

Génie électrique et électronique
Microtechnique

Cours MSE-101(b)
Structure des matériaux II

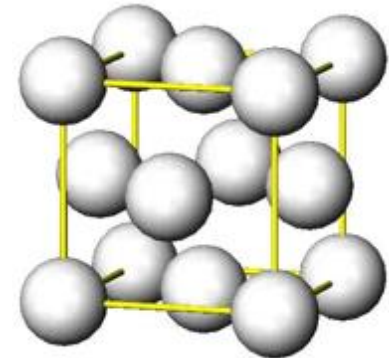
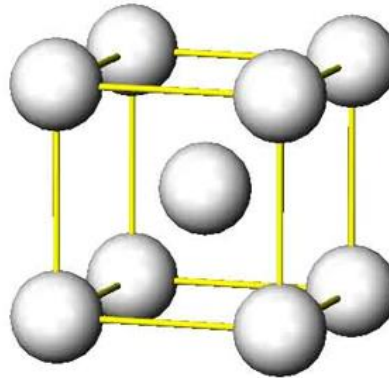
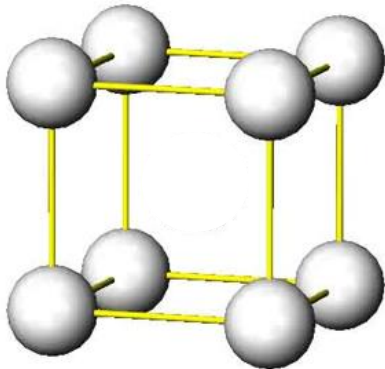
Roland Logé

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne



Rappels

- **Après solidification, les matériaux peuvent être dans une structure amorphe avec un ordre que très localisé, ou dans une structure cristalline parfaitement ordonnée.** Dans la nature, tous les métaux et la majorité des céramiques se trouvent dans des structures cristallines.
- **Ces structures cristallines se décrivent comme la répétition d'un motif selon un réseau de Bravais invariant par translation selon trois vecteurs de normes et angles différents.** Du fait des symétries, il n'y a que 7 structures cristallines et 14 réseaux de Bravais possibles.
- **La structure cubique répète une maille cubique conventionnelle qui se translate selon trois vecteurs orthogonaux et de même norme.** Il y a trois réseaux de Bravais pour la structure cubique: cubique simple, cubique centré et cubique à faces centrées.



- **Un cristal = Un motif + un réseau de Bravais**

Rappels

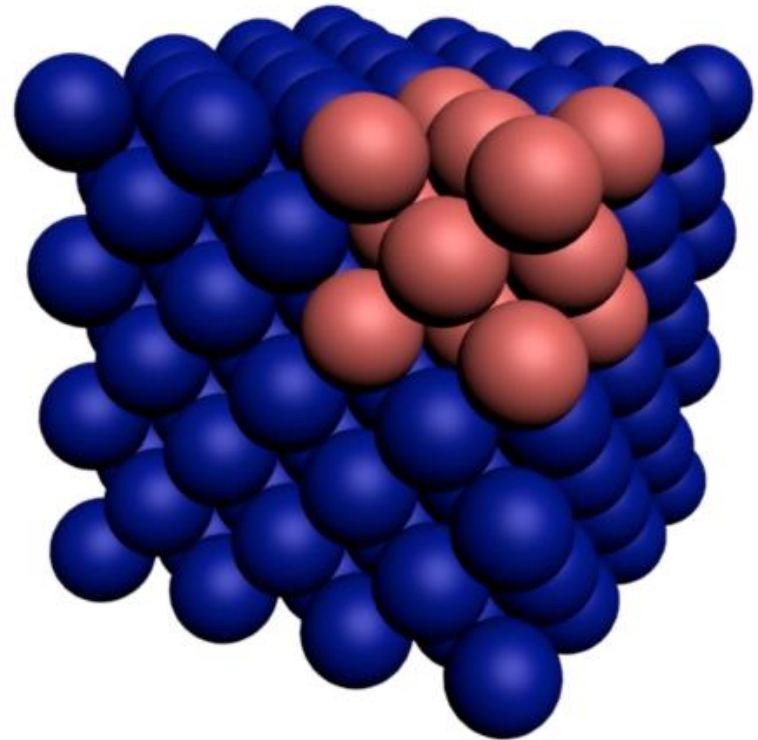
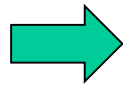
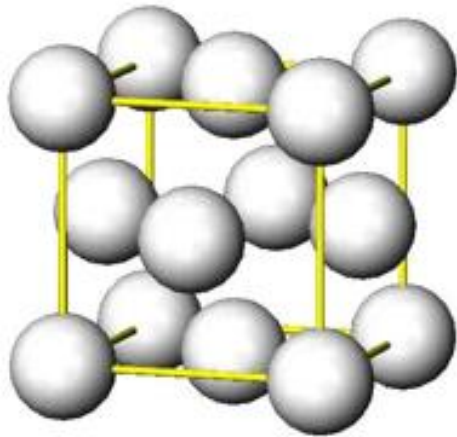
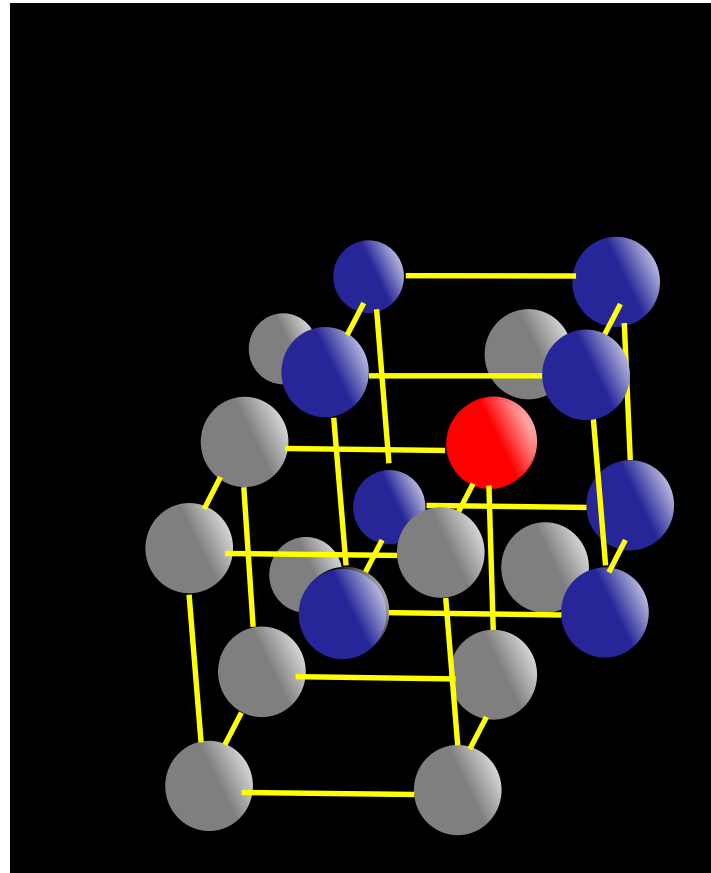


Table des matières

- Etat Cristallin:
 - Réseaux cubiques et mailles élémentaires
 - Indices de Miller
 - Observations et défauts de l'état cristallin
- Structure de la matière
 - Alliages métalliques
 - Céramiques
 - Matériaux amorphes – verres
 - Matériaux organiques – polymères

Etat cristallin

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

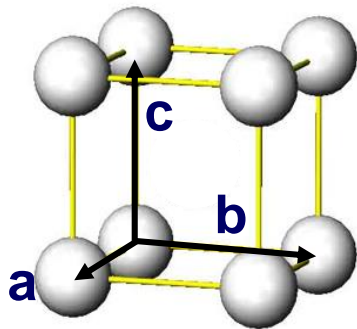


Etat cristallin

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

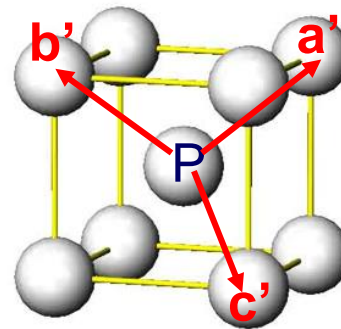
On représente les réseaux cubiques par la maille dite conventionnelle, qui représente la plus grande symétrie du système.

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



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

Cubique simple
Réseau de Bravais
(ou maille primitive):
 $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$



Cubique centré
Réseau de Bravais
(ou maille primitive):
 $(\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}')$

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

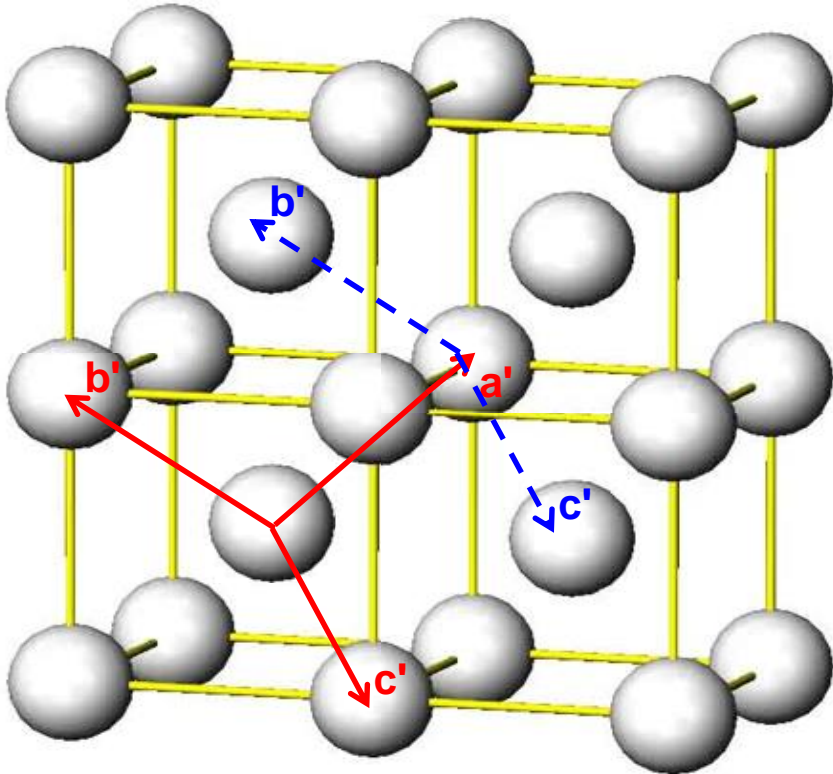
$$\vec{b}' = \frac{1}{2}(\vec{a} - \vec{b} + \vec{c})$$

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

Maille élémentaire : structure Cubique Centrée

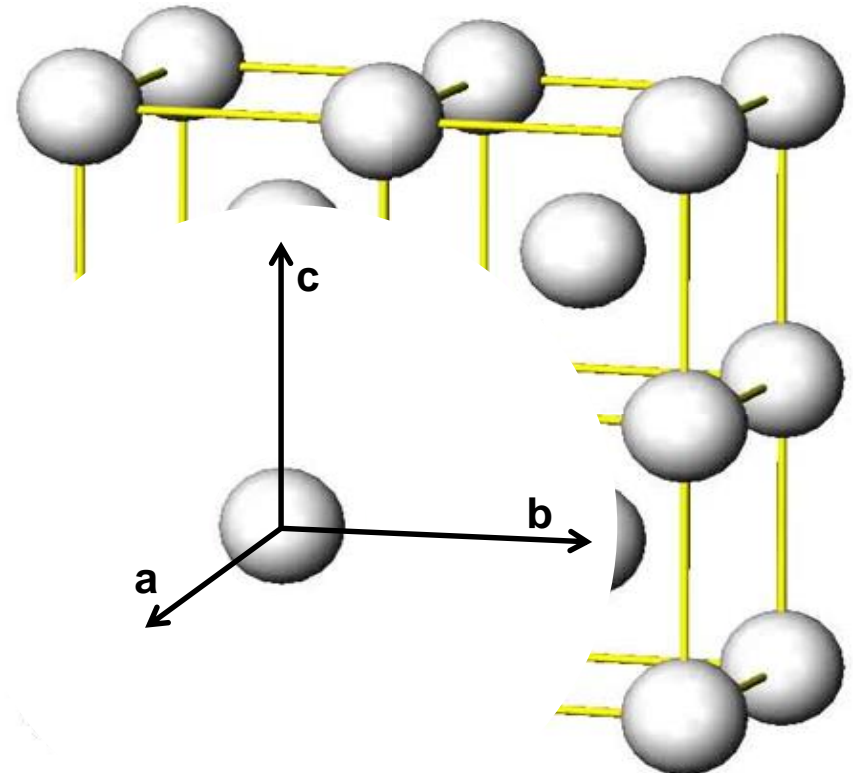
Maille Primitive

- On repère le motif;
- On le translate selon les axes du réseau de Bravais CC;



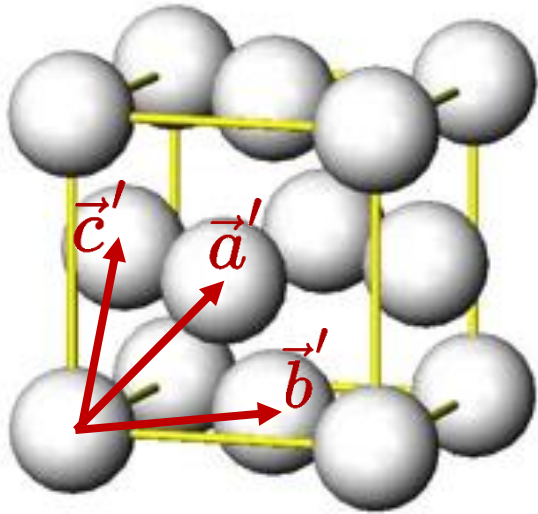
Maille Conventionnelle

- On repère le motif;
- On le positionne dans la maille conventionnelle;
- On translate cette maille selon les vecteurs orthonormés \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} du système cubique;



Maille élémentaire : structure **diamant** Cubique Faces Centrées

Maille primitive CFC (a', b', c')

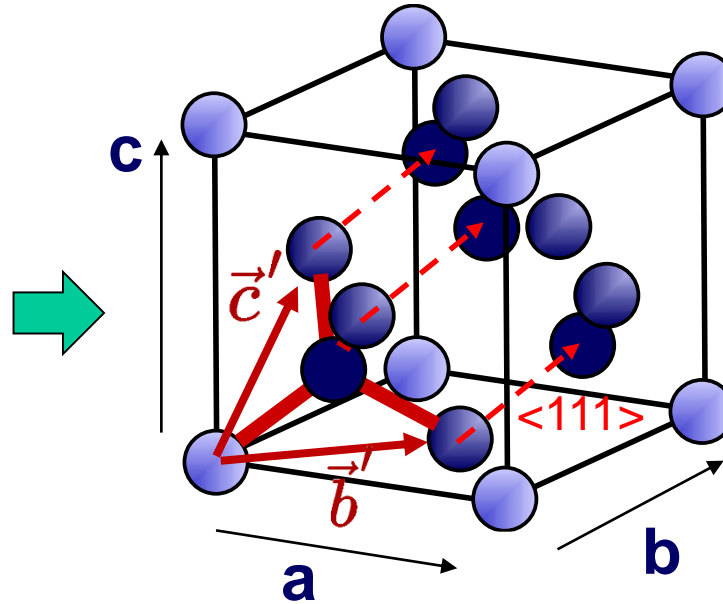


$$\vec{a}' = 1/2(\vec{a} + \vec{c})$$

$$\vec{b}' = 1/2(\vec{a} + \vec{b})$$

$$\vec{c}' = 1/2(\vec{b} + \vec{c})$$

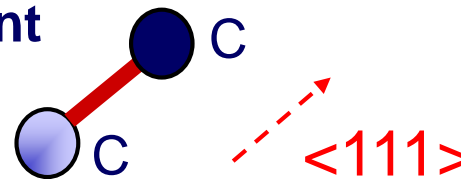
Maille conventionnelle (a, b, c)



Maille conventionnelle :
Translation du motif
selon les vecteurs
 $\mathbf{a'}$, $\mathbf{b'}$ et $\mathbf{c'}$

4 motifs / maille

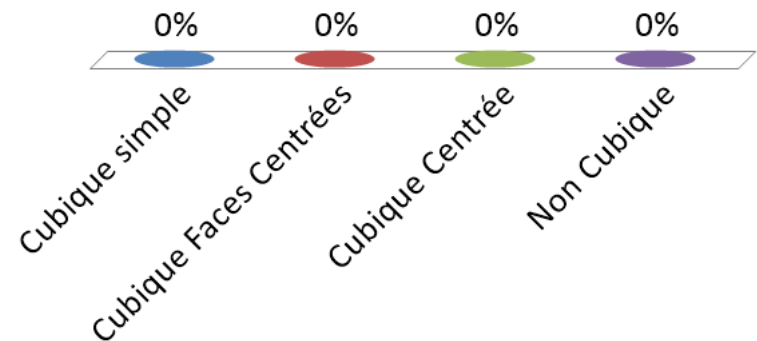
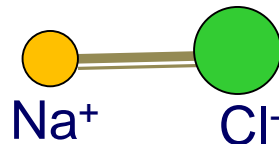
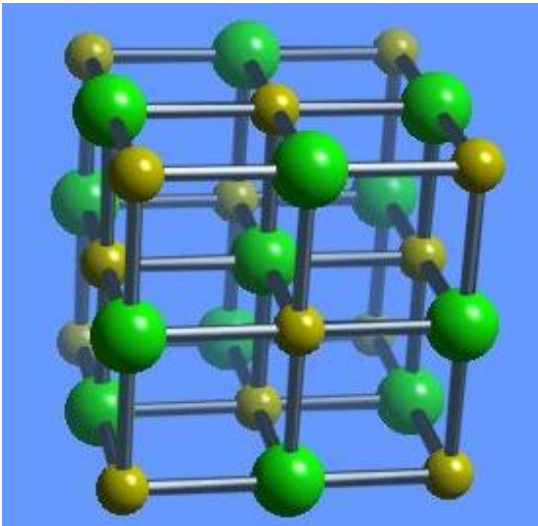
Diamant



Motif

Quelle est la structure du NaCl ?

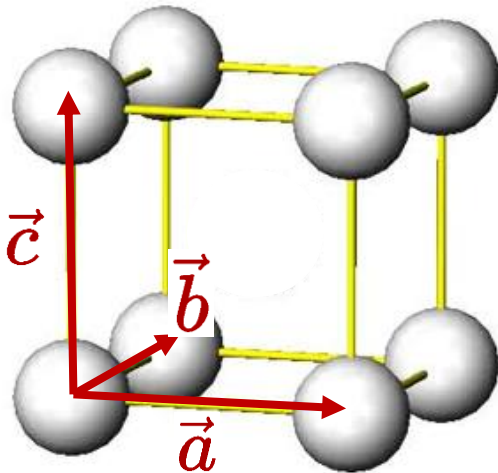
- A. Cubique simple
- B. Cubique Faces Centrées
- C. Cubique Centrée
- D. Non Cubique



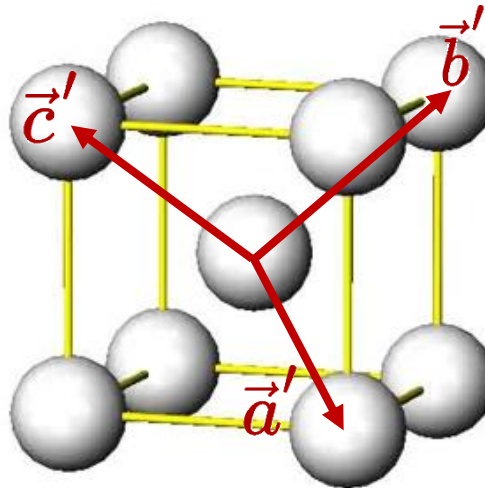
Mailles élémentaires du système cubique

La **maille élémentaire** ($\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}'$) ne contient plus qu'un atome (ou motif) par maille.

Cubique simple (C)

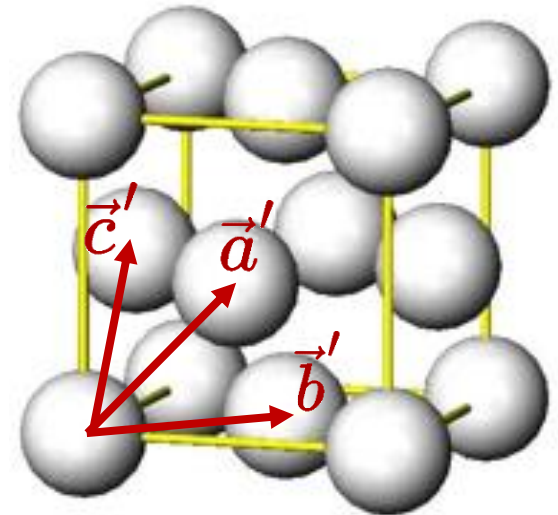


Cubique centré (CC)



$$\begin{aligned}\vec{a}' &= 1/2(\vec{a} - \vec{b} - \vec{c}) \\ \vec{b}' &= 1/2(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}) \\ \vec{c}' &= 1/2(-\vec{a} - \vec{b} + \vec{c})\end{aligned}$$

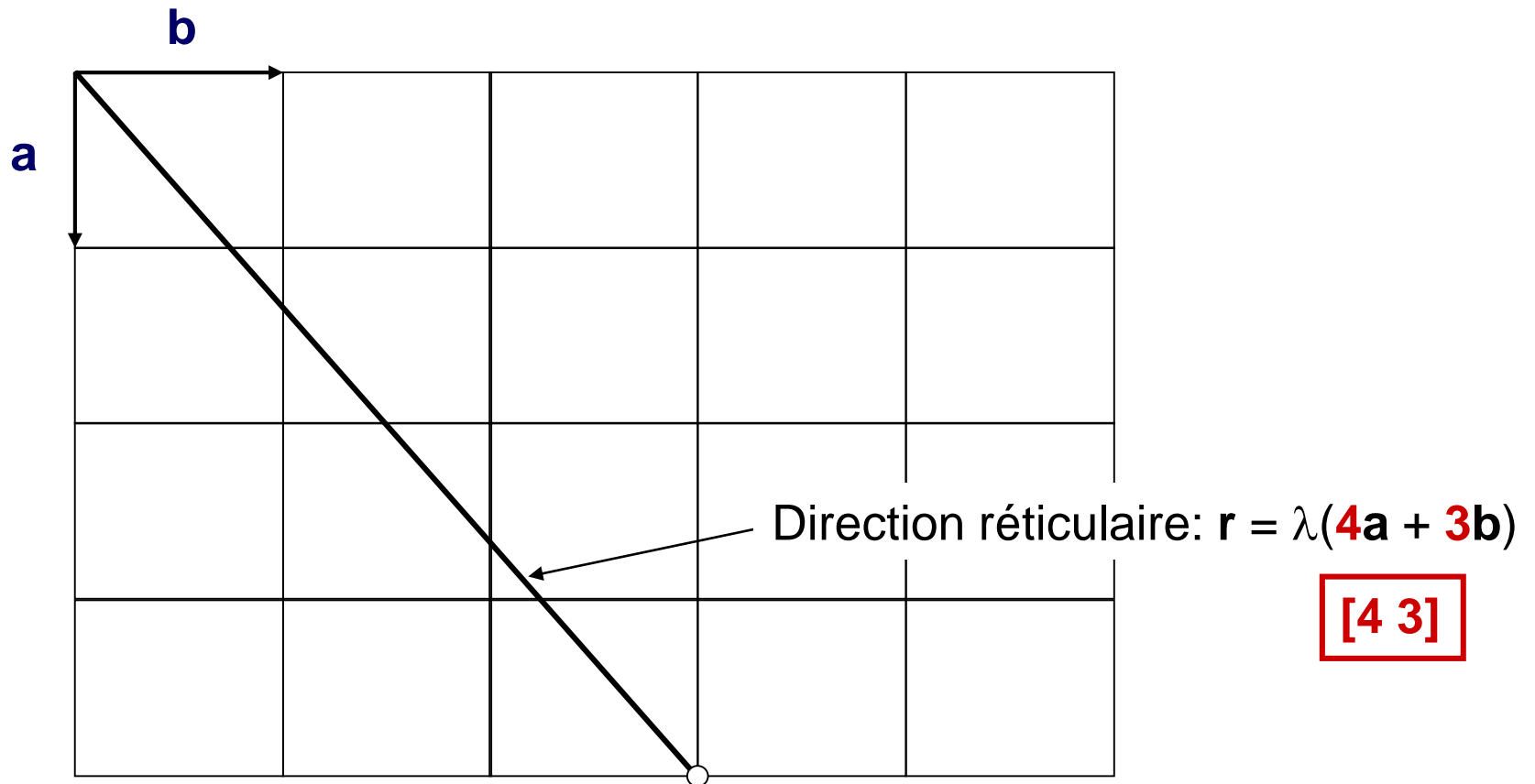
Cubique faces centrées (CFC)



$$\begin{aligned}\vec{a}' &= 1/2(\vec{a} + \vec{c}) \\ \vec{b}' &= 1/2(\vec{a} + \vec{b}) \\ \vec{c}' &= 1/2(\vec{b} + \vec{c})\end{aligned}$$

Etat cristallin – indices de Miller h, k, l

On utilise les **indices de Miller** pour désigner une **direction réticulaire [hkl]** ou un **plan réticulaire (hkl)** passant par des nœuds du réseau. En 2 dimensions, cela donne:

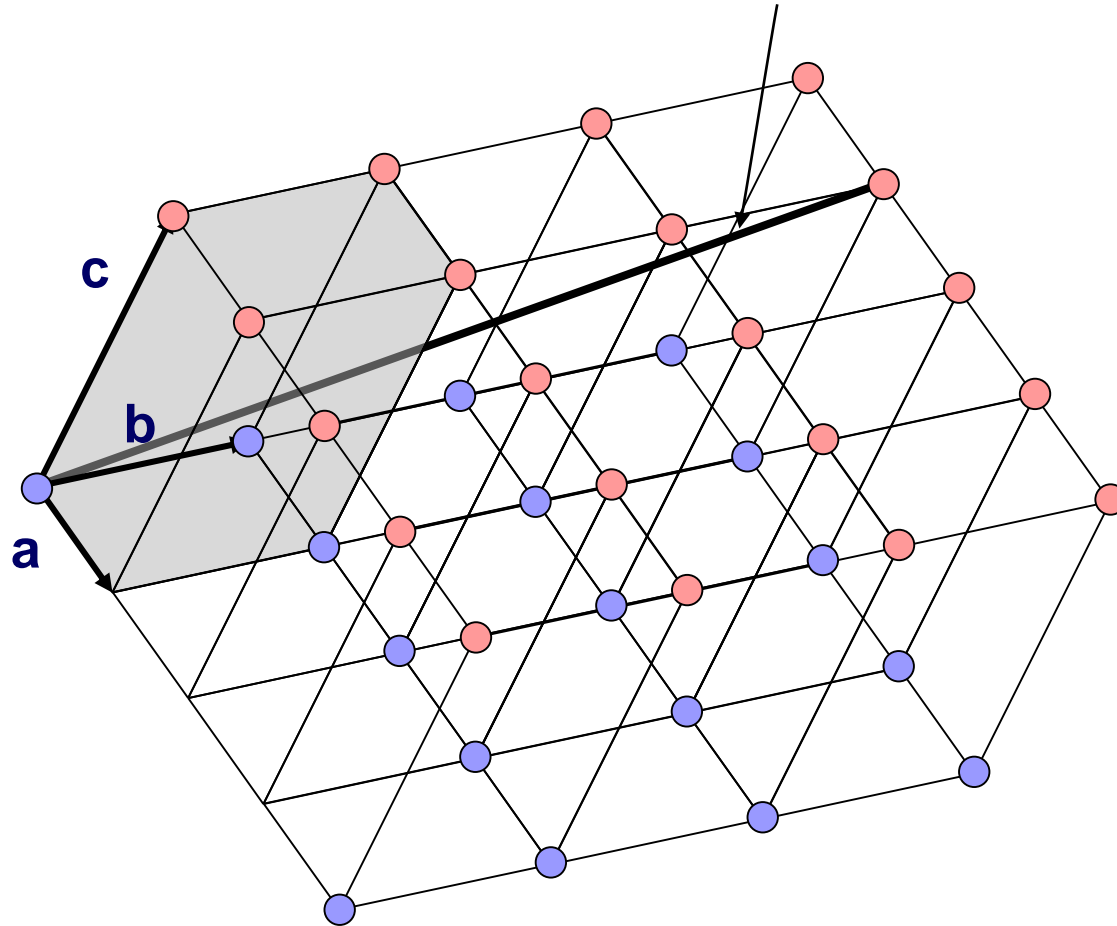


Etat cristallin – indices de Miller h, k, l

En 3 dimensions

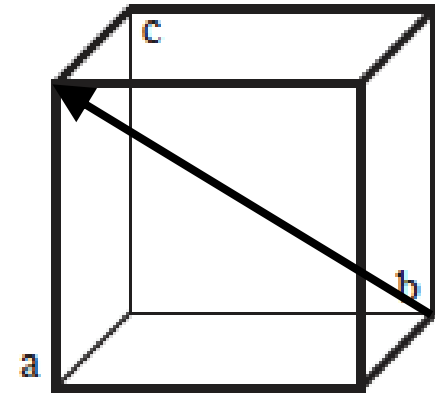
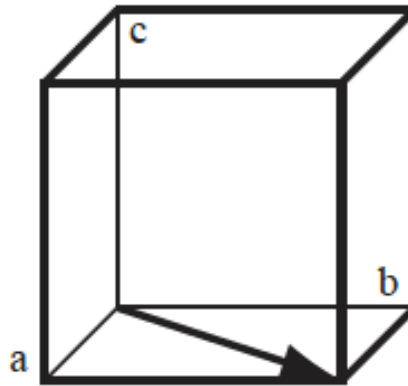
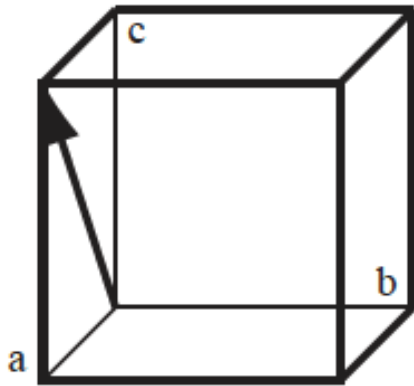
Direction réticulaire: $\mathbf{r} = \lambda(\mathbf{1a} + \mathbf{3b} + \mathbf{1c})$

[1 3 1]



- Une direction réticulaire est un **vecteur** : le point d'origine est quelconque
- [1 3 1] désigne donc toutes les droites parallèles à celle ci-dessus

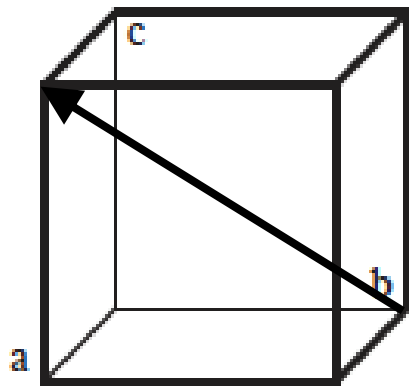
Directions réticulaires [hkl] : exemples







Les indices négatifs sont représentés par une barre au-dessus de l'indice concerné.

Indices de cette direction ?

- A. $[hkl] = [111]$
- B. $[hkl] = [11\bar{1}]$
- C. $[hkl] = [\bar{1}11]$
- D. $[hkl] = [1\bar{1}1]$



0%	0%	0%	0%
			
$[hkl] =$	$[hkl] =$	$[hkl] =$	$[hkl] =$
$[111]$	$[11\bar{1}]$	$[\bar{1}11]$	$[1\bar{1}1]$

Etat cristallin: directions [hkl] et plans (hkl)

Direction

$$\vec{r} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$$

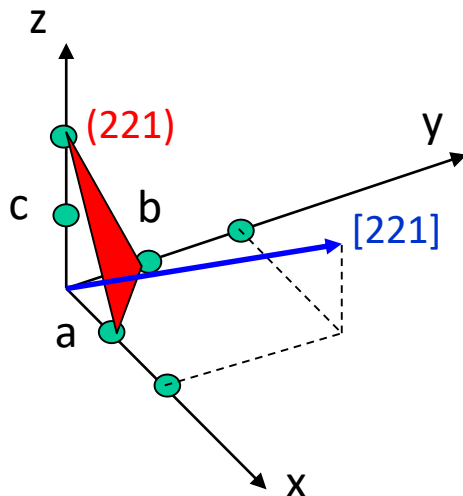
[h k l]

Série de plans parallèles :

$$h\frac{x}{a} + k\frac{y}{b} + l\frac{z}{c} = 1$$

(h k l)

Note : si la symétrie cristalline n'est pas cubique, [hkl] n'est pas nécessairement perpendiculaire aux plans (hkl).



Exemple : représenter [221] et (221) :

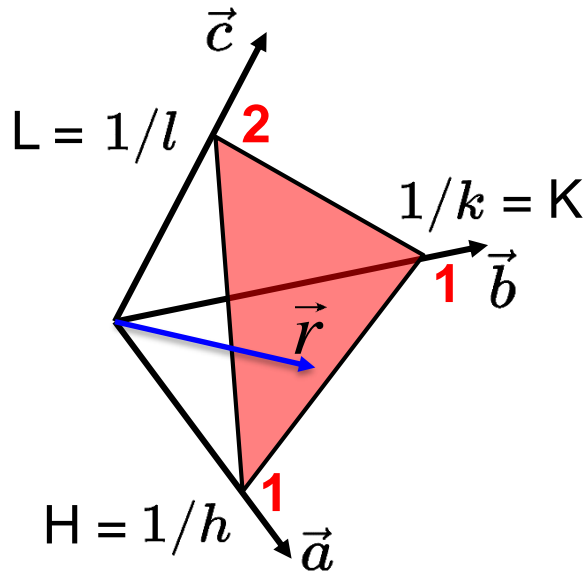
- Somme vectorielle pour [221]
- Plan (221) intersecte :
 - axe x à $x/a = 1/h = 1/2 = H$
 - axe y à $y/b = 1/k = 1/2 = K$
 - axe z à $z/c = 1/l = 1 = L$
 - Un plan parallèle passant par les positions atomiques (valeurs entières) intersecte les 3 axes à $x=1, y=1, z=2$.
 - On a multiplié ici (H,K,L) par le PPCM de (h,k,l) = 2

Etat cristallin: plans réticulaires (hkl)

Série de plans parallèles :
$$h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c} = 1$$

Autre équation
de plans

$$\begin{aligned}\vec{r} &= \frac{\vec{a}}{h} + \lambda \left(\frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h} \right) + \mu \left(\frac{\vec{c}}{l} - \frac{\vec{a}}{h} \right) \\ &= \frac{\vec{a}}{h} (1 - \lambda - \mu) + \frac{\vec{b}}{k} \lambda + \frac{\vec{c}}{l} \mu \quad (\lambda, \mu) \in \mathbb{R}\end{aligned}$$



(hkl) à partir des intersections sur les axes :

- On mesure les points d'intersection avec les axes : **H=1, K=1, L=2**
- On déduit $(h,k,l) = (1/H, 1/K, 1/L) = (1, 1, \frac{1}{2})$
- On veut des entiers, donc on multiplie (h,k,l) par le PPCM de $(H,K,L) = 2$
- **(h,k,l) = (221)**

Détermination des indices (hkl)

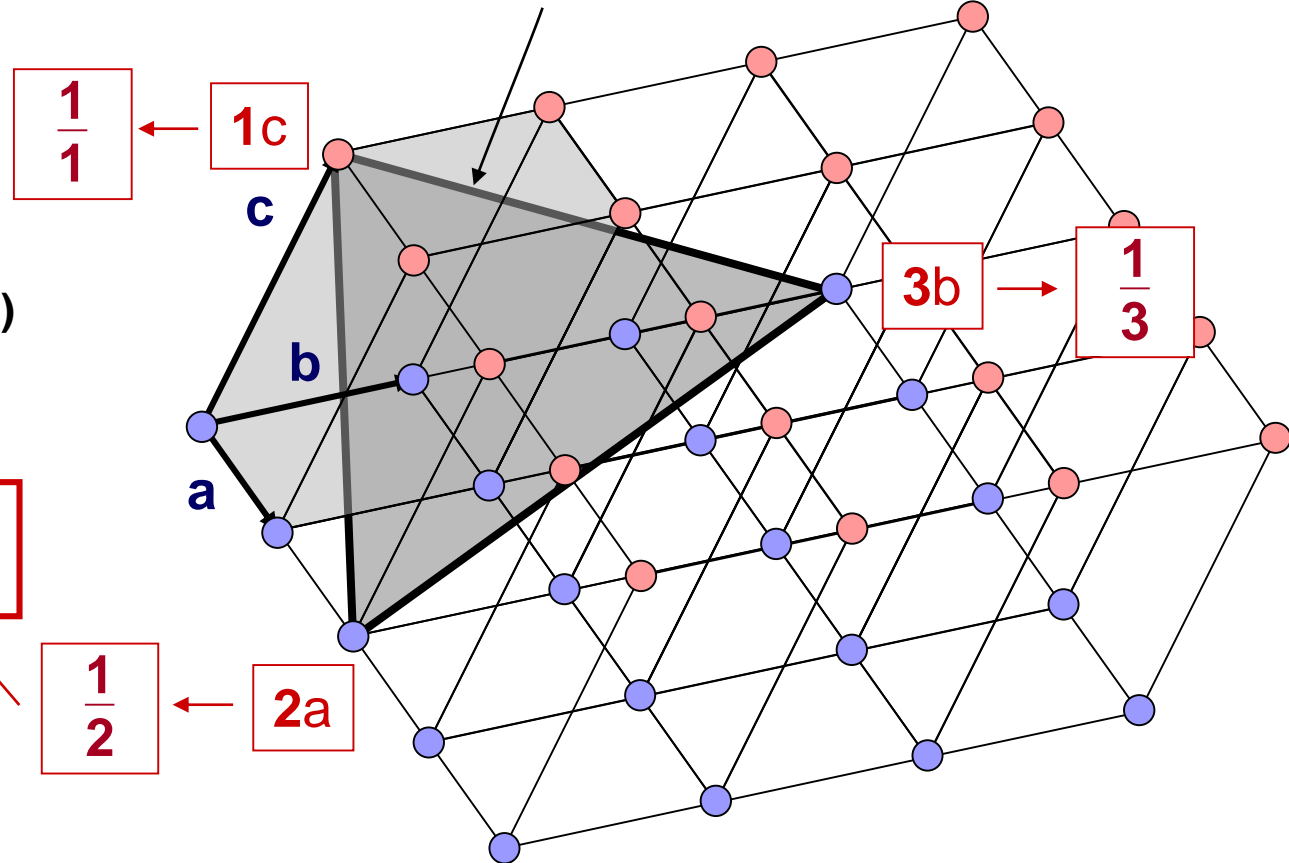
(h,k,l) ?

Plan réticulaire:

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

PPCM(H,K,L) = PPCM(2,3,1)

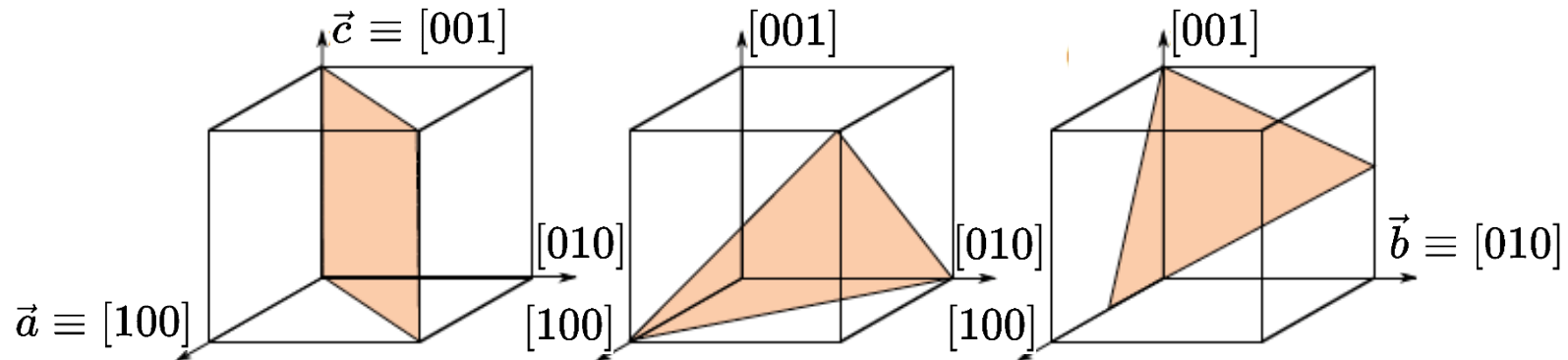
$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{3} & \frac{1}{1} \end{pmatrix} \times 6 = (3 \ 2 \ 6)$$



→ (h,k,l) = (326)

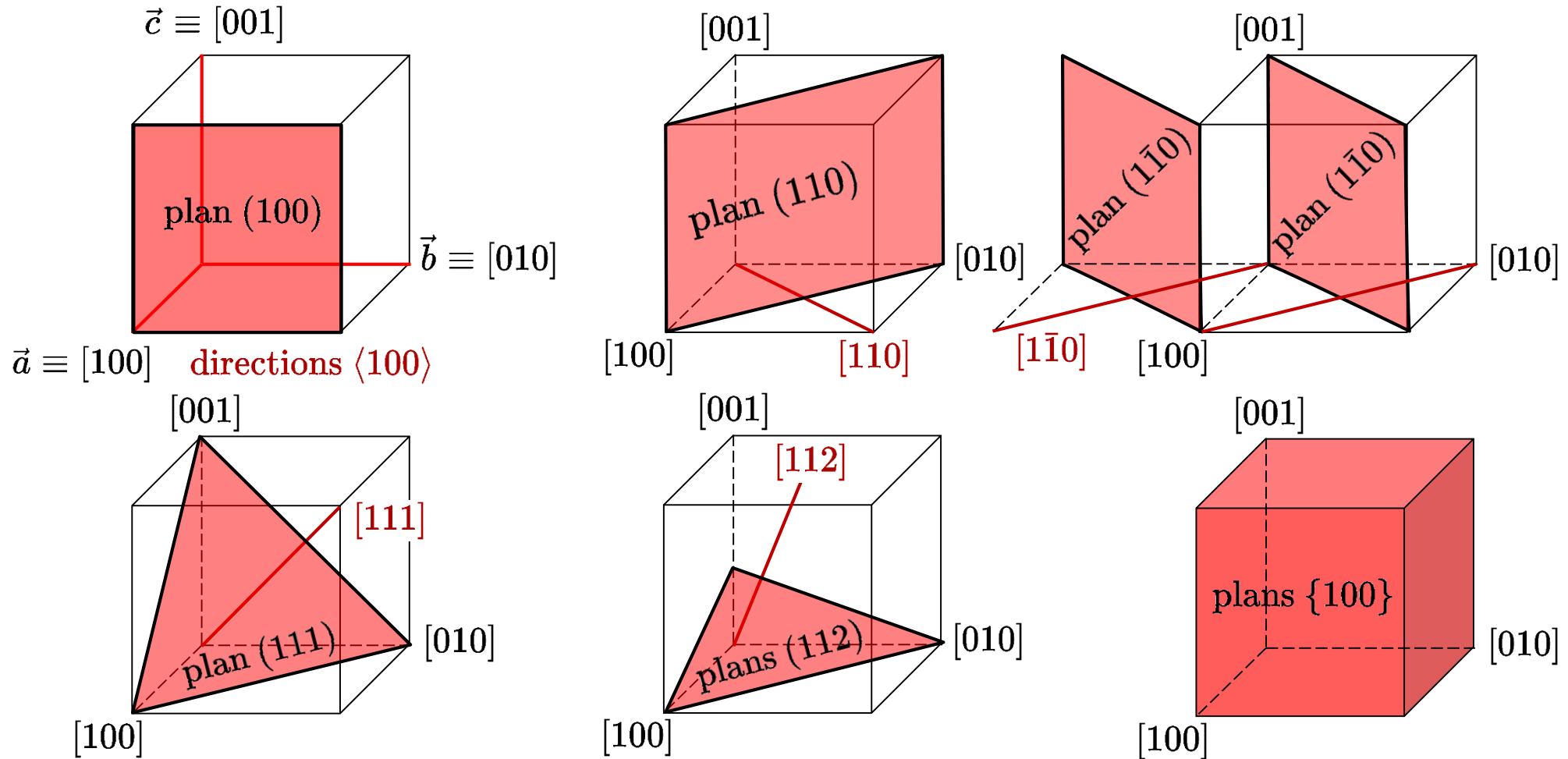
Détermination des indices (hkl)

- Si le plan passe par l'origine, le translater le long d'une direction réticulaire d'une longueur égale à un paramètre de maille (ce qui revient à traduire l'origine, sans changer l'orientation des axes)
- Si le plan est parallèle à un axe, on considère qu'il l'intercepte «à l'infini», i.e. l'inverse est nul
- Le plan coupant les axes (a, b, c) en (H, K, L), on prend les inverses (1/H, 1/K, 1/L)
- On multiplie ces coefficients par leur plus petit commun multiple (PPCM)
- Les coefficients $h = \text{PPCM}(H,K,L)/H$, $k = \text{PPCM}(H,K,L)/K$, et $l = \text{PPCM}(H,K,L)/L$ sont les indices de Miller du plan. Ce sont des nombres premiers entre eux. Si un indice est négatif, on l'écrit avec une barre au-dessus.



Etat cristallin: Indices de Miller

Quelques exemples:



Une famille de **plans** (hkl) équivalents est désignée par **{hkl}**

Une famille de **directions** [hkl] équivalentes est désignée **\langle hkl \rangle**

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;

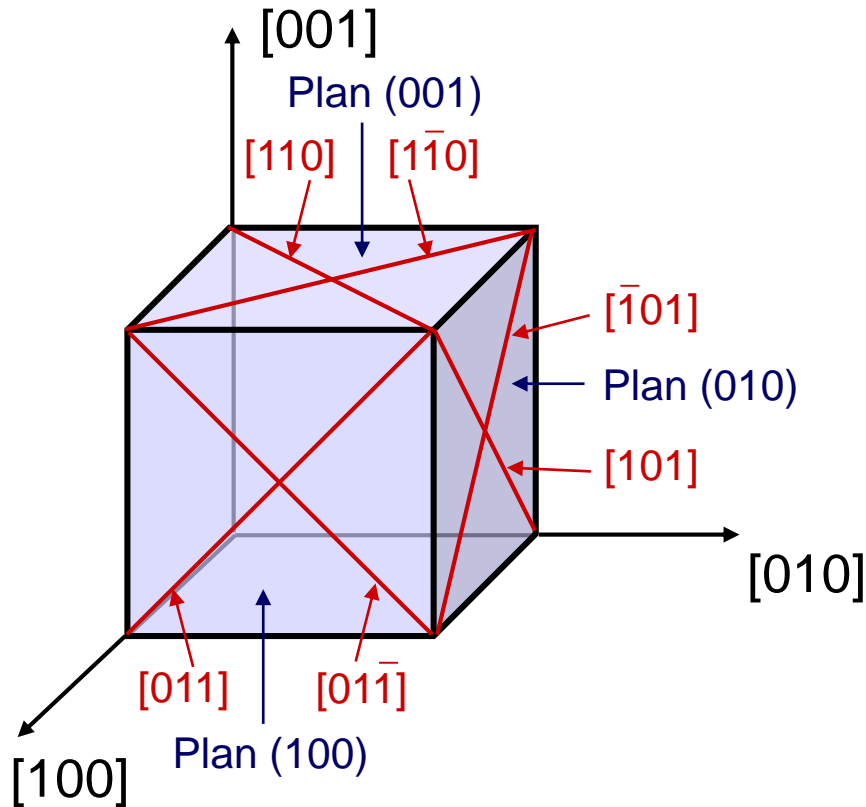
Il se définit aussi par un point et une direction perpendiculaire au plan.

- 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 leurs normales.
- **Dans le système cubique, (hkl) est perpendiculaire à [hkl]**

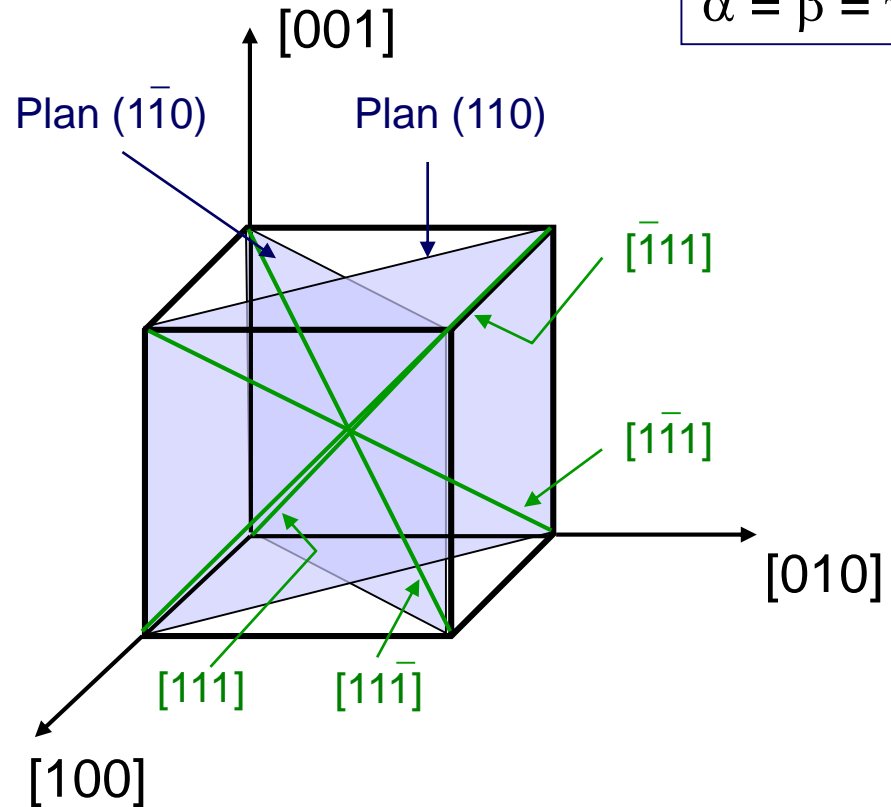
Etat cristallin – les symétries

La structure cristalline **cubique** est très symétrique :

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



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

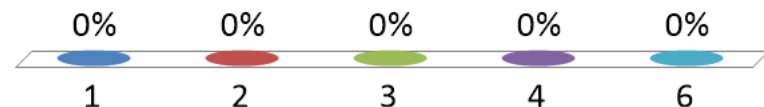


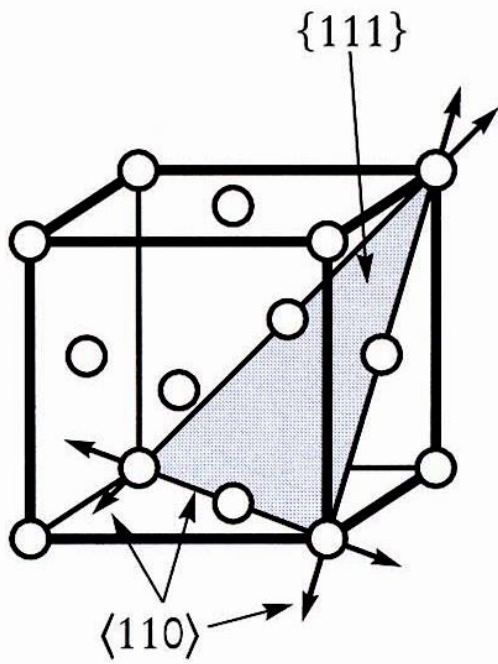
4 directions $\langle 111 \rangle$, symétrie 3
6 plans $\{110\}$ de symétrie

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

Combien de plans (111) non parallèles y a-t-il dans une maille cubique conventionnelle ?

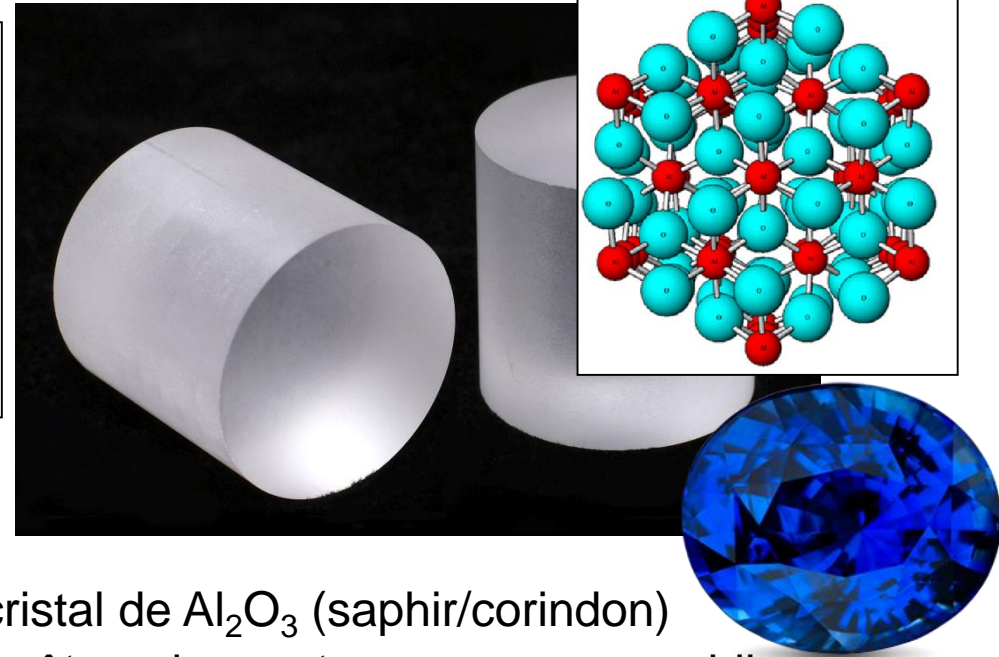
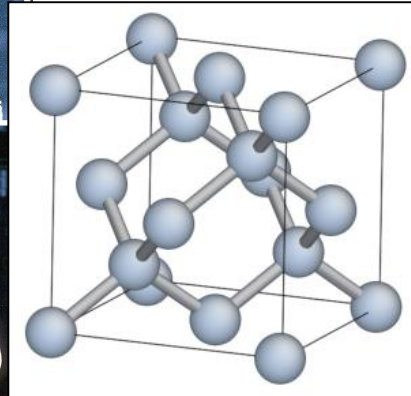
- A. 1
- B. 2
- C. 3
- D. 4
- E. 6





Observations et défauts de l'état cristallin

Certaines applications (électronique, détecteurs, bijoux, aubes monocristallines, ...) requièrent d'avoir **un monocristal**, i.e. un composant où l'arrangement des atomes (molécules) est unique dans toute la pièce.



Monocristal de Al_2O_3 (saphir/corindon)
pour fenêtres de montres ... ou comme bijou

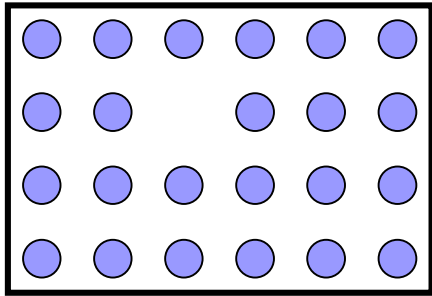
Monocristal de **Si** pour ensuite être découpé en wafers
sur lesquels seront imprimés les circuits intégrés

https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/elmat_en/kap_6/illustr/i6_1_2.html

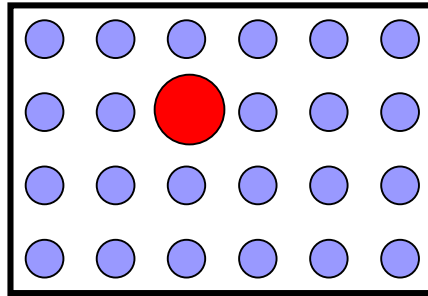
<https://www.directindustry.com/prod/creatoroptics/product-204781-2124969.html>

Observations et défauts de l'état cristallin

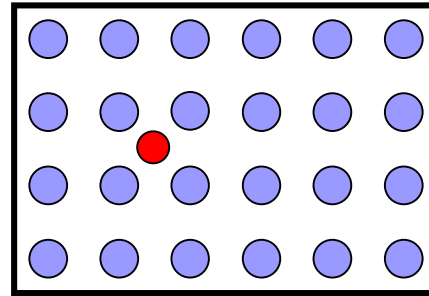
Le monocristal parfait n'existe pas, même si la densité de défauts peut être très faible, notamment pour le silicium ! Types de **défauts**:



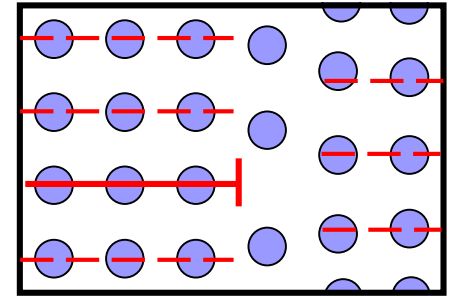
Lacune



Défaut ponctuel
(substitutionnel)



Défaut ponctuel
(interstitiel)



Dislocation

- Lacune : un site du réseau cristallin est inoccupé (densité augmente avec T)
- Impureté substitutionnelle : un site occupé par un atome étranger (e.g. solution solide Ni-Cu)
- Impureté interstitielle : un atome (petit) est inséré entre les atomes du réseau (e.g. C dans le réseau cc ou cfc du fer)
- Dislocation : une rangée d'atomes manque sous l'effet de déformations plastiques (notion abordée plus loin pour les propriétés mécaniques)

Observations et défauts de l'état cristallin

Cependant, la plupart des matériaux sont **polycristallins**: la pièce est faite d'une multitude de **grains** ayant tous la **même structure** cristalline, mais chacun avec une **orientation différente** (c-a-d axes **a,b,c** subissant une rotation d'un grain à l'autre).

Autre défaut par rapport au monocristal :
joint de grain (interface entre grains)

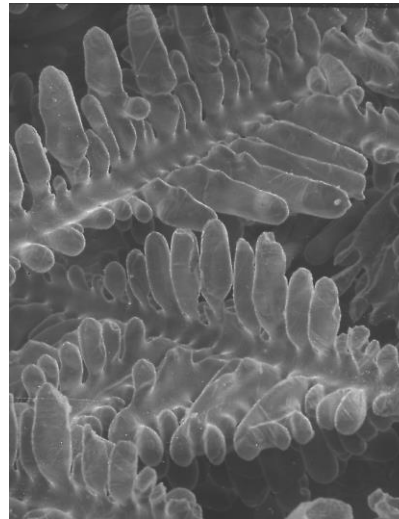
Autre défaut par rapport au monocristal pur : nouvel arrangement (local) d'atomes



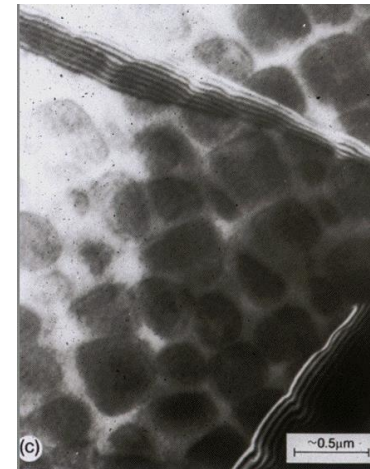
Aube de turbine Ni
(10 cm)



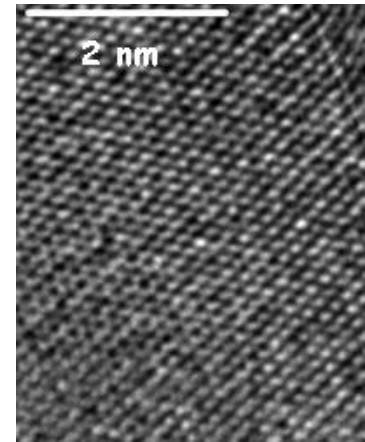
Grains
(mm)



Dendrites
(10-100 μm)



Précipités Ni_3Al
(10-100 nm)



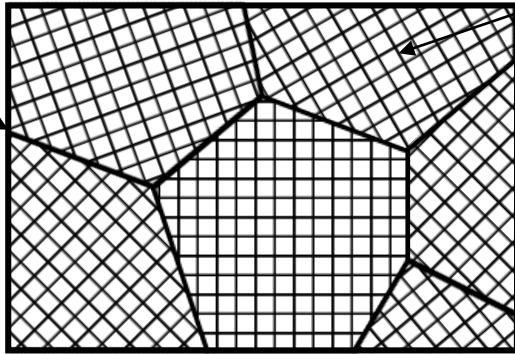
Atomes
(0.1 nm)

Pièce métallique

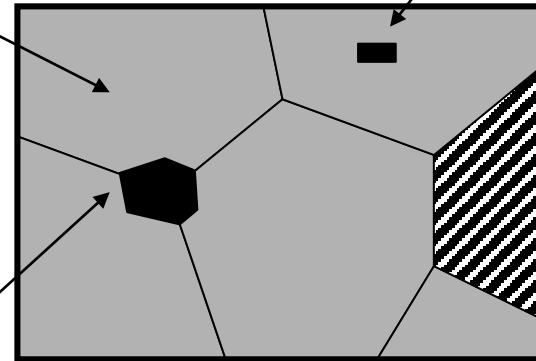
Observations et défauts de l'état cristallin

Mis à part la présence de grains, d'autres **phases** (=arrangements atomiques) peuvent aussi être présentes (matériaux polyphasés).

Joints de grains



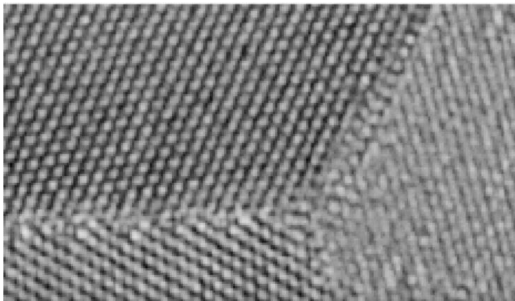
Grains



Précipité au sein d'un grain

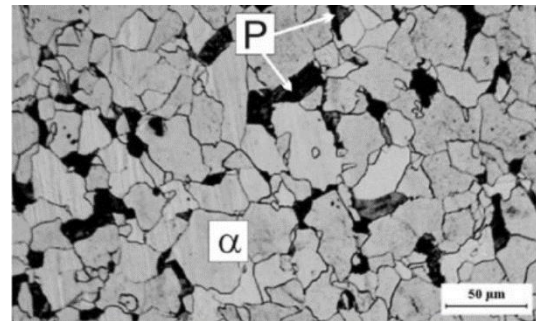
Précipité au joint de grain

Grain constitué de 2 phases



Microscopie Electronique Haute
Résolution de joints de grains dans Y:ZrO₂

K. Mekle et al. DOI: [10.1557/PROC-654-AA1.6.1](https://doi.org/10.1557/PROC-654-AA1.6.1)



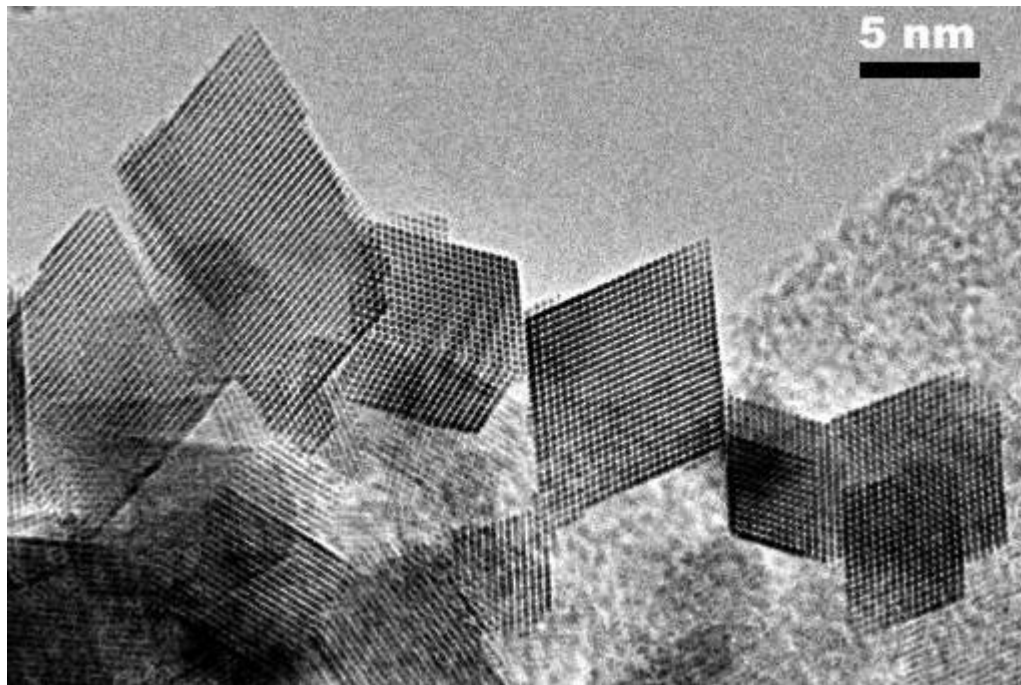
Micrographie de ferrite α (CC) et
Pearlite (Fe + Fe₃C)

S.D. Martin et al. DOI: [10.1179/174328408X265640](https://doi.org/10.1179/174328408X265640)

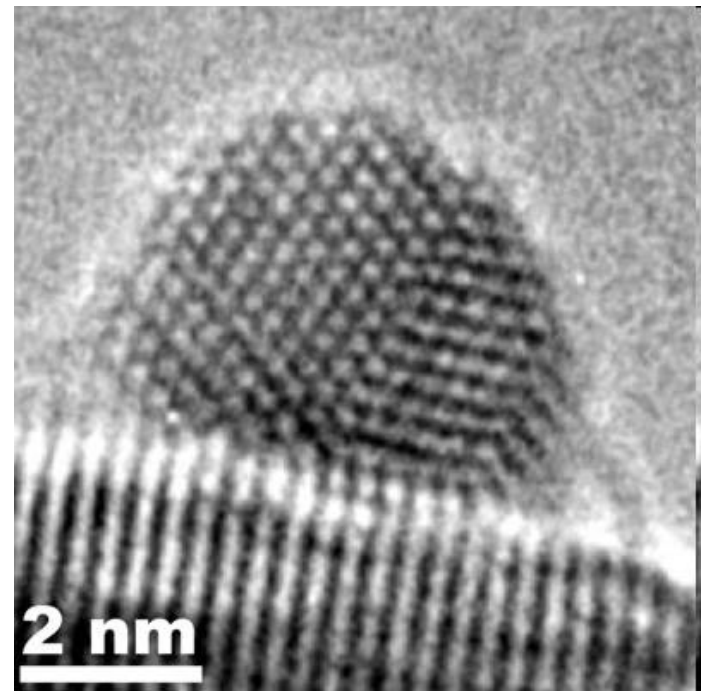
Observations et défauts de l'état cristallin

Actuellement, avec la **Microscopie Electronique en Transmission (MET) à Haute Résolution (HR)**, on peut observer directement l'arrangement des atomes, ou en tout cas des plans atomiques

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



Nanocristal d'Ag
déposé sur du ZnO



Observations et défauts de l'état cristallin

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

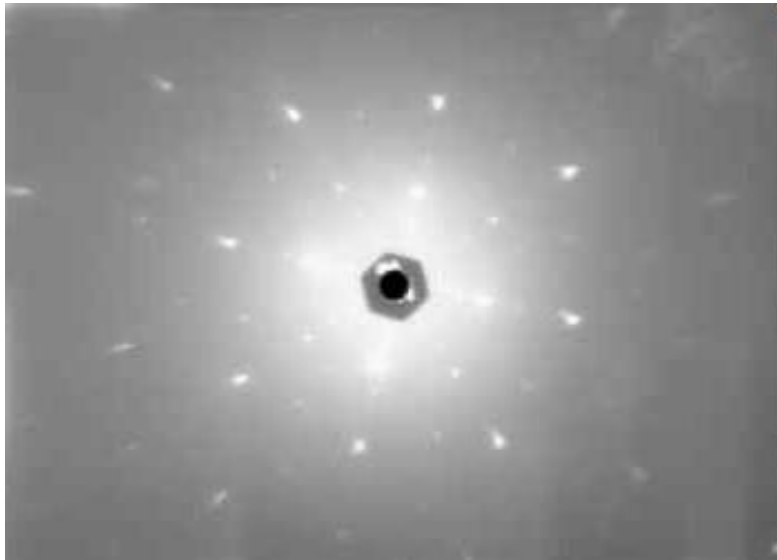
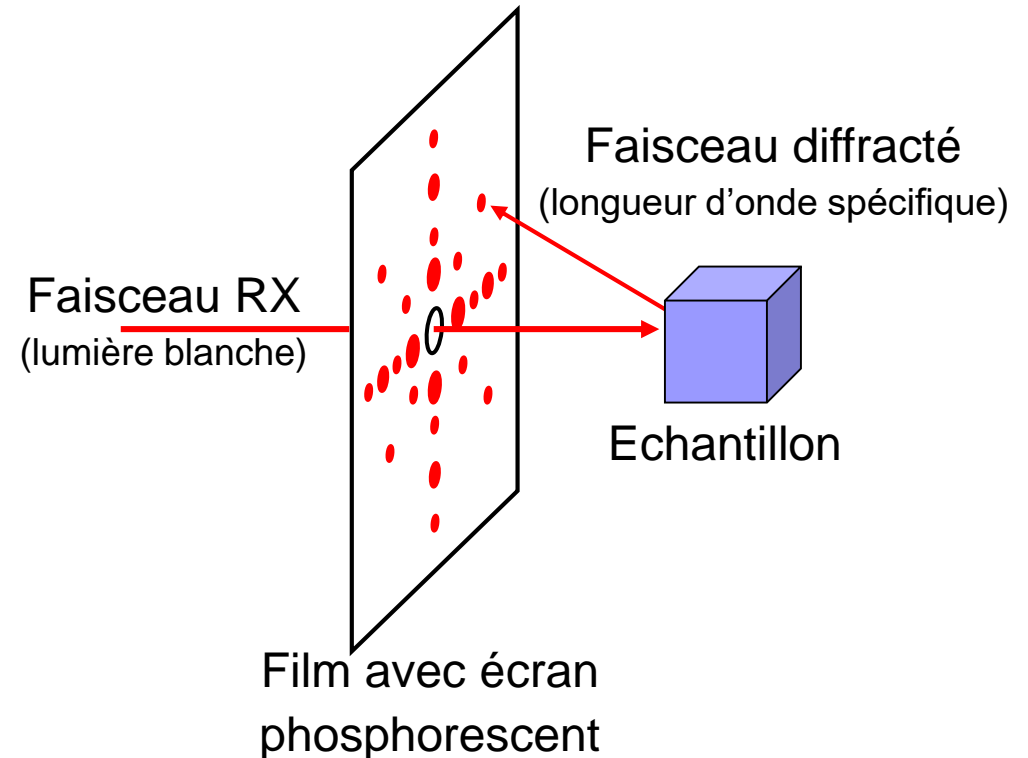


Figure de diffraction de Laue pour un cristal de fer

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



Principe de la diffraction de Laue

Observations et défauts de l'état cristallin

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 :

$$E = h\nu$$
$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$E [\text{eV}] = \frac{hc}{\lambda} \approx \frac{1240}{\lambda [\text{nm}]}$$

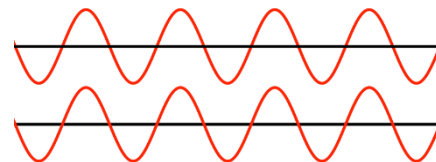
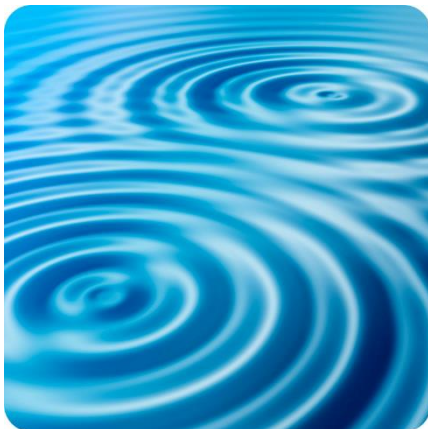
h : constante de Planck

$$= 6.62 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

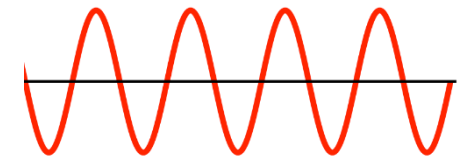
c : vitesse de la lumière

$$= 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$

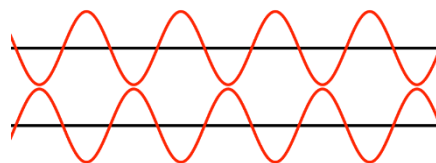
Comme les ondes sonores, ou les ondes mécaniques à la surface de l'eau, ces ondes peuvent s'additionner (en phase) ou s'annihiler (opposition de phase).



Interférence
→
Constructive



Décalage des ondes de $n\lambda$



Interférence
→
Destructive



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

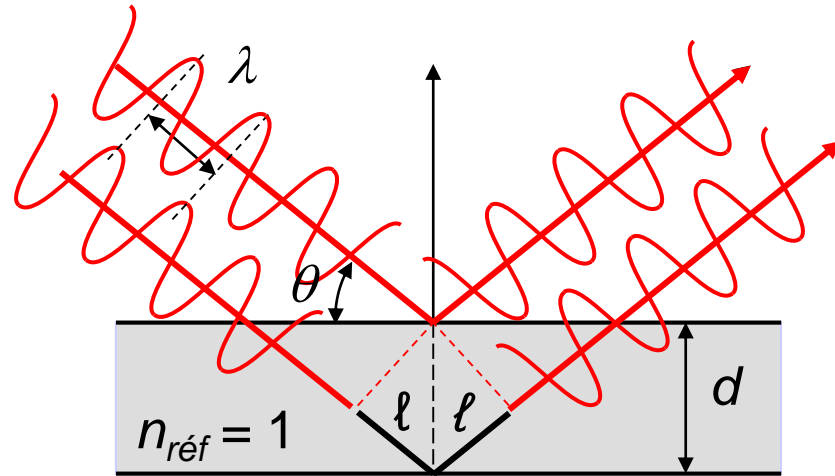
Observations et défauts de l'état cristallin

Le phénomène est analogue à la décomposition de la **lumière blanche** (toutes les longueurs d'onde du visible) par un film liquide



Interférences de la lumière
sur un film d'huile

www.answers.com/topic/optics

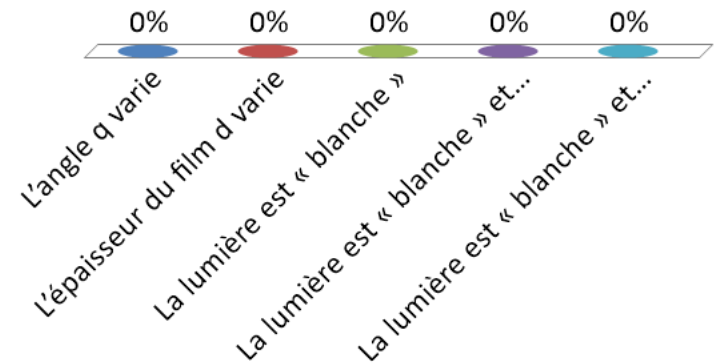


Diffraction : les ondes lumineuses réfléchies par les deux surfaces seront **constructives** (en phase), si la différence de chemin optique est un multiple (n) de la longueur d'onde:

$$2\ell = 2d \sin \theta = n\lambda$$

Qu'est-ce qui explique le passage des différentes couleurs sur le film d'huile ?

- A. L'angle θ varie
- B. L'épaisseur du film d varie
- C. La lumière est « blanche »
- D. La lumière est « blanche » et l'épaisseur du film d varie
- E. La lumière est « blanche » et l'angle θ varie



Observations et défauts de l'état cristallin

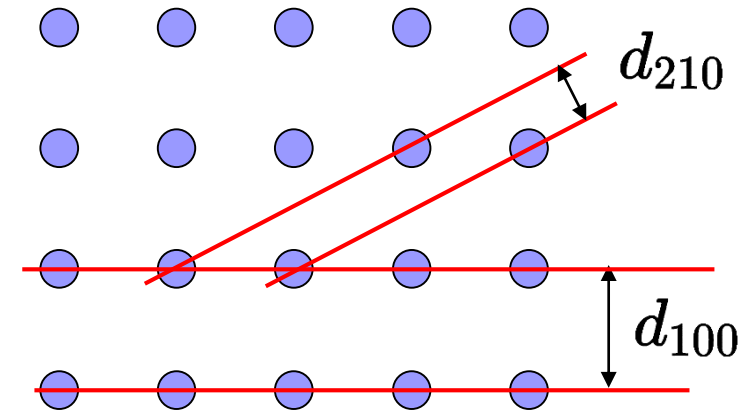
La différence est que pour un cristal, on peut distinguer de **nombreux plans atomiques diffractant** le rayonnement (ex : **rayons X**)

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

La **loi de Bragg, condition de diffraction**, est toujours la même:

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

La figure de diffraction (θ variable) **reflète la symétrie du cristal : on mesure $d_{hkl}(\theta)$, si λ fixé**

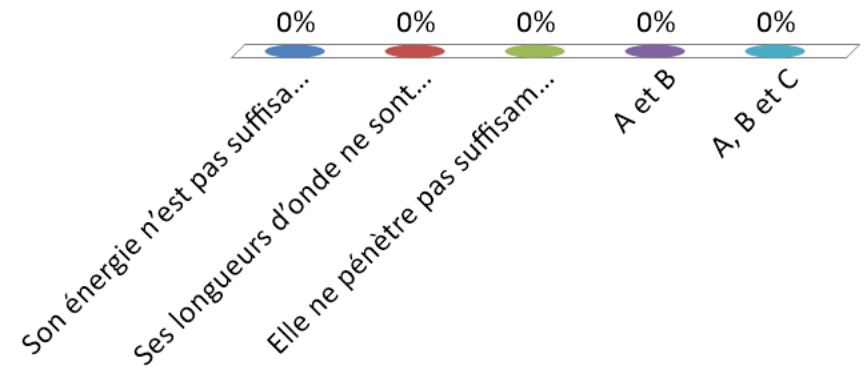


En reprenant les indices de Miller (hkl) des plans, on montre facilement pour un réseau cubique que:

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

Pourquoi ne peut-on pas utiliser de la lumière visible pour mesurer les distances entre plans atomiques ?

- A. Son énergie n'est pas suffisante
- B. Ses longueurs d'onde ne sont pas appropriées
- C. Elle ne pénètre pas suffisamment dans la matière
- D. A et B
- E. A, B et C



Résumé

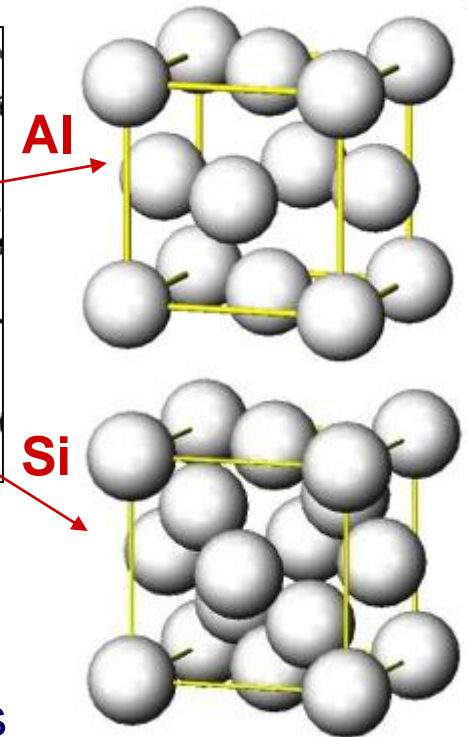
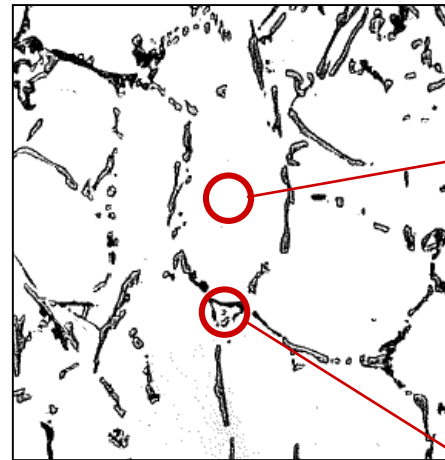
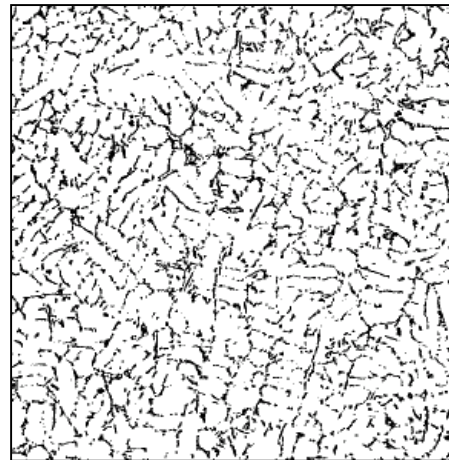
- Un **crystal** est un arrangement périodique d'atomes qui se caractérise par un **réseau** et un **motif**.
- Le **réseau** est décrit par 3 vecteurs de base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ selon 7 systèmes cristallins et 14 réseaux de Bravais.
- Le réseau cristallin fait apparaître deux types de **maille élémentaire**. La maille **primitive** se translate selon les vecteurs du réseau de Bravais. La maille **conventionnelle** se translate selon les vecteurs du repère lié au système cristallin.
- On utilise les **indices de Miller** pour désigner une **direction réticulaire** **[hkl]** ou un **plan réticulaire (hkl)** passant par des nœuds du réseau.
- Les distances entre plans (hkl) peuvent se mesurer par **diffraction** d'un rayonnement à longueur d'onde λ appropriée (ex: rayons X).
- L'état cristallin se caractérise aussi par la présence de **défauts** : lacunes, impuretés, dislocations, joints de grain, précipités.

Table des matières

- Etat Cristallin:
 - Réseaux cubiques et mailles élémentaires
 - Indices de Miller
 - Observations et défauts de l'état cristallin
- Structure de la matière
 - Alliages métalliques
 - Céramiques
 - Matériaux amorphes – verres
 - Matériaux organiques – polymères

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

Les alliages métalliques sont souvent des **composites** constitués d'une matrice ductile renforcée par des précipités (2^e phase) plutôt durs. La matrice métallique adopte en général la structure **cubique à faces centrées**, **cubique centrée** ou **hexagonale compacte**.

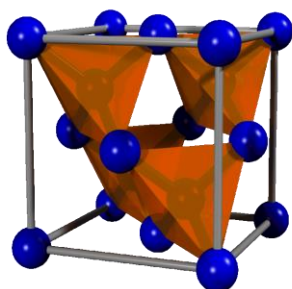
Structure des alliages métalliques

L'élément principal (solvant) forme la structure **CC**, **CFC** ou **hexagonale**

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

Structure des alliages métalliques

L'élément principal (solvant) forme la structure **CC**, **CFC** ou **hexagonale**

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

Structure des alliages métalliques

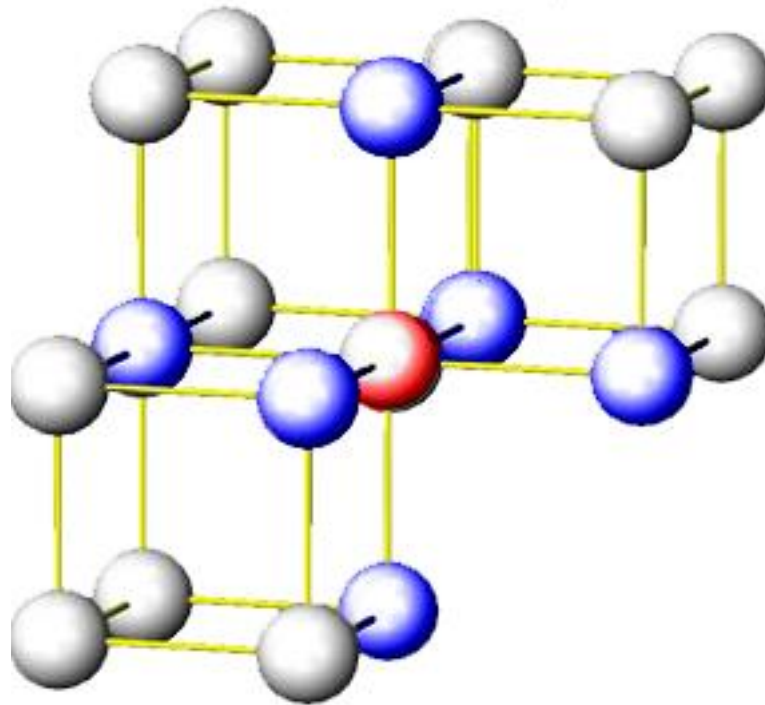
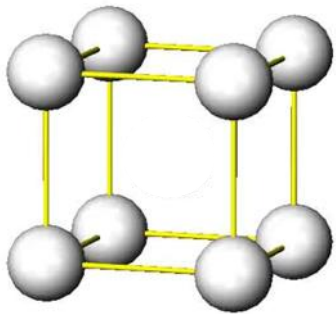
L'élément principal (solvant) forme la structure **CC**, **CFC** ou **hexagonale**

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

Structure des alliages métalliques

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

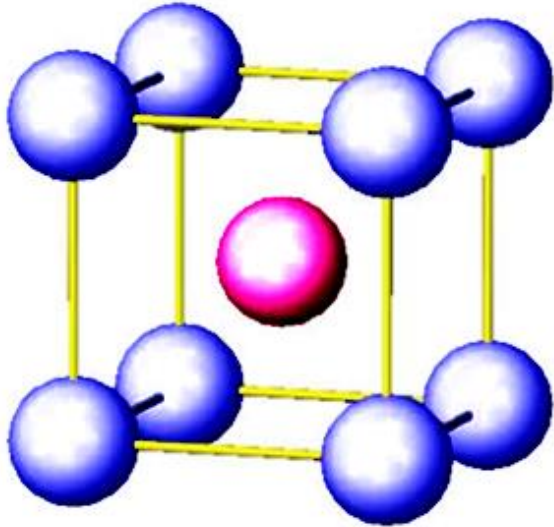
□ Le **nombre de coordination**: le nombre de plus proches voisins



Pour le réseau cubique simple, il y a **6 plus proches voisins** selon des directions $\langle 100 \rangle$

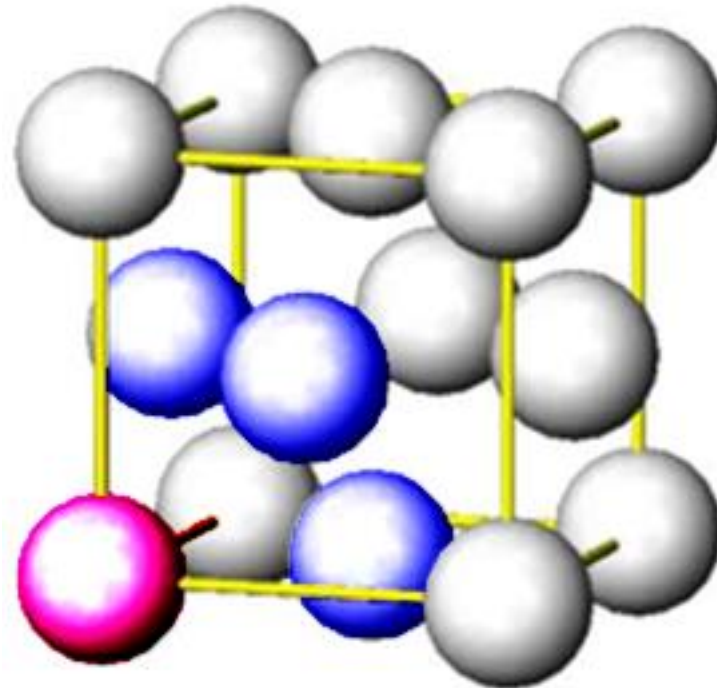
Structure des alliages métalliques

Pour le **système cubique centré**, il y a 8 plus proches voisins selon des directions $\langle 111 \rangle$.



nombre de coordination: 8

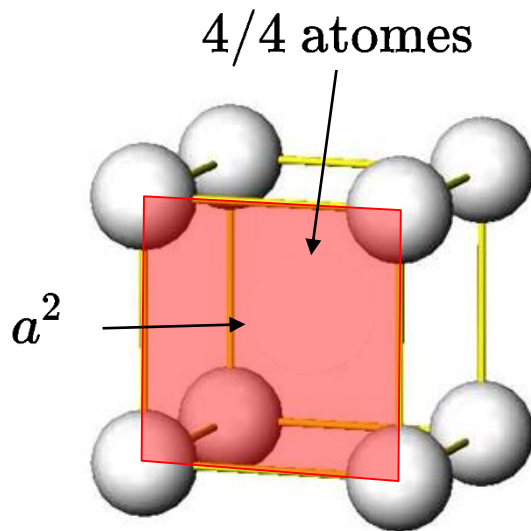
Pour le **système cubique à faces centrées**, il y a 12 plus proches voisins selon des directions $\langle 110 \rangle$.



nombre de coordination: 12

Structure des alliages métalliques

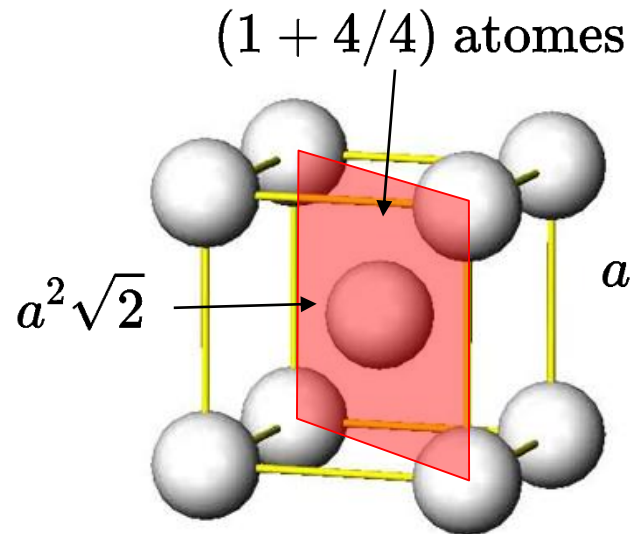
- ❑ Les **plans d'empilement compact** : plans dans lesquels la densité d'atomes est la plus grande



Cubique simple:
Plans denses {100}
avec

$$1 \text{ atome}/a^2$$

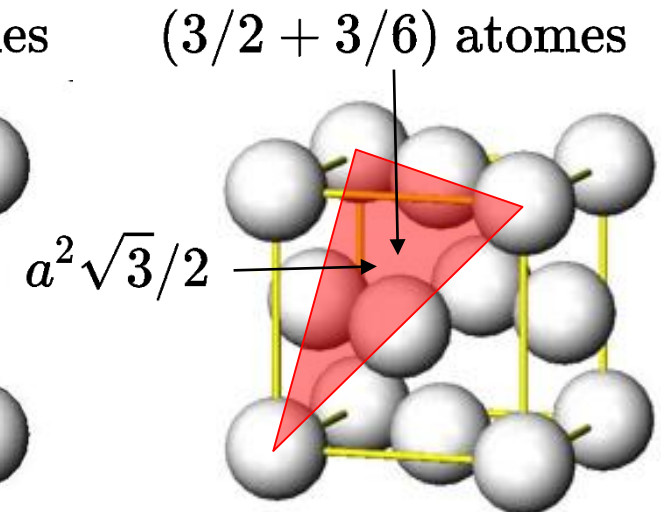
1



Cubique centré:
Plans denses {110}
avec

$$2 \text{ atomes } /(\sqrt{2}a^2)$$

1.4



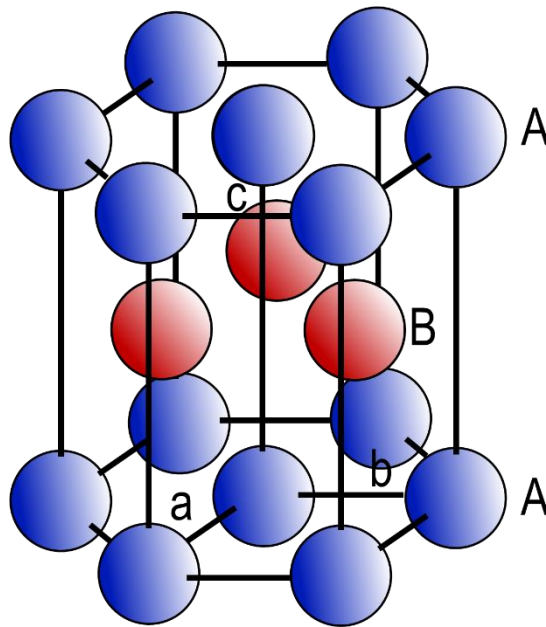
Cubique à faces centrées:
Plans denses {111}
avec

$$4 \text{ atomes } /(\sqrt{3}a^2)$$

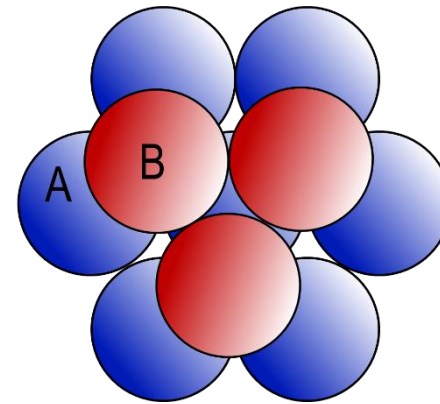
2.3

Structure des alliages métalliques

Quelle différence y a-t-il entre la structure cubique à faces centrées (empilement le plus compact de sphères dures), typique de l'aluminium, et la structure hexagonale compacte, typique du **magnésium** ?



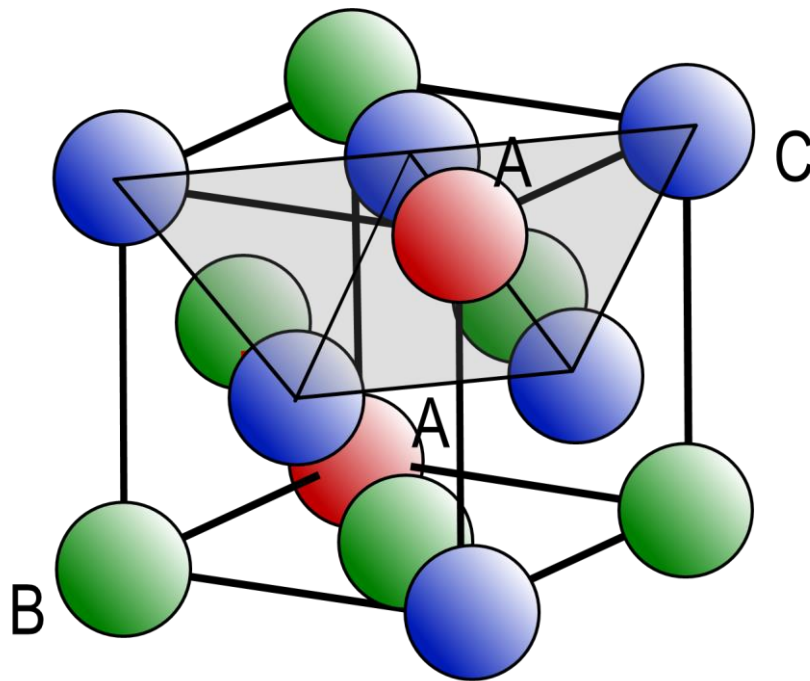
Vue selon l'axe c de la structure hexagonale



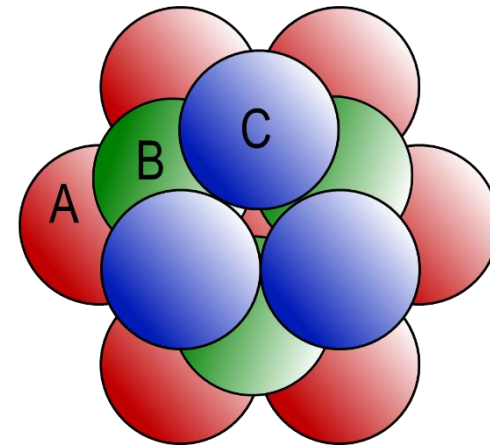
La **structure hexagonale compacte** (HC) est caractérisée par $a = b$, avec un angle de 120° entre les deux vecteurs, et le vecteur **c** perpendiculaire au plan formé par les vecteurs **a** et **b**. Elle équivaut à empiler des sphères dures de rayon $a/2$ selon des couches alternées **A, B, A, B, A.....**

Structure des alliages métalliques

Quelle différence y a-t-il entre la structure **cubique à faces centrées** (empilement le plus compact de sphères dures), typique de l'aluminium, et la structure hexagonale compacte, typique du magnésium ?



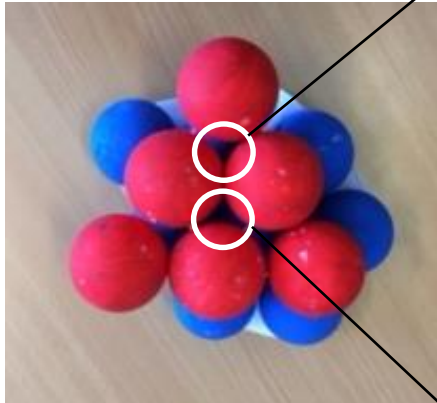
Vue selon l'axe $\langle 111 \rangle$ de la structure cfc



La structure CFC vue selon une direction $[111]$ équivaut à empiler des sphères dures de rayon $a/(2\sqrt{2})$ selon des couches alternées A, B, C, A, B, C,

Structure des alliages métalliques

2 sites possibles:



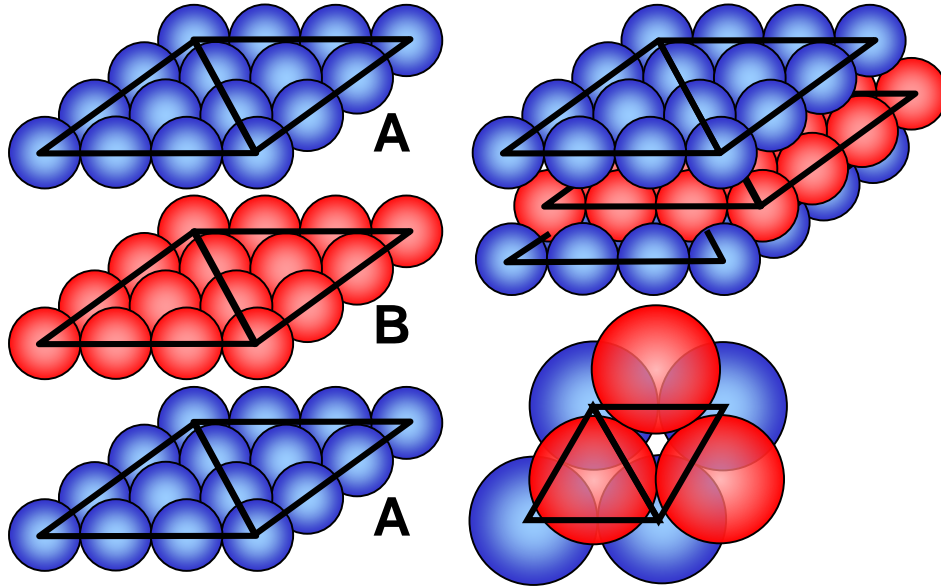
Structure
Hexagonale
Compacte (HC)



Structure Cubique
à Faces Centrées
(CFC)

Structure des alliages métalliques

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

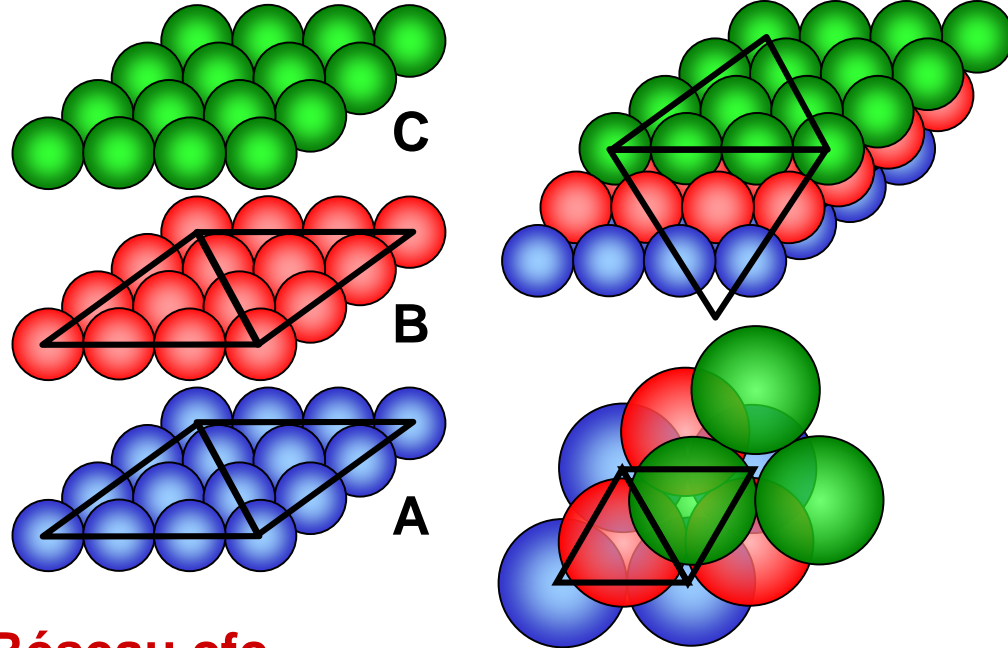


Réseau hc

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

A – B – A – B – A – B ...

Zn – Mg – Ti – Zr ...



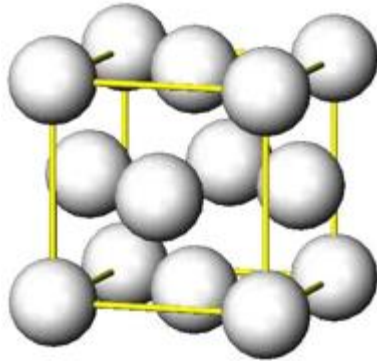
Réseau cfc

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

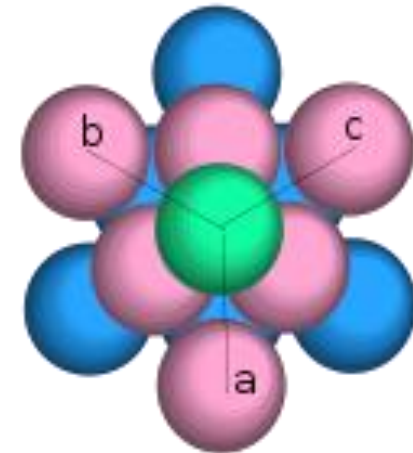
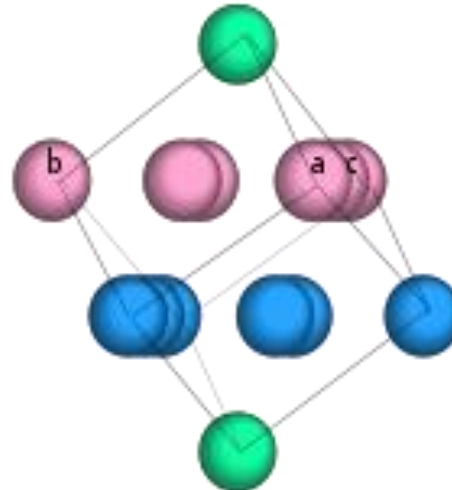
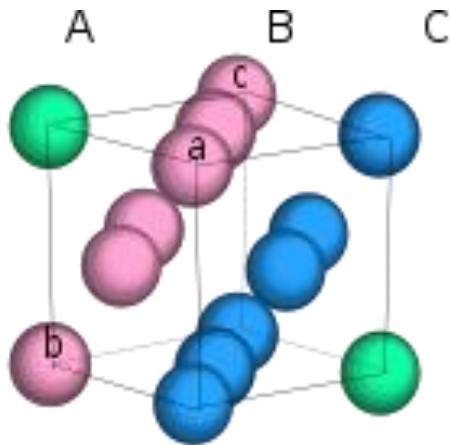
A – B – C – A – B – C – A ...

Al – Cu – Ni – Ag – Au – Fe ...

Cubique faces centrées



- Coordination: 12
- Empilement de plans (111)



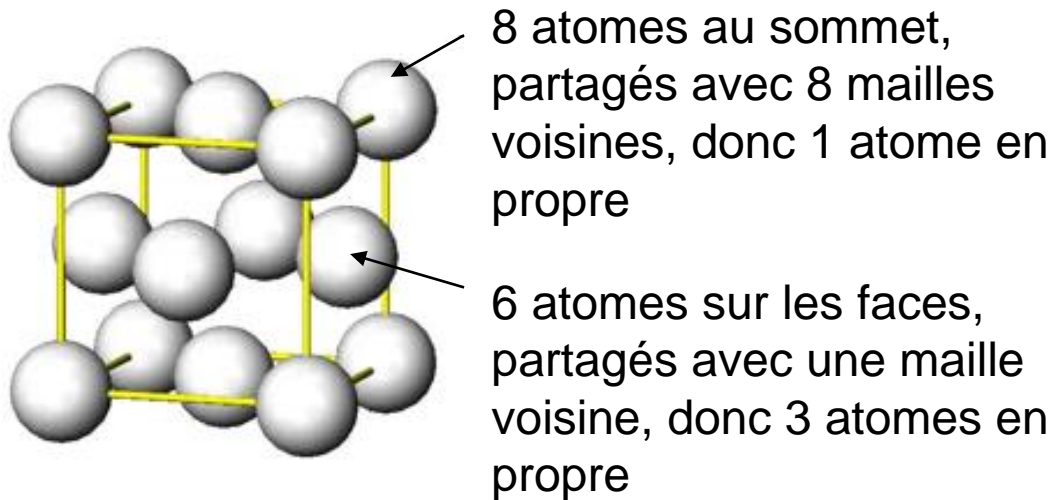
Empilement compact Cubique Faces Centrées
(cubic close- pack CCP, ABC)

Structure des alliages métalliques

A partir de la maille et la masse molaire, on peut déduire:

- ❑ La compacité, i.e., le pourcentage de volume occupé par des sphères dures se touchant
- ❑ La masse spécifique du matériau

Exemple: structure CFC



4 atomes en propre dans un volume a^3

Masse spécifique:

$$\rho = \frac{M_{mole}}{N_A} \times \frac{\text{Nbre atomes}}{a^3}$$

Nickel: $M_{mole} = 58.7 \text{ g}$

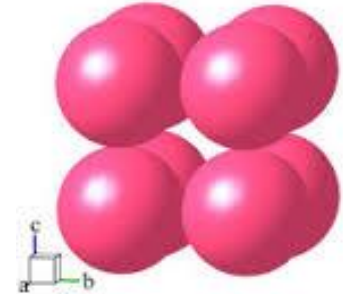
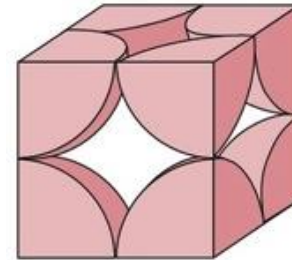
$a = 0.352 \text{ nm}$

$$\rho = 8.9 \text{ g/cm}^3$$

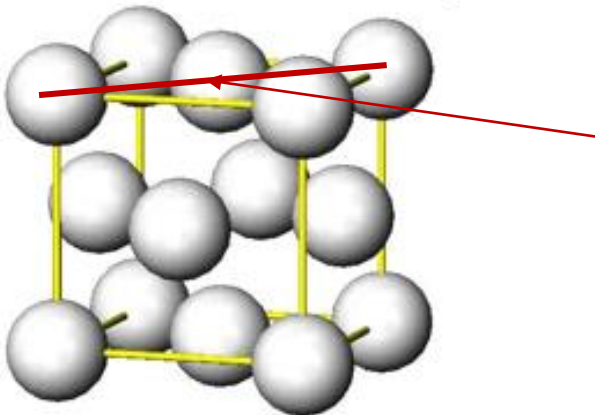
Structure des alliages métalliques

- ❑ La compacité, i.e., le pourcentage de volume occupé par des sphères dures se touchant, se déduit:

$$\text{compacité} = \frac{\text{Nbre atomes} \times V_{\text{atome}}}{a^3}$$



Exemple:
structure CFC



$$V_{\text{atome}} = \frac{4\pi}{3} R^3$$

$$\text{avec } 4R = \sqrt{2}a \Rightarrow R = \frac{a}{2\sqrt{2}}$$

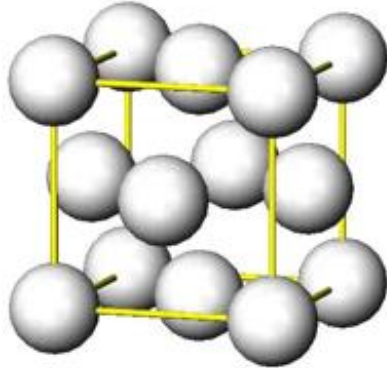
$$\text{compacité} = \frac{16\pi}{3} \frac{1}{(2\sqrt{2})^3} = 74\%$$

4 atomes en propre
dans un volume a^3

soit **26% de « vide »**

Structure des alliages métalliques

Réseau cubique à faces centrées (cfc)



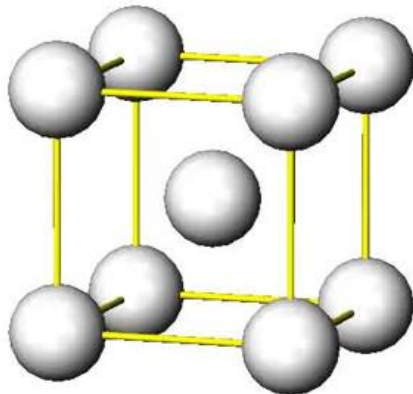
Al – Cu – Ni – Ag – Au – Fe ...

Volume laissé entre atomes : **26%**

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

polymorphisme

Réseau cubique centré (cc)



Cr – Fe – Mo – V – W – Ta ...

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

Volume laissé entre atomes : **32%**

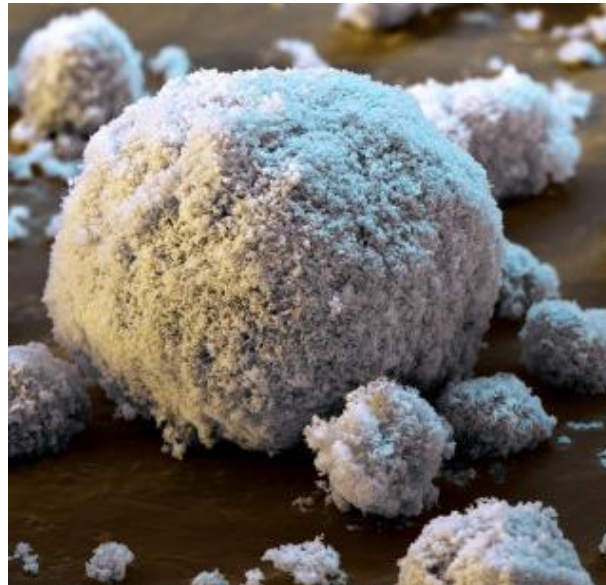
Structure des céramiques

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

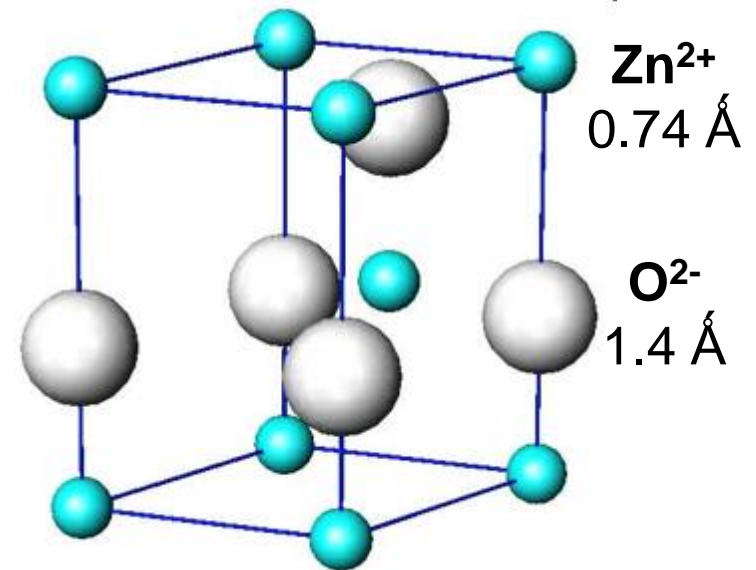
- Prise en compte de la **valence** des ions
- Prise en compte de leur **rayon ionique**
- Conséquence: plus grande tendance à former des **amorphes**



Crème solaire



ZnO nanocrystal
(Z-COTE®)



Type wurtzite hexagonal

Structure des céramiques

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



NaCl

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

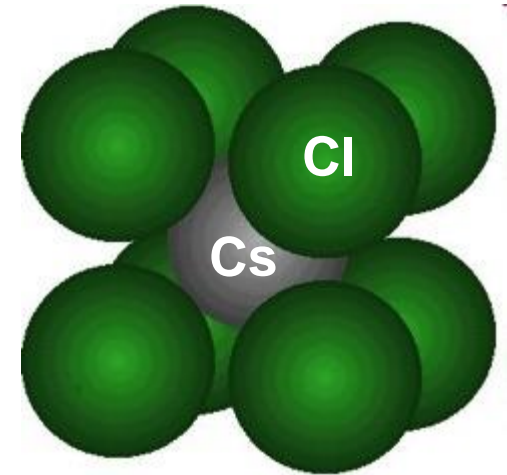
$$R_{\text{Cl}^-} = 1.81 \text{ \AA}$$

Sel de cuisine

6
0.56

Coordination
Rapport R_c/R_a

8
0.92



CsCl

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

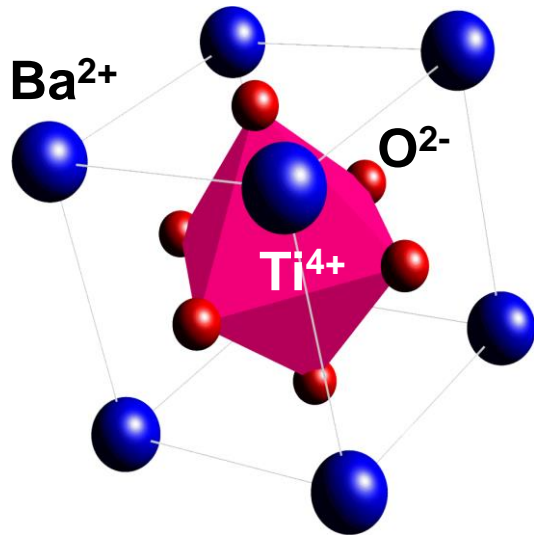
$$R_{\text{Cl}^-} = 1.81 \text{ \AA}$$

Chlorure de césium

Coordination : ici entre
ions de charges opposées

Structure des céramiques

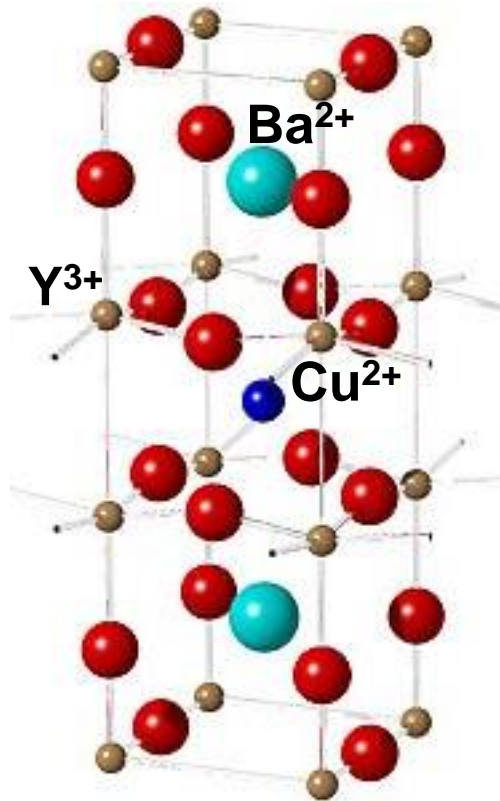
Quelques céramiques "high tech":



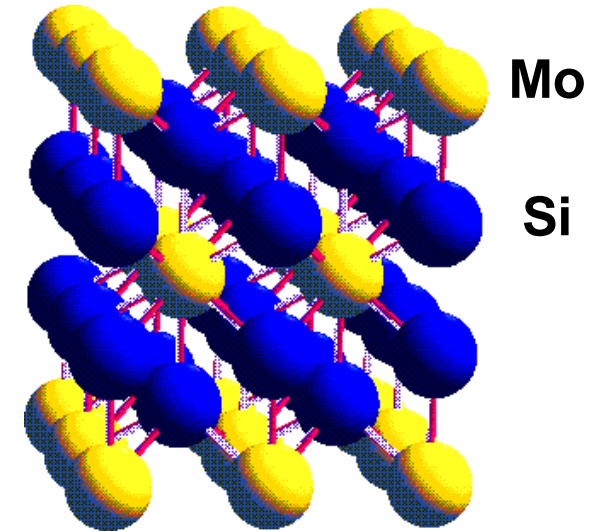
BaTiO_3

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

Ferroélectrique



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



MoSi_2

Éléments chauffants



Structure des céramiques

Argile (kaolin)



Béton

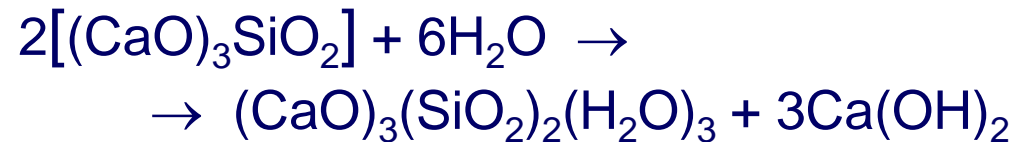
gravier + quartz + ciment



Le ciment est un mélange de:



Hydratation du ciment:



Résistance mécanique

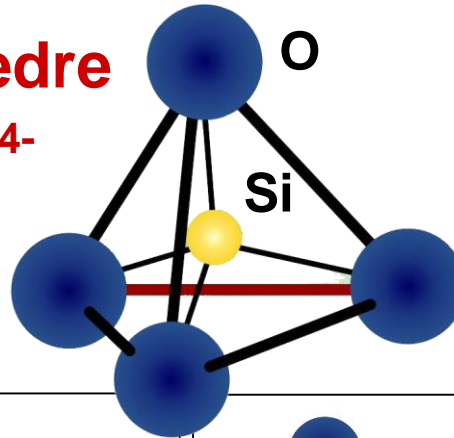
Matériaux amorphes - Verres

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



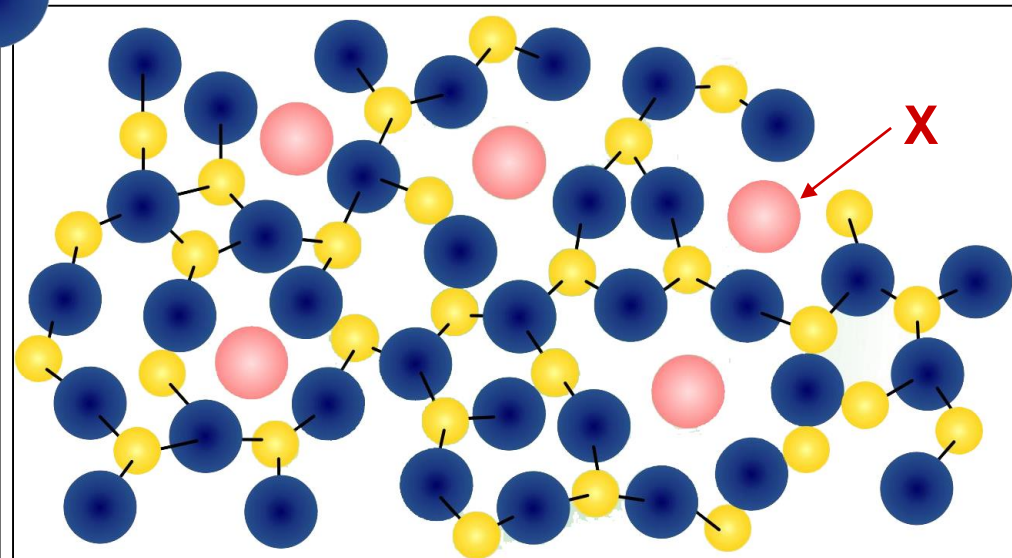
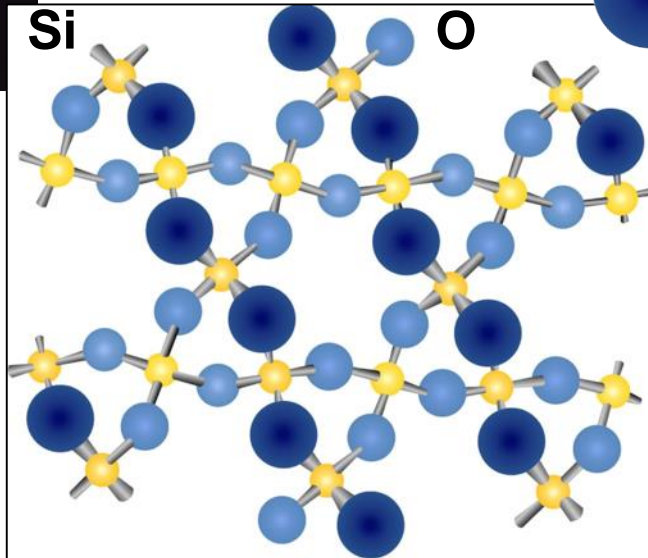
Quartz

Tétraèdre
(SiO_4)⁴⁻



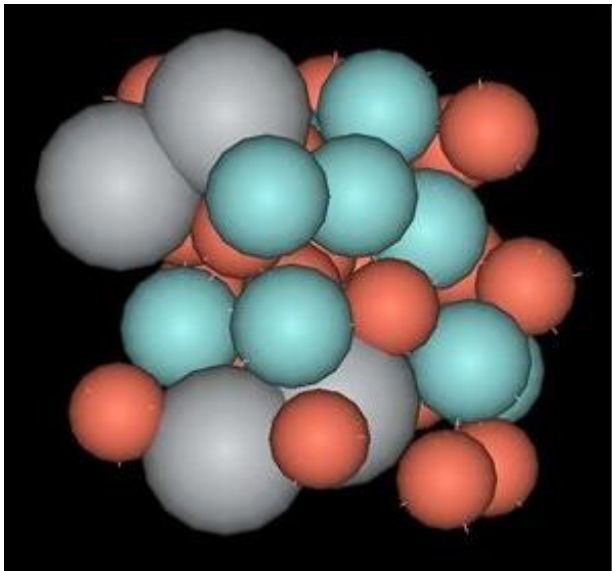
Verre

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



Matériaux amorphes - Verres

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
- Esthétique

Structure simulée d'un verre métallique à 3 composants

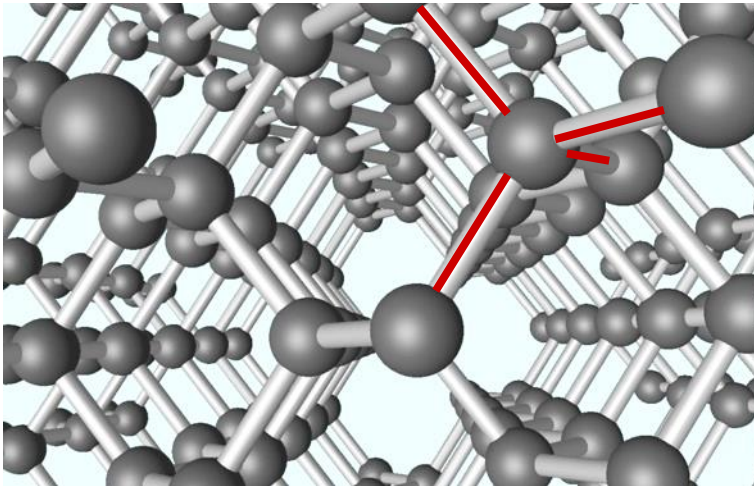
www.matsceng.ohio-state.edu/faculty/flores/



Structure des 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.

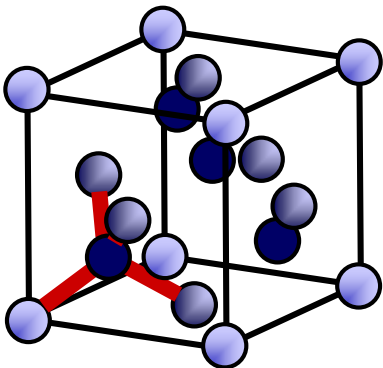
Diamant



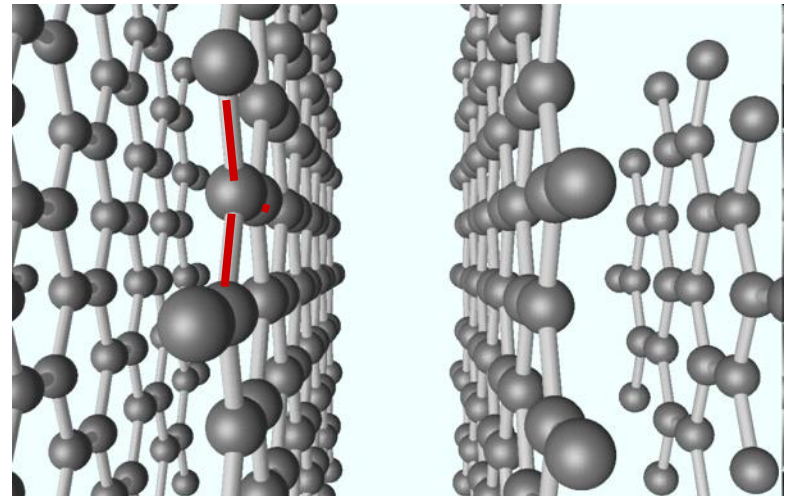
liaison sp^3

structure cfc

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



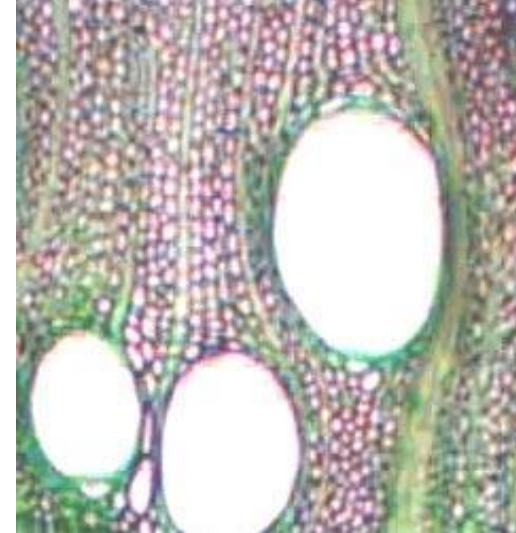
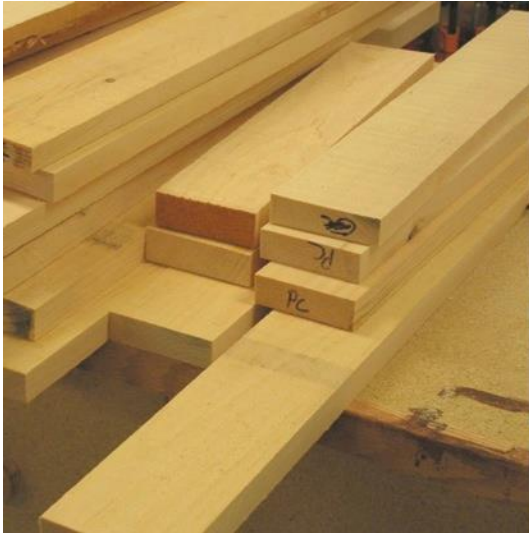
Graphite



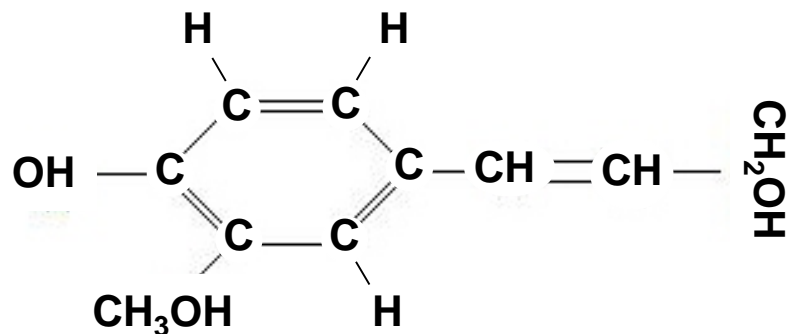
liaison sp^2 - structure hc

Structure des matériaux organiques

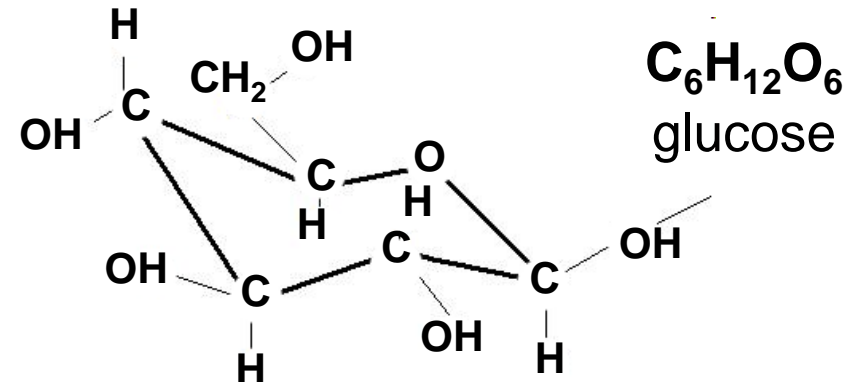
Le **bois** est un matériau organique dont les parois sont composées essentiellement de **cellulose** et de **lignine**.



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



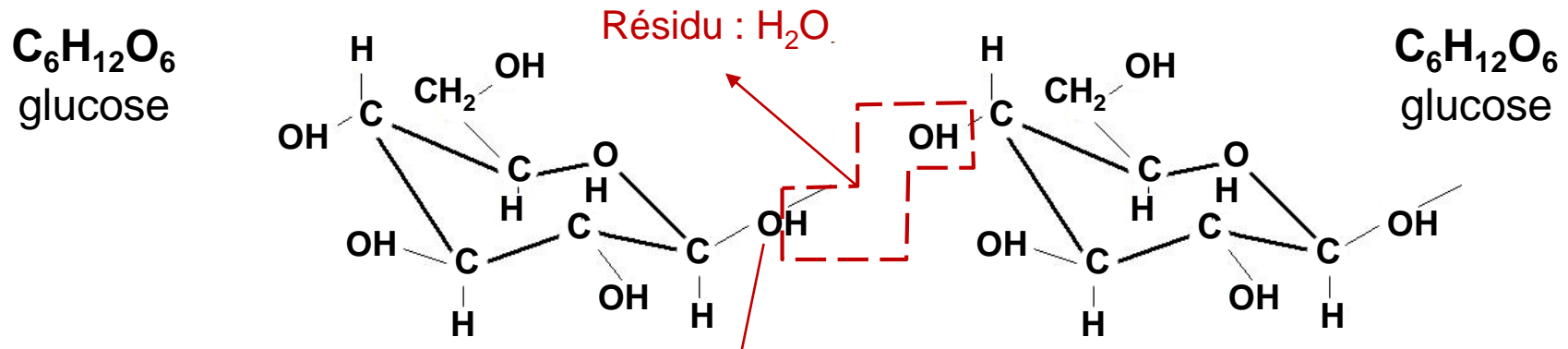
Élément de base de la **cellulose**



Structure des matériaux organiques

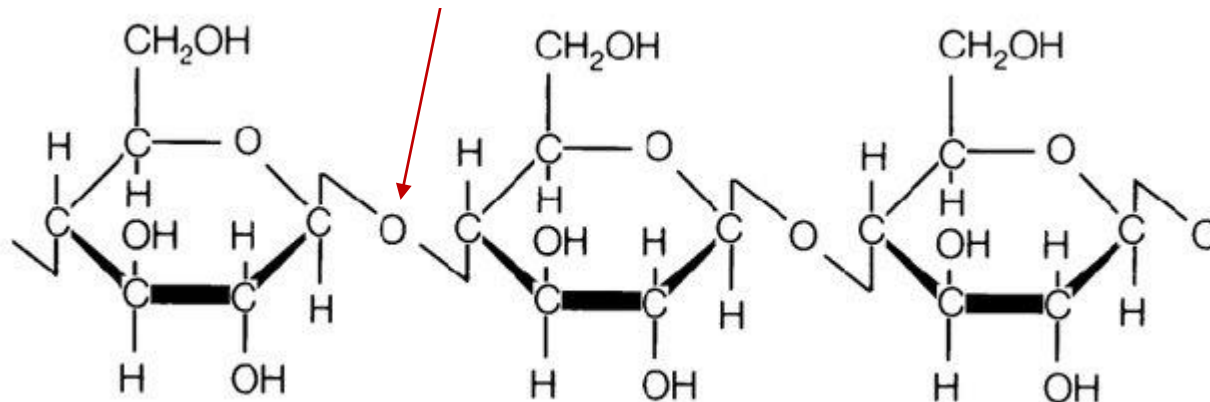
La lignine et la cellulose sont en fait des **polymères** naturels, c'est-à-dire de longues chaînes répétant un **motif de base**.

Élément de base : **le glucose ($C_6H_{12}O_6$)**



Polycondensation: polymérisation avec formation d'un résidu (ici H_2O)

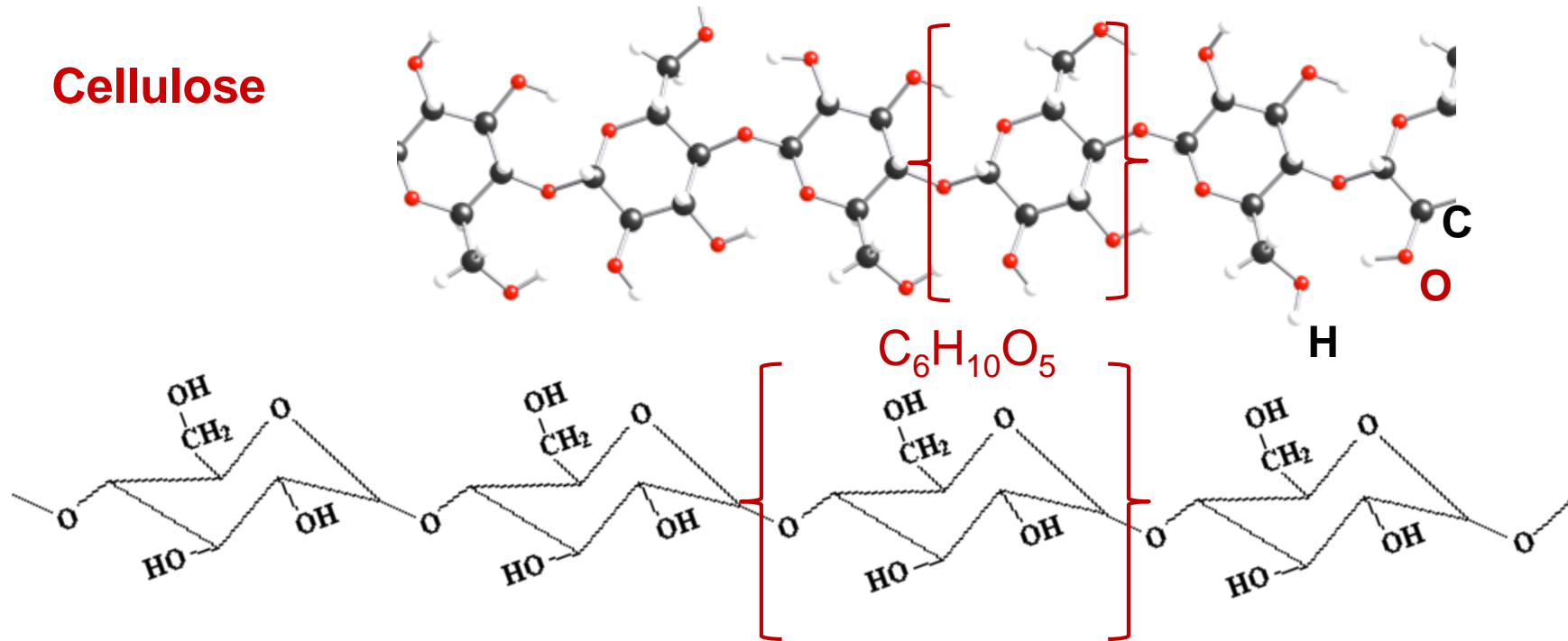
Cellulose



Structure des matériaux organiques

La cellulose est donc la répétition de n motifs de base, le glucose $C_6H_{12}O_6$, auquel on enlève une molécule d'eau, où n est le degré de polymérisation.

Cellulose

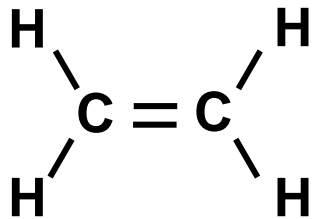


De nombreux matériaux naturels organiques (végétaux, coton,..) ont comme base la cellulose (> 50% biomasse). Nous allons plutôt regarder les **matériaux organiques synthétiques**, le principe de construction restant le même.

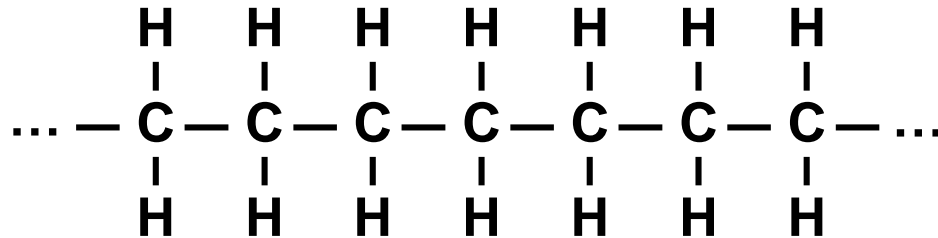
Structure des matériaux organiques

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

éthylène C_2H_4

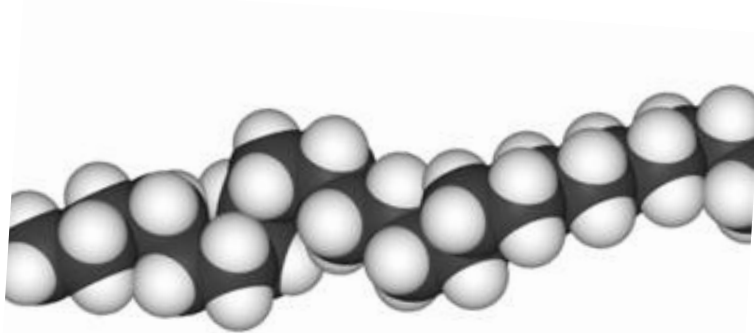


Polyéthylène (PE)



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

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



Motifs:

- quelques atomes dans le motif de base (monomère) pour former une chaîne
- Plusieurs milliers d'atomes par chaînes qui s'organisent pour former le matériau !!

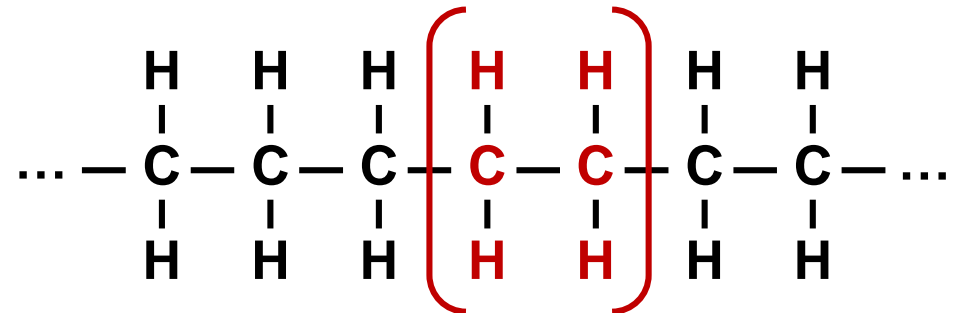
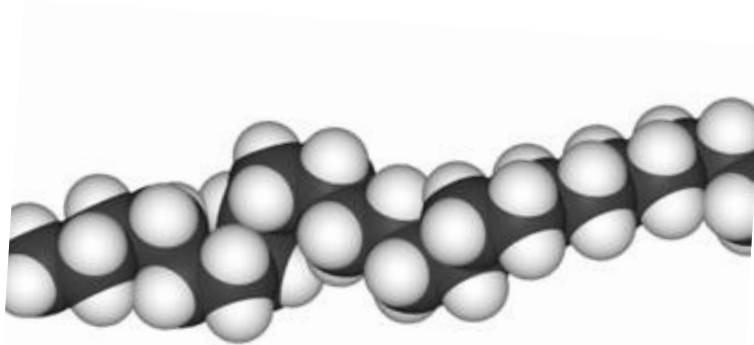
Structure des matériaux organiques

❑ **Degré de polymérisation:** nombre moyen de blocs par chaîne

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

Valeur moyenne sur un ensemble de chaînes.

Monomère: éthylène



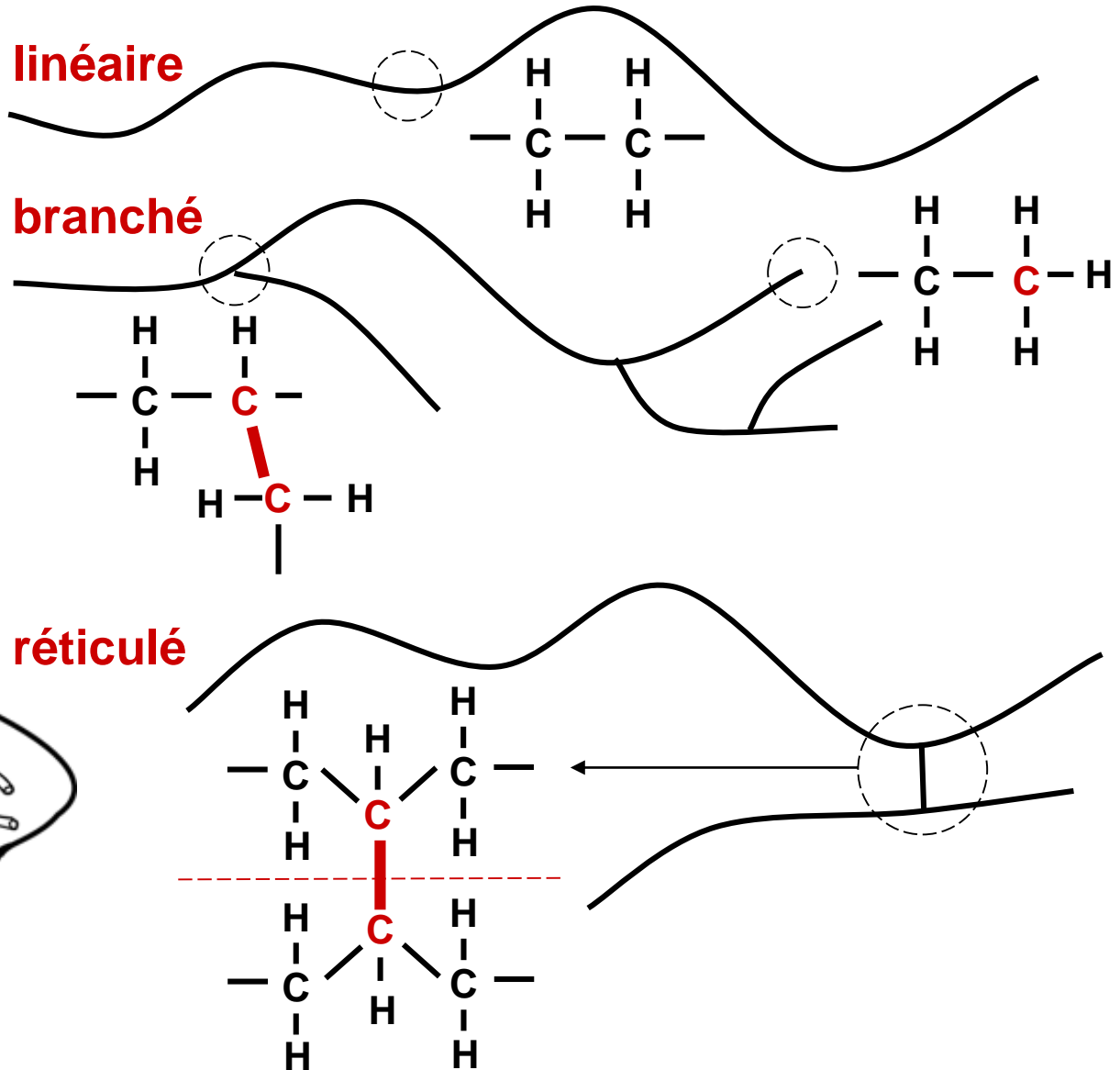
Les liaisons au sein des chaines sont covalentes ! C-C, C-O, C-H, C-F, C-Cl....

Entre les chaines, des forces faibles: 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**

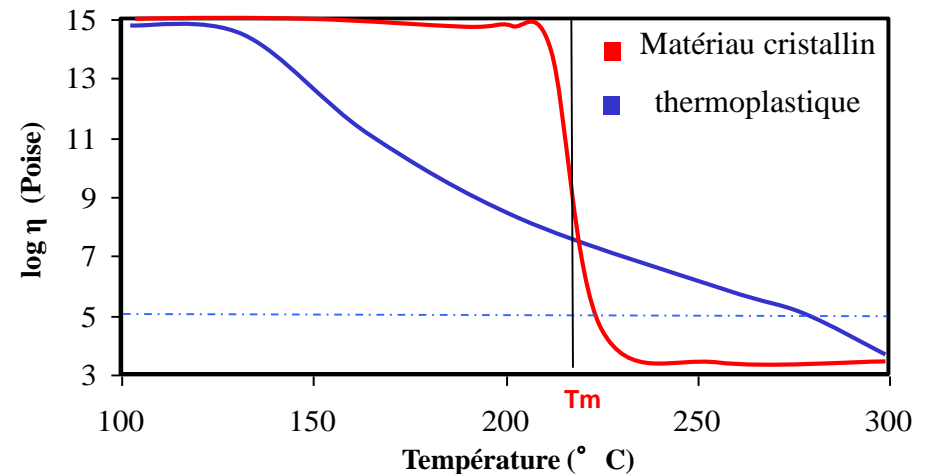
Amorphe



Semi-cristallin



Viscosité vs. température



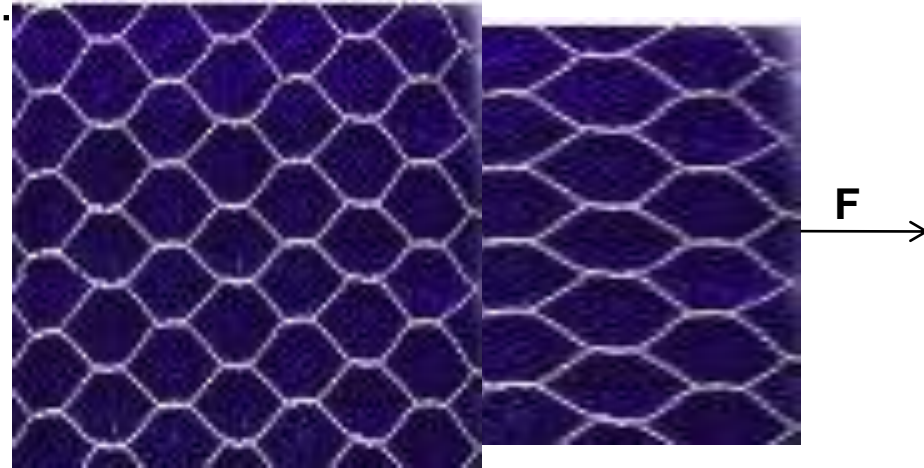
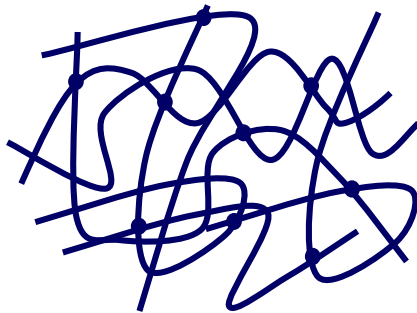
Exemples: Polyéthylène Téréphtalate (PET), Polyméthacrylate de méthyle (PMMA), Polycarbonate (PC)...

Structure des matériaux organiques

❑ Elastomères:

- polymère **réticulé** à chaud par vulcanisation pour le rendre très élastique
- Polymères **amorphes**, non recyclables

Exemple: caoutchouc, néoprène, silicone, ...



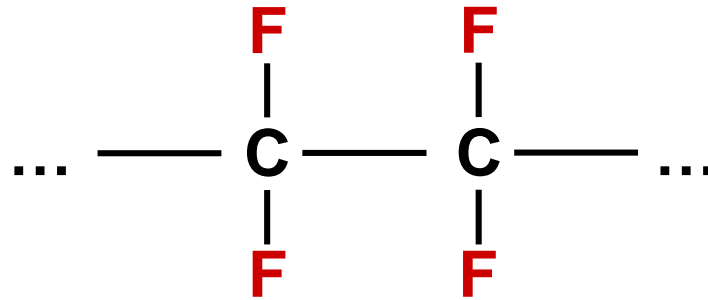
❑ Thermodurcissables

- polymère **très réticulé** (10-100 fois plus que les élastomères) à chaud. Devient donc résistant à la température.
- Polymères **amorphes**, non recyclables

Exemple: colles époxy, résines polyesters, bakélite, ...

Structure des matériaux organiques

Quelques polymères : **polytétrafluoroéthylène (PTFE)**



Plus connu sous le nom de **téflon**

Antiadhésif , revêtements, lubrifiant



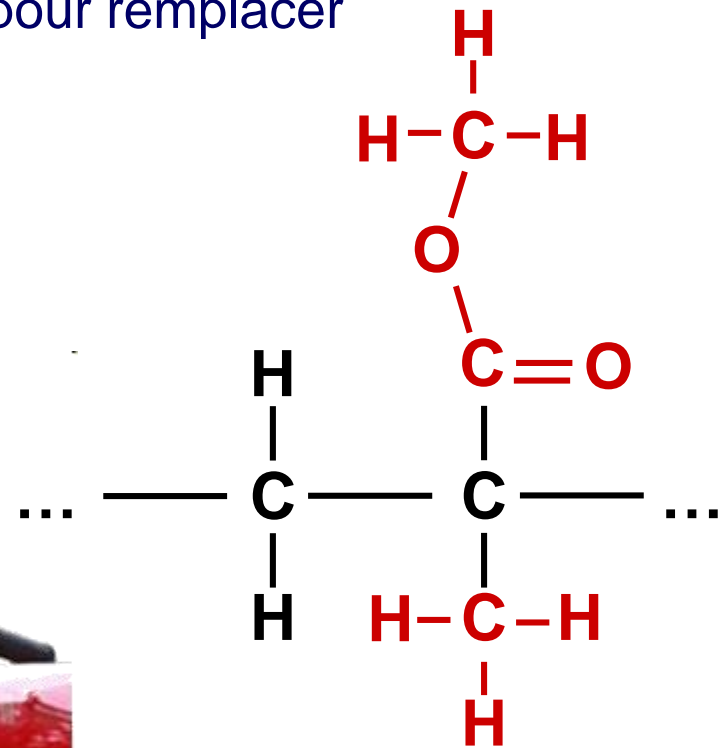
Thermoplastique

Structure des matériaux organiques

Quelques polymères : **polyméthacrylate de méthyle (PMMA)**

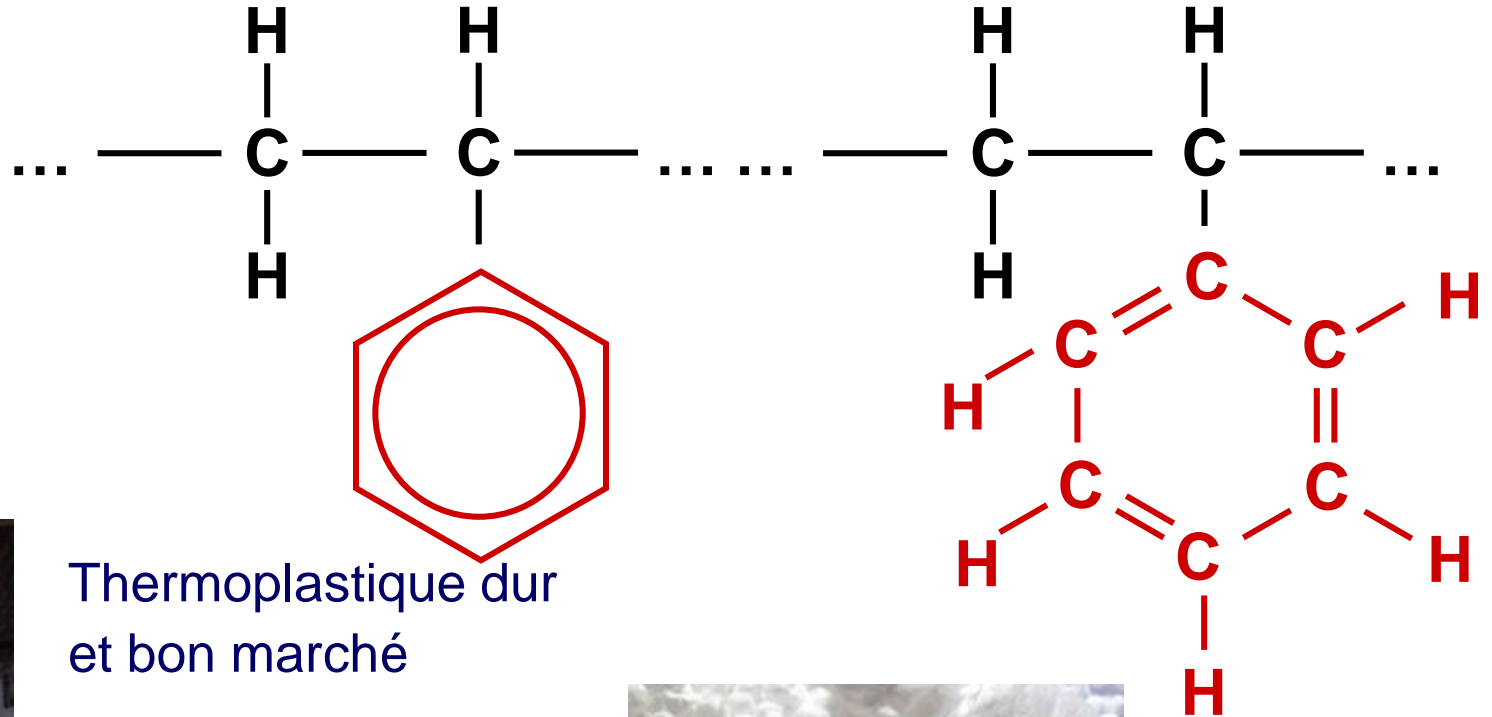
Plus connu sous le nom de **Plexiglas**

Thermoplastique transparent pour remplacer le verre



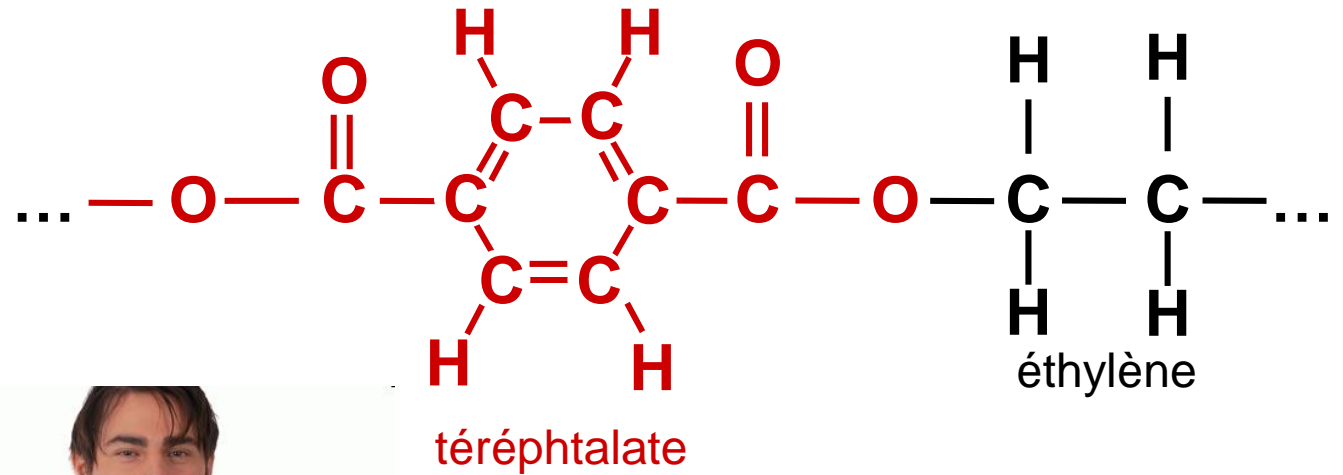
Structure des matériaux organiques

Quelques polymères : **polystyrène (PS)**



Structure des matériaux organiques

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



Bouteilles ... recyclées en
vestes polaires
(thermoplastique)

Résumé

- Une analyse aux **rayons X** permet d'identifier la nature cristalline et la structure d'un matériau. La loi de Bragg permet de relier la longueur d'onde du faisceau incident à la distance entre les plans réticulaires.
- Les **alliages métalliques** cristallisent avec une phase primaire plutôt compacte, polycristalline, et des phases secondaires de structure plus complexe renforçant la phase primaire.
- Le modèle des **sphères rigides** permet de faire un lien entre la structure cristalline et quelques propriétés simple macroscopiques.
- A moins d'être solidifiés rapidement (formant alors des verres), les **métaux** ont généralement une structure cristalline simple compacte: **CFC**, **HC**, ou encore **CC**.
- Les structures HC et CFC se différencient par l'empilement des plans denses (c.-à-d. à haute densité atomique).

Résumé

- Les **céramiques**, avec leurs structures cristallographiques **plus complexes**, sont plus facilement solidifiées dans une structure amorphe.
- Les matériaux amorphes (céramiques ou métalliques) ont des propriétés de mise en forme et fonctionnelles très intéressantes.
- Les **polymères** sont des chaînes très longues, répétant un motif de base appelé monomère. Les chaînes peuvent être constituées de milliers de ces motifs.
- Les liaisons covalentes au sein d'une chaîne sont fortes, les liaisons entre chaînes non-réticulées, i.e. non-liées, sont faibles.
- On distingue les thermoplastiques, les élastomères et les thermodurcissables, suivant leur **degré de réticulation**.

Pour revoir et préparer la suite

- ❑ *Lire le chapitre 4 du livre de M. Ashby*
 - *p 51-64 l'élasticité (leçon prochaine)*
 - *p 64-80 récapitulation de la structure des matériaux en relation avec l'élasticité (cette leçon)*