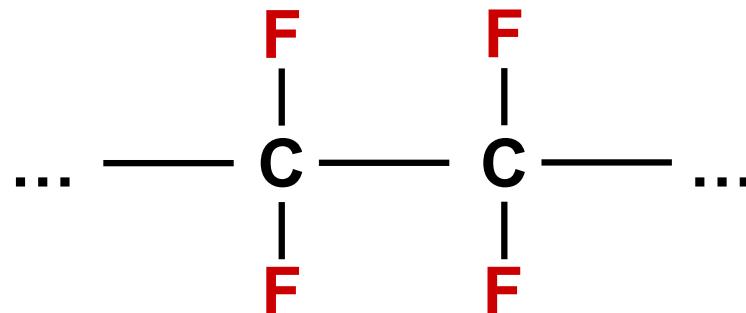
Quelques polymères : **polyéthylène téréphthalate (PET)**



Bouteilles ... recyclées en vestes polaires

Structure des matériaux organiques

Quelques polymères : **polytétrafluoroéthylène (PTFE)**



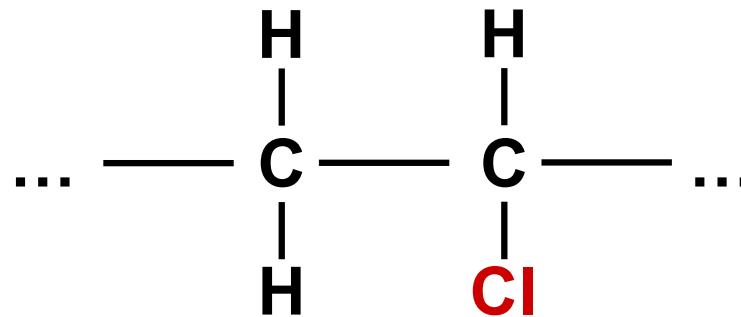
Plus connus sous le nom de **téflon**

Antiadhésif , revêtements, lubrifiant

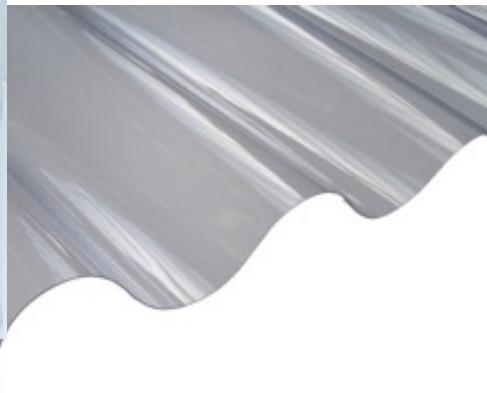


Structure des matériaux organiques

Quelques polymères : **polychlorure de vynile (PVC)**

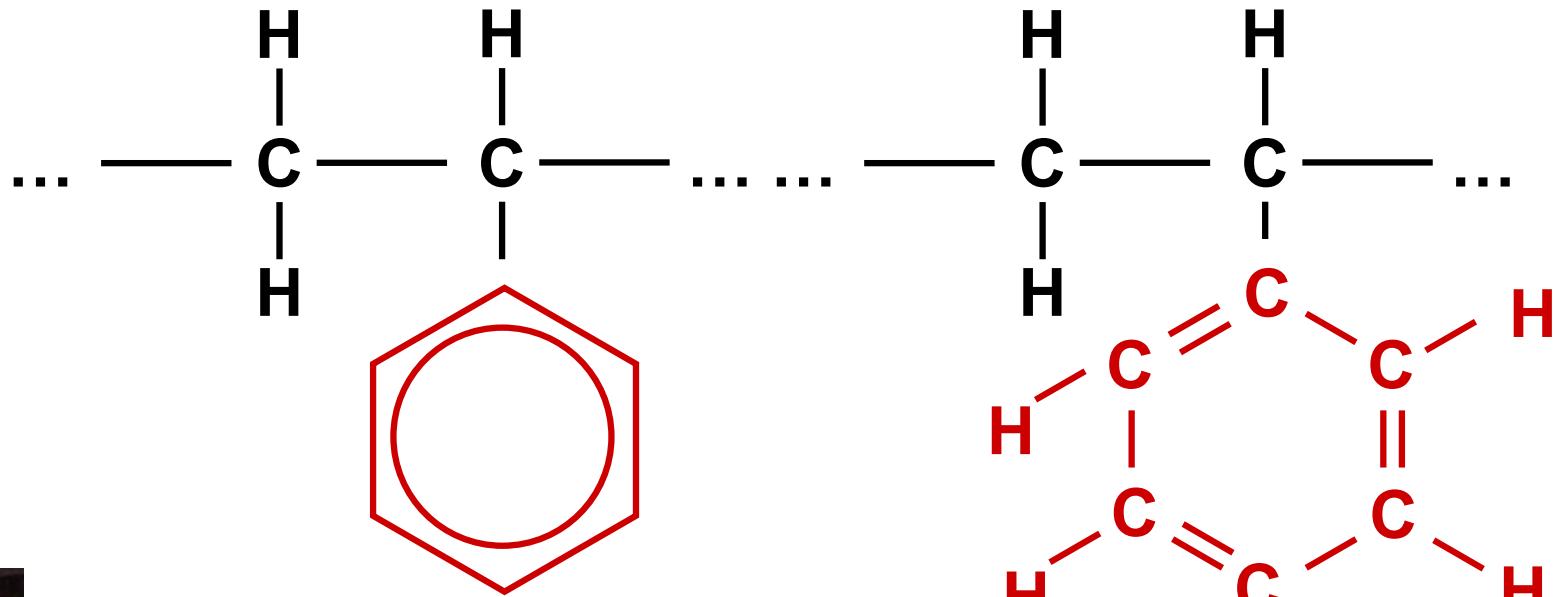


Résistant à l'eau et au feu



Structure des matériaux organiques

Quelques polymères : **polystyrène (PS)**

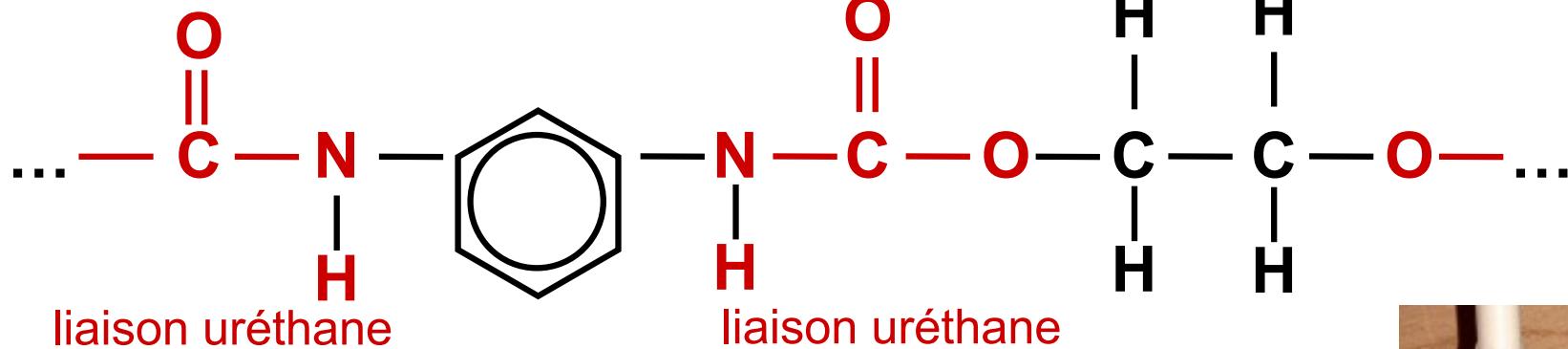


Thermoplastique dur
et bon marché

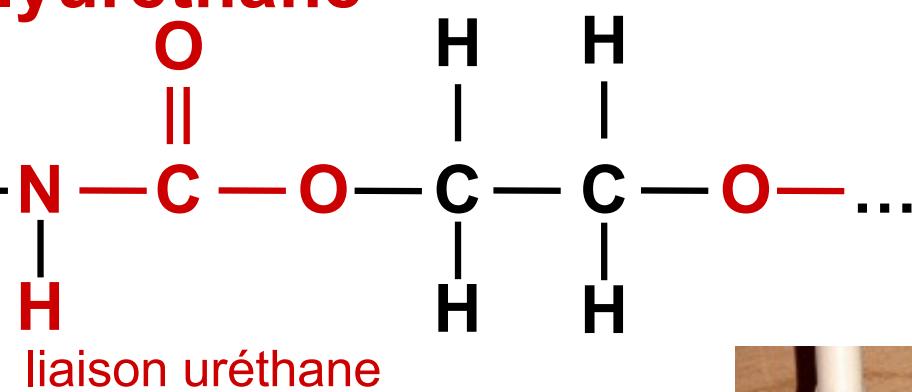


Structure des matériaux organiques

Quelques polymères : **polyuréthane**



liaison uréthane

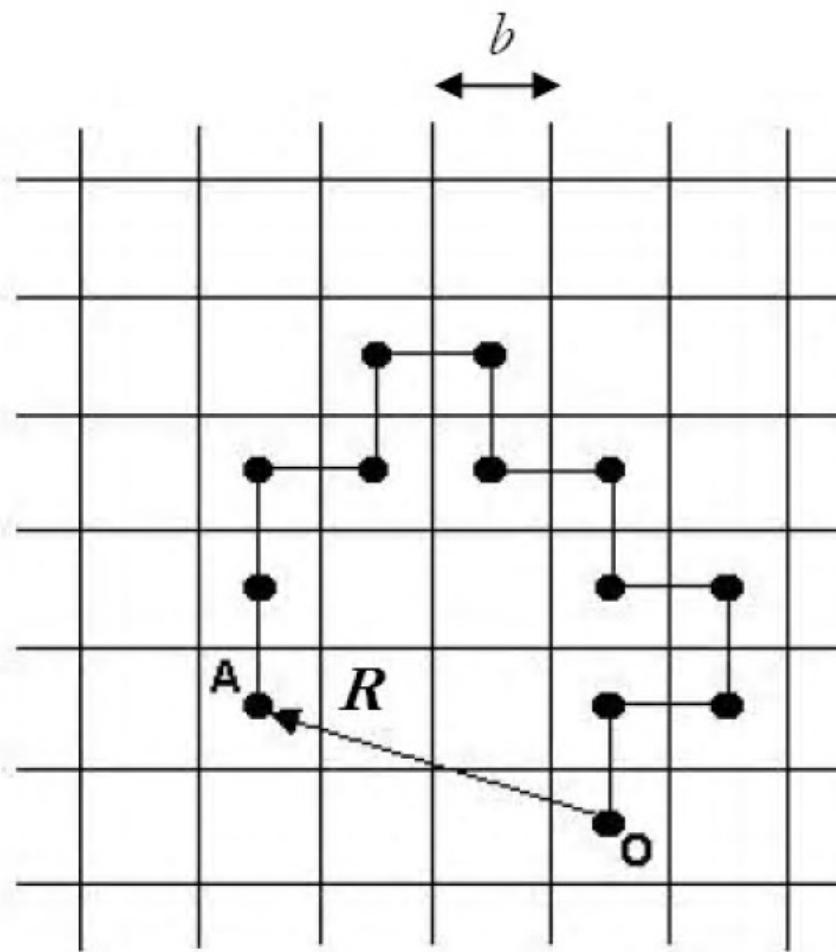


liaison uréthane

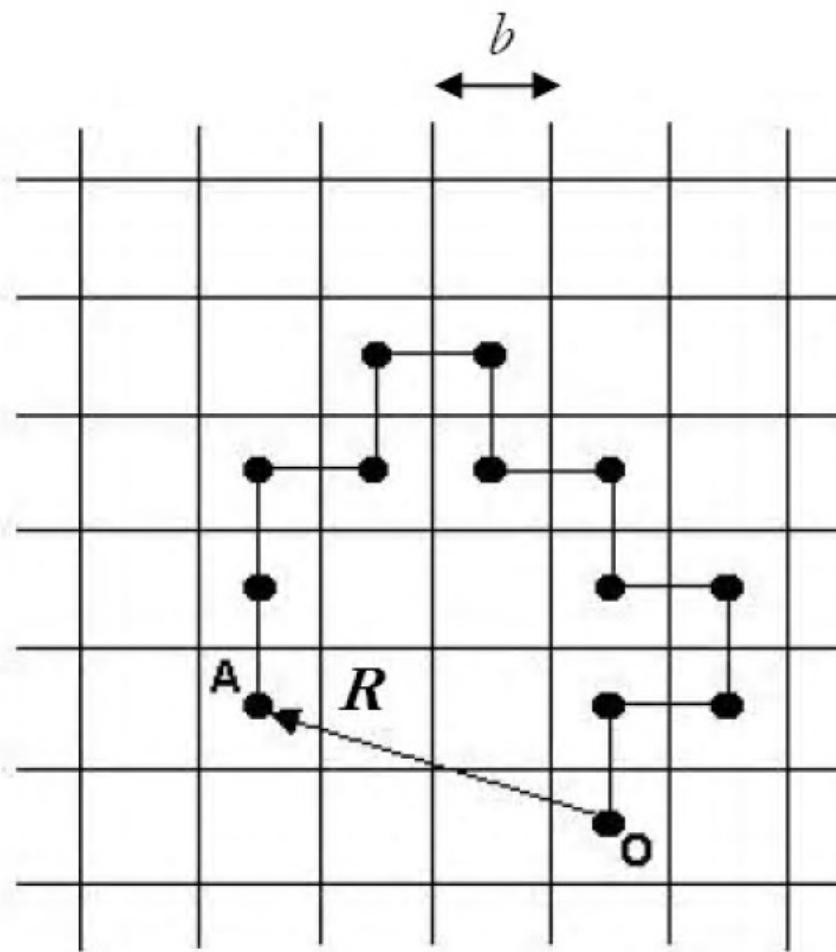
Elastomère, fibres, colles, ...



Modèle de Marche Aléatoire



Modèle de Marche Aléatoire



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 et semi-cristallins.
- On distingue les thermoplastiques, les élastomères et les thermodurcissables, suivant leur degré de réticulation