Formations & Techniques

LES FONDEMENTS DE LA SCIENCE DES MATÉRIAUX

Conception, caractérisation et choix

Didier Chicot

ellipses

Chapitre 1- Constitution et structure de la matière

I. Constitution de la matière

1. Éléments et liaisons interatomiques

1.1 Les éléments constitutifs de la matière

La matière est un assemblage de petites boules à l'échelle du millionième de millimètre, quelques 0,000001 mm non visibles à l'œil nu. On les appelle des atomes. Ils sont constitués d'un noyau (*proton* + *neutron*) autour duquel gravitent des électrons sur différentes couches ou orbites électroniques. À une autre échelle, cela ressemble à notre système solaire où le soleil serait le noyau et les planètes les électrons. Chaque élément chimique se distingue par le nombre de protons que comporte son noyau, il s'agit du **numéro atomique** (**Z**). La masse d'un atome, ou *masse atomique* (m_{at}), peut s'exprimer comme la somme des masses des protons et des neutrons du noyau. Étudier le comportement d'un atome dans un milieu est en pratique impossible à son échelle. Il est donc nécessaire de généraliser l'étude d'un système à un grand nombre de particules. On parle alors de mole d'atomes constituée de **6,022 10^{23} atomes** (*nombre d'Avogadro*). Ce nombre a été calculé de telle sorte qu'une mole d'atomes de carbone pèse 12 grammes. La **masse molaire** (**M**) est exprimée en $g.mol^{-1}$. Dans la suite, un atome sera représenté par une sphère caractérisée par son **rayon atomique** (**R_{at}**). Les éléments simples sont classés selon leur nombre d'électrons dans le **tableau de Mendeleïev** (*Mendeleïev, 1869*) (*fig. 1-1*).

Les éléments apparaissent par ordre croissant de numéro atomique dans 7 rangées horizontales. La disposition est telle que les éléments d'une colonne ont des structures électroniques de valence semblable (*nombre d'électrons sur la dernière couche*), ainsi que des propriétés physiques et chimiques semblables. Ces propriétés changent graduellement lorsqu'on se déplace horizontalement dans le tableau. Les éléments placés dans la colonne VIII, la plus à droite, sont des gaz rares qui ont des couches électroniques complètement occupées. Les éléments du groupe VII ont un déficit d'un électron. Ils sont parfois appelés halogènes. Plus on s'écarte de ces deux colonnes, plus le déficit (*pour ceux qui sont à droite*) ou le surplus (*pour ceux qui sont à gauche*) d'électrons est grand. Les atomes vont donc chercher à « partager » ces électrons de la dernière couche pour être plus stable. Cette tendance à partager des électrons va amener les atomes à s'unir avec des **forces de liaison** plus ou moins intenses qui vont conditionner les propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux.

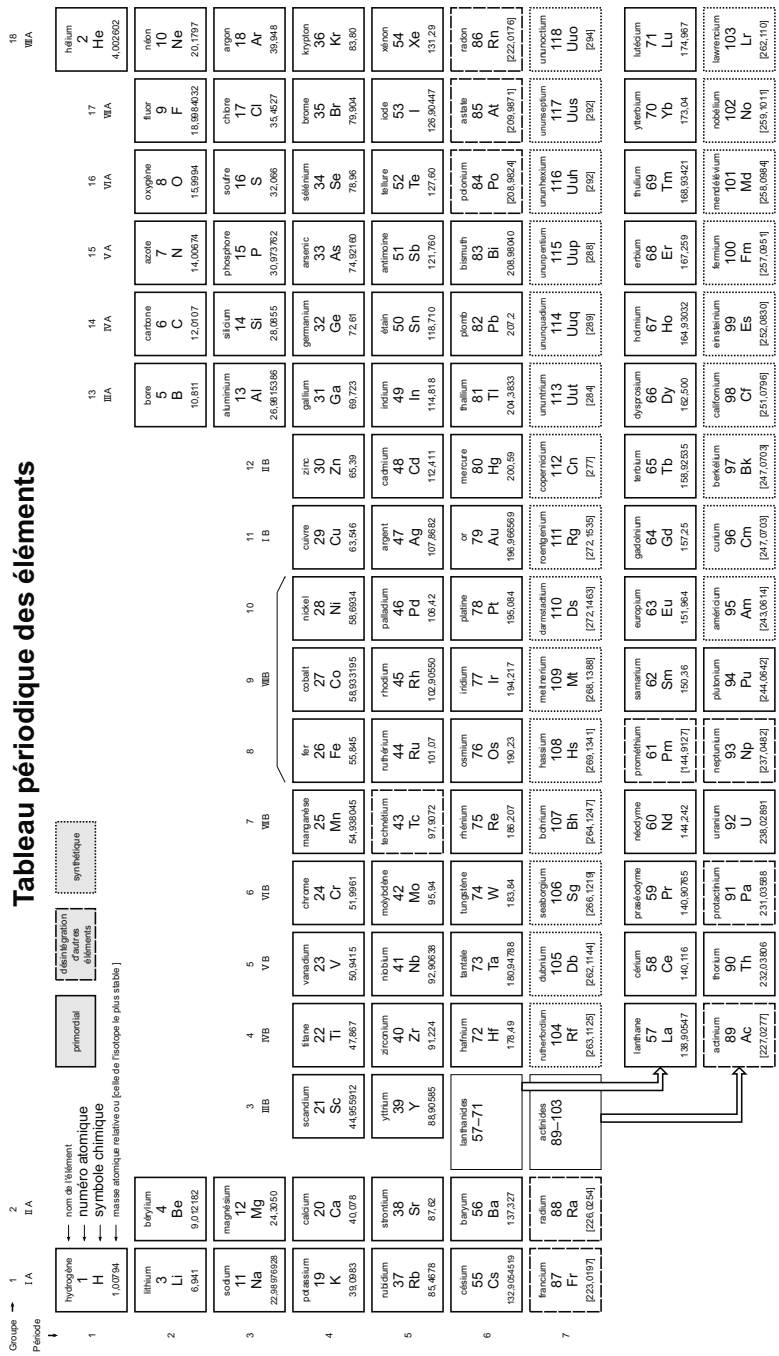


Figure 1-1. Tableau périodique des éléments selon Mendeleïev.
(Wikimedia Commons, Source : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tableau_p%C3%A9riodique_des_%C3%A9l%C3%A9ments_noir_et_blanc.svg)

1.2 Liaisons interatomiques

1.2.1 Liaisons interatomiques de forte intensité

Liaison ionique : Un électron de valence (*seul sur la dernière couche*) est prêté à un atome auquel il manque un électron de valence sur la dernière couche pour être complète. La *figure 1-2* montre l'exemple du chlorure de sodium, NaCl.

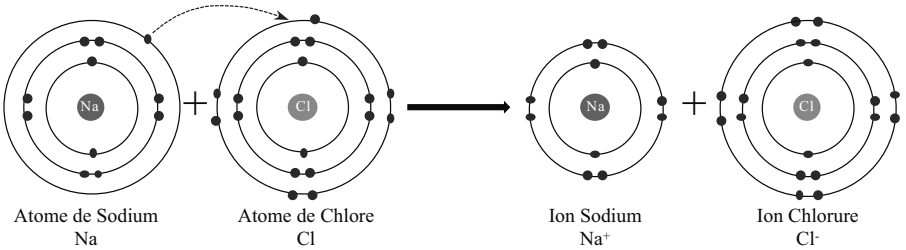


Figure 1-2. Liaison ionique : le chlorure de sodium NaCl.

Liaison covalente : Partage d'électrons entre atomes adjacents. Deux atomes liés par covalence consacrent chacun au moins un électron à la liaison et on considère que les électrons partagés appartiennent simultanément aux deux atomes. L'exemple le plus connu est celui de la molécule d'eau, H_2O (*fig. 1-3*).

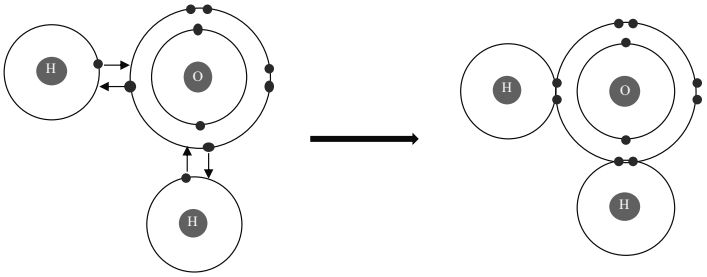


Figure 1-3. Liaison covalente : la molécule d'eau H_2O.

Liaison métallique : Les matériaux métalliques peuvent avoir un, deux ou trois électrons de valence. Ces électrons ne sont liés à aucun atome particulier du solide. Ils sont en pratique libres de circuler à travers le métal tout entier. On peut imaginer qu'ils appartiennent à la totalité du métal, ou qu'ils forment un nuage d'électrons (*fig. 1-4*). C'est pourquoi ces matériaux sont porteurs du courant électrique.

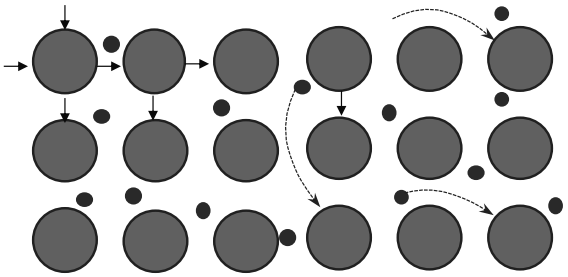


Figure 1-4. Liaison métallique.

1.2.2 Liaisons interatomiques de faible intensité (Van der Waals)

Les liaisons de **Van der Waals** se manifestent avec presque tous les atomes et toutes les molécules mais elles peuvent être occultées si un autre type de liaison est présent. Les forces qui agissent dans ce type de liaison proviennent de dipôles atomiques ou moléculaires. On dit qu'un dipôle existe chaque fois qu'il y a séparation de parties positives ou négatives d'un atome ou d'une molécule, regroupement des électrons dans une certaine région autour du noyau. La liaison provient de l'attraction entre l'extrémité positive d'un dipôle et la région négative du dipôle adjacent (*fig. 1-5*).

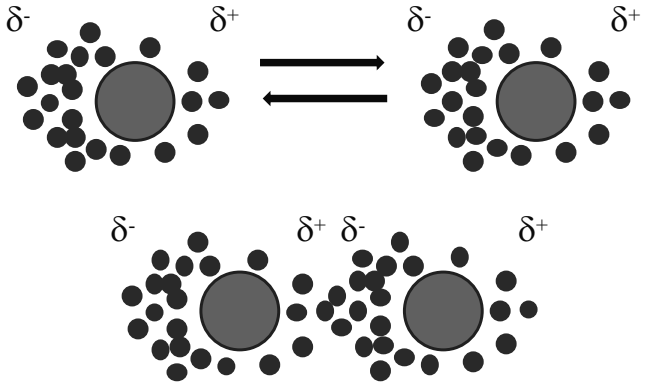


Figure 1-5. Liaison de Van der Waals.

On rencontre aussi la liaison **hydrogène**, qui est un type particulier de la liaison de Van der Waals, entre certaines molécules dont l'hydrogène est un constituant. C'est la plus forte des liaisons de Van der Waals. Par exemple, elle existe lorsque l'hydrogène est lié au fluor (*comme dans l'acide fluorhydrique HF*), à l'oxygène (*comme dans l'eau* H_2O) et à l'azote (*comme dans l'ammoniac* NH_3). Pour chaque liaison, l'atome d'hydrogène partage son électron unique avec l'autre atome. Par conséquent, l'extrémité de l'hydrogène à l'opposé de la liaison a essentiellement un proton pur chargé positivement, autour duquel aucun électron ne fait écran. Cette extrémité de la molécule à une charge positive très élevée et elle peut exercer une force d'attraction considérable sur l'extrémité négative d'une molécule adjacente comme le montre la *figure 1-6*.

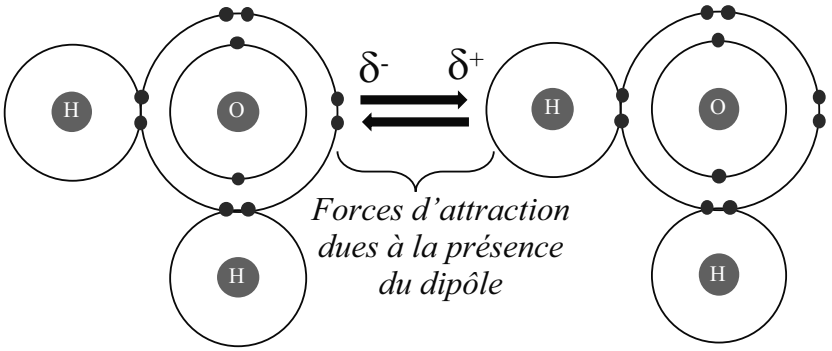


Figure 1-6. Forces de Van der Waals dans la liaison hydrogène de la molécule d'eau.

1.3 Classification des matériaux

Les matériaux solides sont répartis en trois grands groupes : les **métaux**, les **céramiques** et les **polymères**. Une telle répartition repose essentiellement sur la structure atomique et la composition chimique des solides. La plupart des matériaux rentrent dans l'un de ces trois groupes mais il existe aussi des matériaux dits intermédiaires. On distingue ainsi trois autres types de matériaux de synthèse : les **composites**, les **semi-conducteurs** et les **biomatériaux**. Les composites résultent de la combinaison d'au moins deux matériaux différents, alors que les semi-conducteurs sont utilisés pour leurs propriétés électriques remarquables et que les biomatériaux servent à la fabrication de prothèses et d'implants car ils sont biocompatibles avec le corps humain.

Métaux

Les matériaux métalliques résultent de l'association de divers métaux. Ils renferment un grand nombre d'électrons délocalisés, non liés à un atome en particulier, ce qui leur confère de nombreuses propriétés. Les métaux sont d'excellents conducteurs d'électricité et de chaleur. Une surface métallique polie présente une apparence brillante ou lustrée. Les métaux sont à la fois très résistants et déformables, d'où leurs utilisations très répandues.

Pièce en argent
(Wikimedia Commons, Source : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pi%C3%A8ce_de_50_centimes_en_argent_de_la_IIIe_R%C3%A9publique,_1915,_NM2726.jpg)

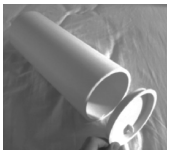
Céramiques

Composés d'éléments métalliques et non métalliques, les céramiques sont généralement des oxydes, des nitrures ou des carbures. Ils englobent une vaste gamme de matériaux (*ciments, verres et céramiques à base d'argile*). Ce sont de mauvais conducteurs d'électricité et de chaleur, mais ils résistent bien mieux que les métaux et les polymères aux conditions extérieures rigoureuses et aux températures élevées. En ce qui concerne leurs propriétés mécaniques, les céramiques sont à la fois dures et très fragiles.

Jarre en argile
(Wikimedia Commons, Source : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Vase_with_ship-Room_633_display6-IMG_9475-gradient.jpg)

Polymères

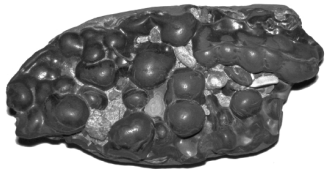
Les polymères les plus connus sont les matières plastiques et les caoutchoucs. Un grand nombre de polymères sont des composés organiques constitués de carbone, d'hydrogène et d'éléments non métalliques. Les matériaux polymères se caractérisent généralement par une structure moléculaire de très grande taille, une faible densité et une flexibilité exceptionnelle.



Tube en PVC
(Wikimedia Commons, Source : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PVC_pipe_Example.jpg)

Composites

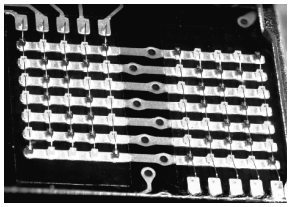
Les composites combinent plusieurs matériaux comme les géomatériaux (*composite acier-béton*). On trouve aussi des associations de polymères avec des fibres (*résine époxy et fibres de verre*). Dans ces deux exemples, le composite possède les propriétés les plus utiles des deux matériaux qui le constituent. Par exemple, le composite à fibres de verre présente la résistance du verre et la flexibilité du polymère.



Composite acier-béton
(Wikimedia Commons, Source : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Composite_ironstone_concretion_5.jpg)

Semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont les propriétés électriques se situent entre celles des conducteurs et celles des isolants. Ces propriétés électriques sont facilement modifiables par ajout de faibles quantités d'impuretés concentrées sur des surfaces extrêmement restreintes. Les matériaux semi-conducteurs ont permis la fabrication de circuits intégrés qui ont complètement transformés l'industrie de l'électronique et de l'informatique.



Matrice affichage LED
(Wikimedia Commons, Source : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:HDLG-2416_7_x_5_Dot_Matrix_Green_LED_Display.jpg)

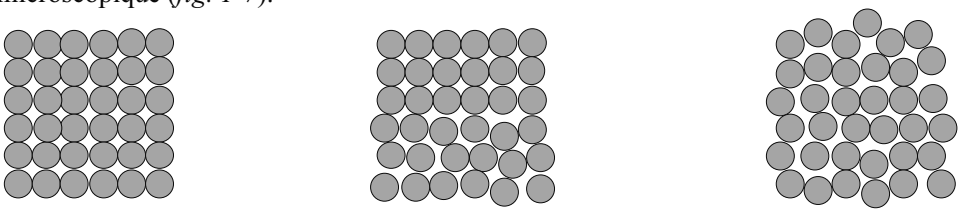
Matériaux biocompatibles

Les biomatériaux servent à la fabrication d'implants destinés à remplacer certains organes malades ou défaillants du corps humain. Ces matériaux ne doivent pas produire de substances toxiques et ne doivent pas déclencher de réactions immunitaires de rejet. Tous les types de matériaux décrits précédemment peuvent être employés comme biomatériaux pourvus qu'ils répondent aux spécifications de compatibilité avec le corps humain.

Prothèse de hanche
(Wikimedia Commons, Source : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bipolar_hip_prosthesis.jpg)

2. Les solides cristallins et amorphes

Les matériaux ont des propriétés différentes qui s'expliquent par leur structure microscopique (*fig. 1-7*).



(a) Solide cristallin (b) Solide semi-cristallin (c) Solide amorphe

Figure 1-7. Empilement des atomes selon leur état.

Dans un solide dit cristallin, un même motif (*empilement d'atomes ou de sphères*) est répété à l'identique selon un réseau régulier dans trois directions non coplanaires de l'espace. Un solide cristallin est aussi caractérisé par sa température de fusion. Un solide amorphe ou vitreux est un solide non cristallin qui peut être considéré comme un liquide figé.

2.1 Monocristal

Lorsqu'un solide cristallin se caractérise par un arrangement périodique d'atomes qui est parfait ou qui se répète **sans interruption** dans tout le matériau, il porte le nom de **monocristal**. Toutes les mailles élémentaires s'emboîtent alors de la même manière et elles présentent la même orientation. Lorsque les extrémités d'un monocristal ont la possibilité de croître sans contrainte extérieure, le cristal adopte une forme géométrique régulière à faces plates. Les monocristaux jouent un rôle particulièrement important dans de nombreuses techniques de pointe comme les microcircuits électroniques.

2.2 Polycristal

La plupart des solides cristallins regroupent un grand nombre de petits cristaux, appelés aussi **grains**, auquel cas ils sont dits **polycristallins**. Les schémas de la *figure 1-8* illustrent les étapes principales de la solidification d'un matériau polycristallin qui laisse apparaitre des grains délimités par des joints de grain.

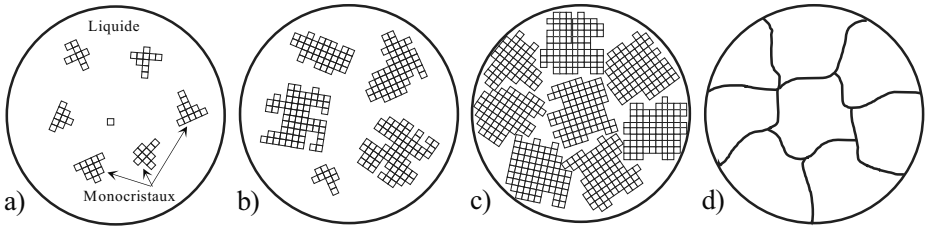


Figure 1-8. Représentation schématique du processus de cristallisation des grains.

Ils se forment d'abord, à différents endroits, de petits cristaux ou des germes dont l'orientation cristallographique est aléatoire (*fig. 1-8a*). Ces petits grains ou monocristaux croissent par addition successive d'atomes provenant du liquide environnant (*fig. 1-8b*). Les extrémités des grains adjacents empiètent les unes sur les autres à mesure que progresse la solidification (*fig. 1-8c*). L'orientation cristallographique diffère d'un grain à l'autre. Ces décalages d'empilement sont visibles dans la région du **joint de grains** où deux grains se rencontrent (*fig. 1-8d*).

2.3 Anisotropie

Les propriétés physiques des monocristaux varient selon la direction cristallographique dans laquelle la mesure de ces propriétés est prise. Par exemple, le module d'Young (E), la conductivité électrique (σ) et l'indice de réfraction (n) peuvent prendre des valeurs très différentes selon l'orientation de l'empilement des atomes. Le caractère directionnel des propriétés, ou **anisotropie**, est associé à la variation de l'espacement atomique

(*densité atomique linéique*) en fonction de la direction cristallographique. Les matériaux dont les propriétés mesurées ne dépendent pas de la direction de mesure sont dits **isotropes**. De nombreux matériaux polycristallins sont composés de grains dont l'orientation cristallographique est complètement aléatoire. Dans de telles conditions et bien que chaque grain soit anisotrope, un échantillon regroupant une multitude de grains se comportera de manière isotrope à l'échelle macroscopique. Mais il arrive parfois que les grains manifestent eux-mêmes une orientation cristallographique prédominante, on parle alors de **texture** du matériau.

3. Les défauts dans les solides cristallins

Un **défaut** dans un solide est une imperfection ou une irrégularité dans l'arrangement ou l'empilement des atomes dans la structure cristalline. On classe habituellement les défauts cristallins selon leur géométrie et leur dimension dans l'espace.

3.1 Défauts ponctuels

3.1.1 Lacunes et atomes auto-interstitiels

Il existe 2 types de **défaut ponctuel** : La **lacune**, qui correspond à l'absence d'un atome dans un site où il devrait normalement y en avoir un (*fig. 1-9a*), et un atome **auto-interstitiel** qui occupe un site interstitiel, c'est-à-dire un espace libre plus petit situé entre les atomes du réseau (*fig. 1-9b*).

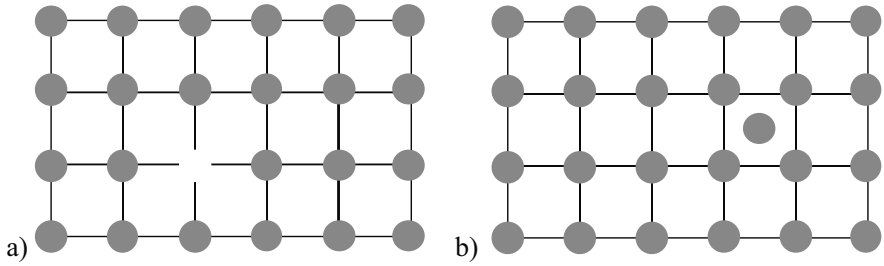


Figure 1-9. a) Lacune et b) Atome auto-interstitiel.

3.1.2 Impuretés dans les solides

L'addition d'impuretés dans un métal entraîne la formation d'une solution solide ou l'apparition d'une *seconde phase*, ou les deux à la fois selon la nature des impuretés, leur concentration et la température du métal. On forme ainsi un **alliage** dans lequel la **phase** se définit comme toute partie homogène du système chimique possédant en tout point la même composition et les mêmes propriétés chimiques et physiques. L'addition d'impuretés dans un corps produit deux types de défauts ponctuels qui correspondent aux **solutions solides de substitution** où les atomes en solution remplacent des atomes du solvant (*fig. 1-10a*) ou aux **solutions solides d'insertion** (*fig. 1-10b*) où l'atome occupe un site interstitiel à condition que la différence des rayons atomiques soit inférieure à 15 % et que les deux matériaux cristallisent dans le même type de structure.

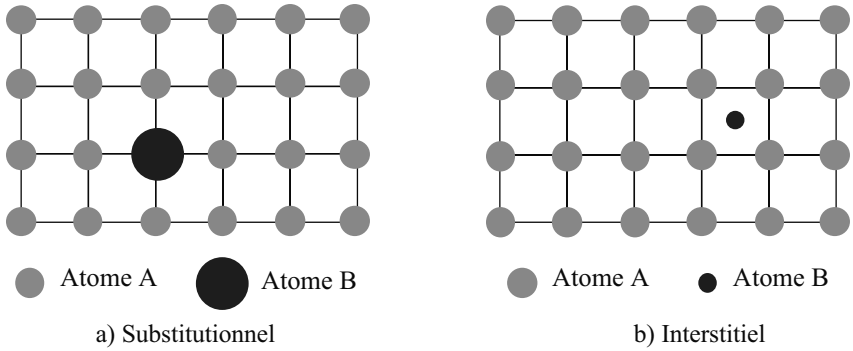


Figure 1-10. Impuretés : a) en site lacunaire et b) en site interstitiel.

3.2 Défauts linéaires - Dislocations

Une dislocation est un défaut à une dimension, ou défaut linéaire, au voisinage duquel certains atomes sont mal alignés. Il existe trois types de dislocations, la dislocation-coin, la dislocation-vis et la dislocation mixte qui est une combinaison des deux premières.

La **dislocation-coin** est un défaut centré autour d'une ligne le long de laquelle se termine un demi-plan d'atomes supplémentaire à l'intérieur du cristal. Dans la région entourant cette ligne, appelée ligne de dislocation, la structure du réseau cristallin est déformée. Dans la *figure 1-11*, la ligne de dislocation est perpendiculaire au plan de la figure. Les atomes situés au-dessus se trouvent serrés les uns contre les autres. Autrement dit, cette portion du réseau est en compression. Par contre, sous la ligne de dislocation, le réseau est en tension.

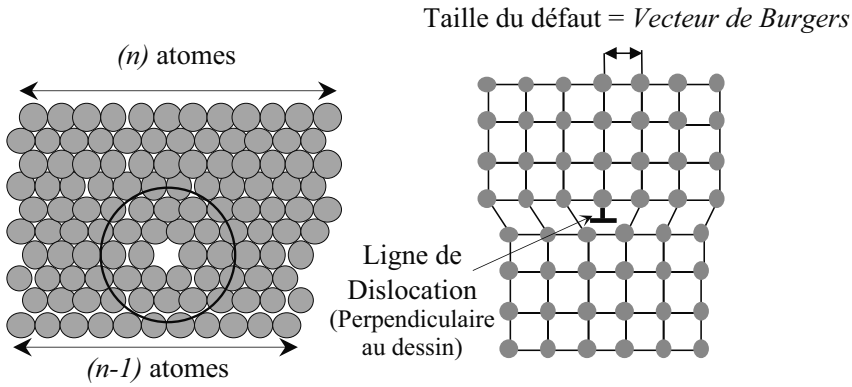


Figure 1-11. Schéma d'une dislocation-coin.

Dans un solide cristallin, une **dislocation-vis** est un défaut linéaire résultant d'un cisaillement du réseau. Dans la *figure 1-12*, la partie gauche a subi un déplacement vers le haut par rapport à la partie droite, d'une longueur équivalente à la distance entre deux atomes. La déformation résultante est linéaire et la ligne de dislocation qui y est associée est l'extrémité du demi-plan cisaillé. Le long de cette ligne et perpendiculaire à elle, les plans atomiques ont subi un déplacement qui se traduit par une *rampe hélicoïdale* d'où le nom de dislocation-vis.

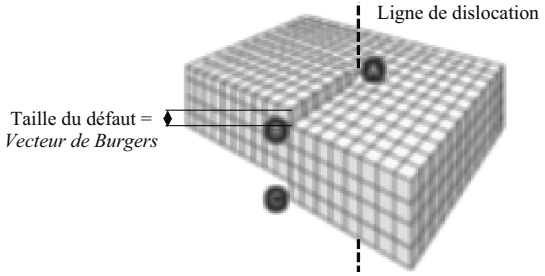


Figure 1-12. Schéma d'une dislocation-vis.

Dans les matériaux cristallins, la plupart des dislocations ne sont ni parfaitement du type vis, ni parfaitement du type coin. Elles sont une combinaison des deux types, c'est pourquoi elles sont appelées **dislocations mixtes**. Les dislocations peuvent être observées par microscopie électronique en transmission où les dislocations se distinguent par de petites lignes sombres (*fig. 1-13*).

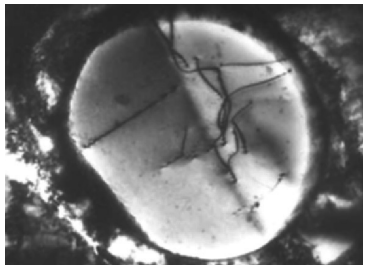


Figure 1-13. Dislocations dans un précipité. (Wikimedia Commons, Source : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:TEM_micrograph_dislocations_precipitate_stainless_steel_2.jpg)

3.3 Défauts de surface

Ces défauts comprennent les surfaces extérieures, les joints de grains, les plans de maclage, les fautes d'empilement, les interphases entre phases et les parois des domaines ferromagnétiques.

3.3.1 Les surfaces extérieures

Les atomes situés à la surface extérieure des matériaux ne sont pas en liaison avec un nombre optimal d'atomes. Ils se trouvent dans un état énergétique supérieur à celui des atomes placés à l'intérieur du matériau d'où une plus grande réactivité avec le milieu environnant. Cette appétence de la surface avec le milieu extérieur est à l'origine de la corrosion d'un grand nombre de matériaux.

3.3.2 Les joints de grains

Dans les matériaux polycristallins, un joint de grain est une surface d'accolement entre deux petits cristaux (*ou grains*) ayant des orientations cristallographiques différentes (*fig. 1-14*). Un joint dont l'épaisseur n'est que de quelques distances interatomiques résulte de la différence entre l'orientation cristallographique d'un grain et celle du grain adjacent.

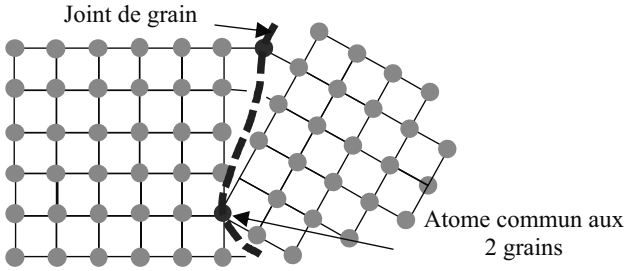
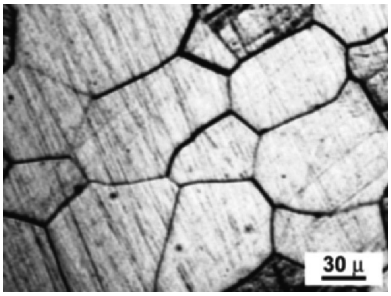


Figure 1-14. Schéma d'un joint de grains à l'échelle atomique.

À une échelle d'observation plus grande, les joints de grains sont des lignes fines et sombres dessinant et délimitant les grains (*fig.1-15a*). Le cliché de la *figure 1-15b* montre quelles sont les formes de ces grains en volume observés par microscopie électronique à balayage.

a) 

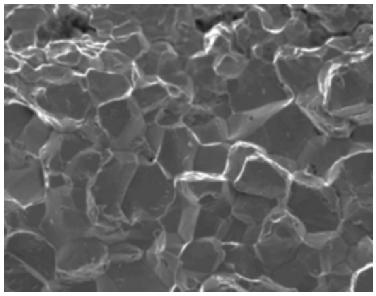
b) 

Figure 1-15. a) Joints de grains dans l'alliage VT22 poli (Wikimedia Commons, Source : https://commons. wikimedia.org/wiki/File:CrystalGrain.jpg) *et b) Grains visibles dans une rupture intergranulaire* (Wikimedia Commons, Source : https://commons.wikimedia.org/ wiki/File:Intergranular_Crack_SEM_Micrograph.jpg*)*

3.3.3 Les plans de maclage

Un plan de maclage est un défaut de surface bien particulier. Pour le décrire au mieux, on peut dire que le plan de maclage est un plan de symétrie du réseau facilement visualisable si l'on considère que le plan agit comme un miroir (*fig. 1-16*). On les observe via les lignes rectilignes visibles à l'intérieur des grains.

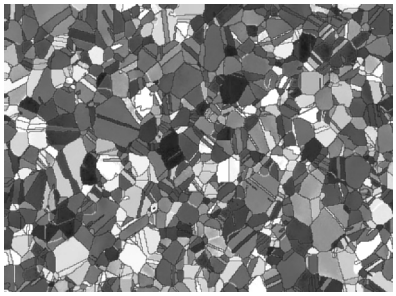


Figure 1-16. Macles dans un acier inoxydable 316L. (Wikimedia Commons, Source : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:BrutTrempe316L.jpg)

Les macles résultent de déplacements atomiques qui peuvent être engendrés par des forces de cisaillement (*macles d'origine mécanique*) ou par des traitements thermiques, comme des opérations de recuit, effectués sur un matériau ayant subi une déformation (*macles d'origine thermique*).

3.4 Défauts d'empilement

L'empilement des différents plans atomiques compacts se fait selon un certain ordre. Supposons 3 plans qui se répètent périodiquement suivant ABCABC…, si on ajoute un plan quelconque dans cette séquence, le plan B par exemple, on fait apparaitre un défaut d'empilement **extrinsèque** du type ABC**B**ABC, et si on supprime un plan quelconque de la séquence initiale, on aura un défaut d'empilement **intrinsèque**, exemple ABCBC. *Remarque* : Toutes ces imperfections cristallines interviennent dans les problèmes de déformation plastique et dans les mécanismes de durcissement des matériaux.

3.5 Défauts à trois dimensions

Dans tous les matériaux solides, il existe d'autres défauts à une taille encore plus grande que celle des défauts mentionnés jusqu'ici. Ces défauts à trois dimensions comprennent les pores, les fissures, les inclusions et les précipités. En général, ils sont introduits, volontairement ou non, dans les matériaux dans le processus de fabrication et/ou au cours de différentes étapes de traitement. La *figure 1-17* présente quelques-uns de ces défauts, la porosité (*fig. 1-17a*), une inclusion (*fig. 1-17b*) et une fissure (*fig. 17c*).

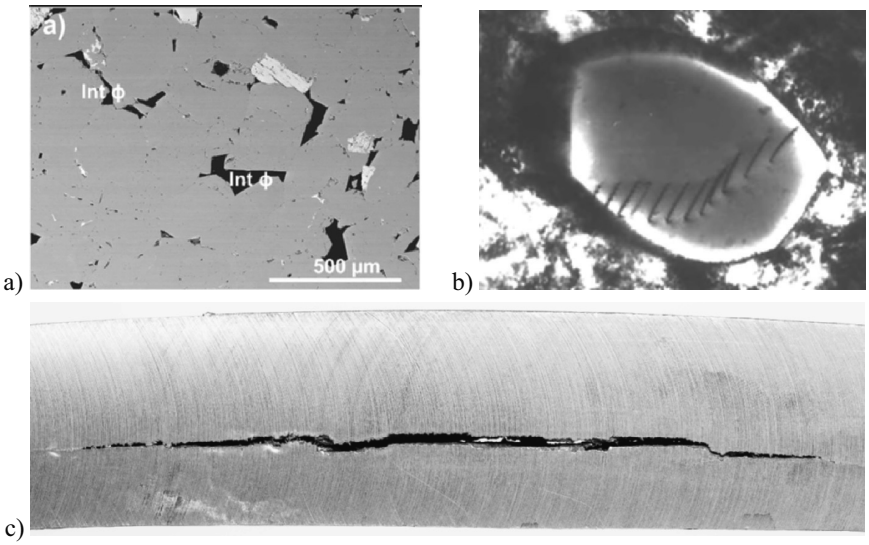
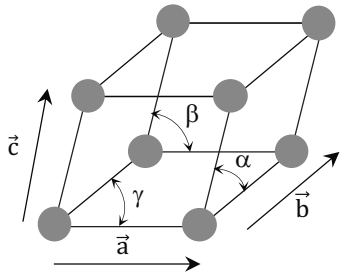


Figure 1-17. a) Porosité dans un matériau (Wikimedia Commons, Source : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Int_Pore.png)*, b) Précipités dans un acier inoxydable austénitique* (Wikimedia Commons, Source : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:TEM_micrograph_dislocations_precipitate_stainless_steel_1.jpg) *et c) Fissure induite par la présence d'hydrogène dans un acier* (Wikimedia Commons, Source : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Steel-with-Hydrogen-Induced-Cracks-01.jpg).

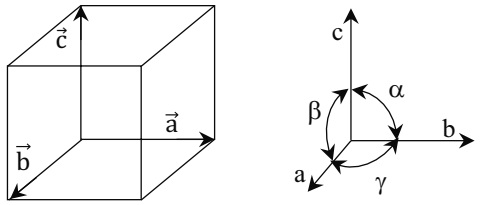
II. Les matériaux cristallins

1. Structure cristallographique

Dans des conditions normales de solidification, tous les métaux, de nombreuses céramiques et certains polymères voient leurs atomes s'empiler de façon régulière pour former des figures géométriques appelées **structures cristallines**. Ces structures peuvent prendre des formes variées allant de structures relativement simples comme dans le cas des métaux à des structures très complexes comme dans les céramiques ou certains polymères. L'empilement des atomes dans l'espace est la succession d'un motif élémentaire qui se répète. Ce motif est appelé **maille élémentaire**. Les mailles élémentaires de la plupart des structures cristallines forment des parallélépipèdes ou des prismes dotés de trois ensembles de faces parallèles. D'un point de vue géométrique, on les définit par 3 vecteurs et 3 angles comme le montre la *figure 1-18*.



a) Repère quelconque.



b) Système cubique : $\alpha = \beta = \gamma = 90°$; a = b = c

Figure 1-18. a) Représentation géométrique d'une maille élémentaire et b) Cas particulier de la structure cristalline cubique.

La géométrie de la maille élémentaire est entièrement définie au moyen de six paramètres indiqués sur la *figure 1-18*. Il s'agit des 3 longueurs, a, b et c, des 3 vecteurs de base du réseau, appelé aussi paramètres de maille, et des angles, α, β et γ formés entre ces 3 vecteurs. Sur cette base, il existe sept combinaisons différentes pour les valeurs des paramètres, a, b, c, α, β et γ, dont chacune représente un système cristallin distinct : **cubique**, **quadratique**, **orthorhombique**, **hexagonal**, **monoclinique**, **rhomboédrique**, et **triclinique**. Les rapports entre les paramètres du réseau et une esquisse de la maille de chacun de ces systèmes cristallins sont présentés très schématiquement sur la *figure 1-19*. Bien évidemment, c'est le système cubique avec $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ qui possède le degré de symétrie le plus prononcé, tandis que le système triclinique, où $a \neq b \neq c$ et $\alpha \neq \beta \neq \gamma$, affiche la plus faible symétrie.

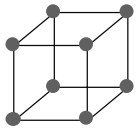
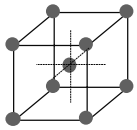
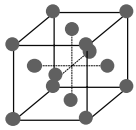
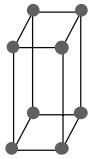
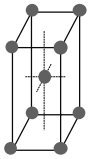
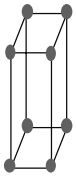
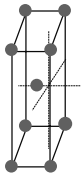
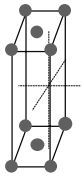
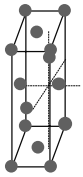
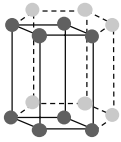
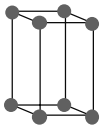
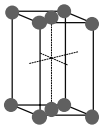
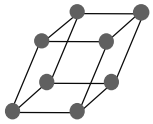
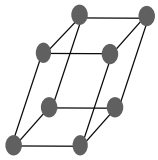
Système / Type	Simple (S)	Centré (C)	Deux faces centrées (2FC)	Toutes les faces centrées (FC)
Parallélépipèdes rectangles (tous les angles sont égaux à 90°)				
Cubique			---	
Quadratique (*Tétragonal*) *Base carrée*			---	---
Orthorhombique *Base rectangle*				
Prismes droits (un des angles est différent de 90°)				
Hexagonal		---	---	----
Monoclinique		---		---
Prismes obliques				
Rhomboédrique (*Trigonal*)		---	---	---
Triclinique		---	---	---

Figure 1-19. Description des 14 réseaux cristallins appelés également réseaux de Bravais (Debard, 2007).

Chaque réseau peut se décliner sous quatre types :

- **Simple** (ou **primitif**) : notation S (ou P), 8 atomes placés à chaque sommet de la maille.
- **Centré** : notation C (ou I) avec C = S + 1, 1 atome placé au centre de la maille.
- **Toutes faces centrées** : notation FC (*faces centrées*), FC = S + 6 atomes placés au centre de chacune des 6 faces de la maille.
- **Deux faces centrées** : notation 2FC (*2 faces centrées*), C = S + 2, 2 atomes placés au centre de 2 faces opposées de la maille.

Les deux faces centrées opposées sont généralement représentées perpendiculairement à l'axe z. On obtient ainsi les 14 réseaux de Bravais (*Debard, 2007*) par déclinaison des 7 systèmes selon les 4 types (S, C, FC, 2FC) : 3 cubiques (S, C et FC), 2 quadratiques (S et C), 4 orthorhombiques (S, C, 2FC, FC), 1 hexagonale (S), 2 monocliniques (S et 2FC), 1 rhomboédrique (S) et 1 triclinique (avec S ≡ C ≡ 2FC ≡ FC). Le *tableau 1-1* donne le type de structure cristalline, le rayon atomique en nanomètre (nm) et la masse molaire en gramme par mole ($g.mol^{-1}$) de quelques matériaux métalliques.

Métal	**Type**	**Rayon Atomique** (nm)	**Masse Molaire** ($g.mol^{-1}$)	**Métal**	**Type**	**Rayon Atomique** (nm)	**Masse Molaire** ($g.mol^{-1}$)
Aluminium	CFC	0,1431	26,98	Nickel	CFC	0,1246	58,71
Argent	CFC	0,1445	39,95	Or	CFC	0,1442	196,97
Cadmium	HC	0,1490	112,40	Platine	CFC	0,1387	195,09
Chrome	CC	0,1249	52,00	Plomb	CFC	0,1750	207,19
Cobalt	HC	0,1253	58,93	Tantale	CC	0,1430	180,95
Cuivre	CFC	0,1278	63,54	Titane (α)	HC	0,1445	47,90
Fer (α)	CC	0,1241	55,85	Tungstène	CC	0,1371	183,85
Molybdène	CC	0,1363	95,94	Zinc	HC	0,1332	65,37

Tableau 1-1. Caractéristiques cristallines de quelques matériaux métalliques.

Il est important de noter que, quelle que soit la structure cristalline considérée, les atomes se touchent selon des directions particulières qui dépendent du type de structure, Imaginez simplement un empilement de sphères en contact. Mais, pour des raisons de commodité, la représentation graphique des structures cristallines assimile les atomes à de toutes petites sphères comme sur la *figure 1-19*. Cette information est très importante pour calculer les grandeurs associées à une structure cristalline qui permettent, quant à elles, d'expliquer certaines propriétés à l'échelle macroscopique. Les grandeurs associées à une structure cristalline sont :

- **Nombre d'atomes par maille : $N_{at/m}$**
  Le nombre d'atomes par maille correspond au nombre d'atomes « effectivement » contenu à l'intérieur de la maille. Notez que beaucoup d'entre eux appartiennent à plusieurs mailles à la fois.
- **Nombre de coordination : n_C**
  Le nombre de coordination est le nombre d'atomes premiers voisins. Il s'agit en fait du nombre d'atomes qui touchent un atome pris au hasard comme atome de référence. Il se peut selon la nature du matériau que ce nombre diffère selon la position de l'atome dans l'espace, sommet, centre de faces ou centre de la maille.

- **Compacité : C**

  La compacité est le rapport entre le volume des atomes « effectivement » contenus dans une maille élémentaire divisé par le volume de cette maille. On peut démontrer que la compacité est une grandeur indépendante de la taille de la maille. Pour s'affranchir de cet effet de taille, il faut préalablement établir une relation entre le rayon atomique et les paramètres de maille en se basant sur le fait que les atomes se touchent selon certaines directions de la maille.

- **Masse volumique : ρ**

  La masse volumique est un paramètre très important, en particulier dans le choix des matériaux si l'objectif est de minimiser la masse. La masse volumique exprimée en $g.cm^{-3}$ se calcule à l'échelle atomique avec l'équation suivante :

$$\rho = \frac{N_{at/m} . M_{mole}}{V_{maille} . N_A} \qquad \text{Eq. 1-1}$$

  Avec $N_{at/m}$ le nombre d'atomes par maille, M_{mole} la masse molaire en $g.mol^{-1}$, V_{maille} le volume de la maille en cm^3 et N_A le nombre d'Avogadro ($6{,}022.10^{23}$ $at.mol^{-1}$). Notez que le rapport M_{mole}/N_A correspond à la masse d'un seul atome.

Exemple : Étudions le polonium de structure cubique simple où un atome est situé à chaque sommet du cube, soit 8 atomes au total nécessaires pour dessiner la structure.

- **Nombre d'atomes par maille : $N_{at/m} = 1$**

  8 atomes sont donc nécessaires pour dessiner la structure cubique simple. Ils sont situés aux 8 sommets du cube. Un atome à un sommet appartient à 8 cubes en même temps (*vous pouvez les dessiner*). Donc seul un huitième de l'atome est réellement à l'intérieur d'un seul cube. Comme il y a 8 sommets, cela donne 8 fois $1/8^{ème}$, soit au total 1 atome par maille.

- **Nombre de coordination : $n_C = 6$**

  En les dessinant à leur vraie échelle de représentation, les atomes se touchent selon les arêtes. En isolant un atome, il est traversé par 6 arêtes, une à gauche et une à droite, une devant et une autre derrière, une au-dessus et une en-dessous. Il y a donc 6 atomes contigus à un atome.

- **Compacité : $C = \pi/6$ (= 52,4 %)**

  La compacité est le rapport entre le volume des atomes sur le volume total, soit le volume de toutes les sphères contenues dans une maille élémentaire (*Nombre d'atomes fois le volume d'un atome* = N_{at} x V_{atome}) divisé par le volume de la maille cubique (a^3). Le résultat conduit à ($4/3.\pi.R_{at}^3/a^3$). Il semblerait que l'on ne puisse aller plus loin dans le calcul sauf à avoir des valeurs du rayon et de l'arête du cube. Mais rappelez-vous que les atomes se touchent, ici selon une arête du cube. Dans ces conditions, il est possible d'établir une relation simple entre le rayon atomique et le paramètre de maille, soit $a = 2.R_{at}$. En introduisant cette nouvelle relation dans la relation précédente, il vient le résultat suivant : $C = \pi/6$, soit environ 52,4 %.

- **Masse volumique : ρ**

  Dans le cas du polonium, le rayon atomique est de 0,168 nm et la masse molaire de 209 g.mol^{-1}. Il suffit d'appliquer l'équation 1-1. Il vient alors le calcul suivant : (1x209) / ([2x0,168x10^{-7}]^{3}x6,022.10^{23}) dont le résultat sera exprimé en g.cm^{-3}. Le calcul conduit à 9,15 g.cm^{-3}.

Pour les deux autres types de structure cubique, les calculs des grandeurs associées et de masses volumiques feront l'objet d'exercices.

2. Base de cristallographie

Pour identifier les structures cristallines responsables du comportement macroscopique et étudier la déformation plastique des matériaux en lien avec le mouvement des dislocations, l'arrangement cristallin, ou encore le positionnement des atomes dans l'espace, doit être défini au moyen de droites (*rangées d'atomes ou rangées réticulaires*) et de plans (*plans d'atomes*). Cette étude appelée cristallographie est tout simplement de la géométrie vectorielle. Elle s'appuie sur l'identification d'une base du réseau défini par la forme et les dimensions de la maille élémentaire. La droite est caractérisée par trois indices entiers qui sont les trois composantes de son vecteur directeur. Le plan est aussi caractérisé par trois indices entiers qui correspondent aux composantes de son vecteur normal.

2.1 Les directions cristallographiques

Une direction cristallographique est une ligne tracée entre deux points ou deux atomes passant en leur centre. Elle est représentée par son vecteur directeur dans la base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. Les trois indices correspondent aux composantes du vecteur directeur. Ils sont présentés entre crochets sans les séparer par des virgules, soit **[u v w]**. Ils doivent être des nombres **entiers**. Pour les indices négatifs, on place un trait horizontal au-dessus de l'indice, il s'agit juste d'une notation. À titre d'exemple, quelques directions avec leurs indices sont illustrées dans une maille élémentaire cubique sur la *figure 1-20*.

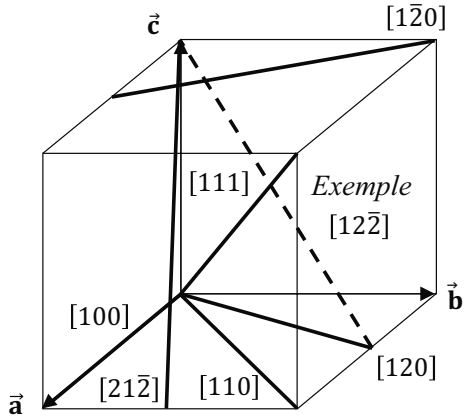


Figure 1-20. Quelques directions cristallographiques.

De manière générale pour tracer une direction à l'intérieur d'une maille, il faut partir d'une origine arbitraire mais toujours en lieu et place d'un atome situé à un sommet de la maille ou en l'occurrence du cube dans notre exemple. Ensuite, on se déplace des trois quantités dans les trois directions portées par les vecteurs de base du réseau $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. Si un indice est négatif, il convient de décaler l'origine du repère selon l'axe où il y a le signe (-). Si un indice est supérieur à 1, il conviendra alors de diviser tous les indices par l'indice le plus grand afin que l'extrémité du vecteur soit sur une arête ou une face du cube. Par exemple, pour la direction $[12\bar{2}]$, on se déplacera de $\left[\frac{1}{2}\frac{2}{2}\frac{\bar{2}}{2}\right]$, soit de $\left[\frac{1}{2}1\bar{1}\right]$ selon les 3 axes après avoir décalé son origine selon l'axe z (*fig. 1-20*).

D'autre part, on dit que deux directions sont équivalentes si elles ont la même densité d'atomes ou densité linéique. La **densité atomique linéique**, **DL**, correspond au rapport du diamètre d'un atome, soit deux fois son rayon, divisé par la distance qui sépare les centres de ces deux atomes. Enfin, l'angle entre deux directions s'obtient à partir du produit scalaire des deux vecteurs représentatifs des directions, soit :

$$\vec{u}.\vec{v} = \|\vec{u}\| \times \|\vec{v}\| \times \cos(\vec{u}, \vec{v}) \qquad \text{Eq. 1-2}$$

2.2 Les plans cristallographiques

Les plans cristallographiques sont indiqués par trois nombres, appelés **indices de Miller**. Ils se présentent sous la forme **(h k l)** qui sont les indices [**h k l**] de la direction normale au plan. En pratique, les indices d'un plan correspondent aux inverses des intersections du plan avec les 3 axes. Deux plans parallèles sont dits équivalents et ont les mêmes indices, ils ont la même direction normale. Une famille de plans rassemble, quant à elle, les plans de même distance entre deux plans parallèles. Ils sont notés de la manière suivante **{h k l}**. Ce sont des accolades à la place des parenthèses. La *figure 1-21* présente trois exemples de plans.

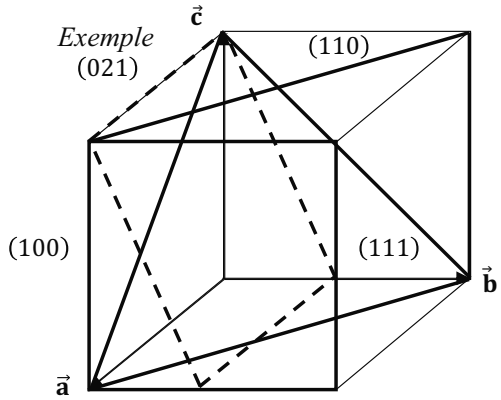


Figure 1-21. Quelques plans cristallographiques.

Pour représenter un plan cristallin, on identifie les intersections du plan avec les 3 axes à partir des inverses des indices du plan. Si un des indices est négatif, il convient de déplacer l'origine, toujours pris à un sommet de la maille, selon l'axe où il y a le signe

(–). Si un des indices est nul, alors le plan est parallèle à l'axe pour lequel cet indice est nul. Pour exemple, la représentation du plan (021) est telle que les intersections de ce plan avec les trois axes sont respectivement les inverses des indices, soient 1/0 (*infini*), 1/2 et 1/1. Ce plan est donc parallèle à l'axe $\vec{a}$, il coupe l'axe $\vec{b}$ en 0,5 et l'axe $\vec{c}$ en 1. C'est le plan représenté en traits pointillés sur la *figure 1-21*.

De la même manière que pour les directions, les plans cristallographiques équivalents ont la même **densité atomique planaire** (**DP**) qui correspond à la fraction surfacique occupée par les atomes (*dont le centre est dans le plan considéré*) sur l'aire totale du plan cristallographique.

3. Déformation plastique

La déformation plastique correspond au déplacement d'un grand nombre de dislocations. Une dislocation-coin se déplace lorsqu'une contrainte de scission est appliquée dans une direction perpendiculaire à sa ligne. La mécanique du mouvement des dislocations est illustrée sur la *figure 1-22*, où le premier plan constitue le demi-plan d'atomes supplémentaire initial. Dès que la contrainte de scission est appliquée, ce plan se déplace vers la droite et produit ainsi une poussée s'exerçant dans la même direction sur les moitiés supérieures des plans successifs, etc.

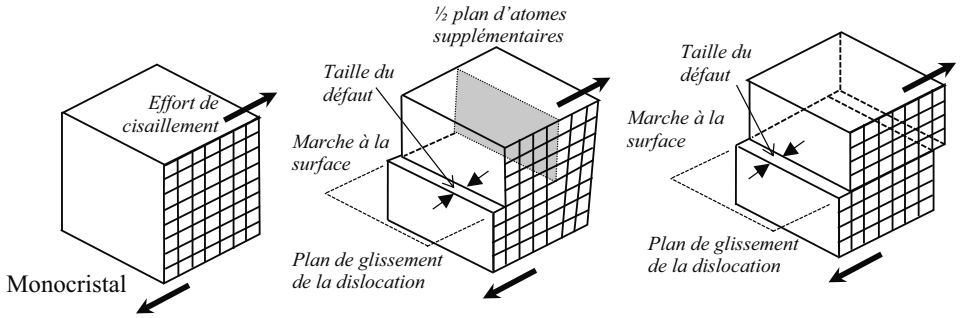


Figure 1-22. Mouvement d'une dislocation-coin par application d'une contrainte de scission et formation d'une marche.

Lorsque cette contrainte de scission atteint une valeur critique, les liaisons interatomiques du plan de cisaillement se rompent le long de ce plan créant ainsi une sorte de marche. Le cisaillement continue de progresser et c'est la liaison supérieure en nez de marche qui cède, créant ainsi un demi-plan d'atomes supplémentaires dans la partie supérieure. Ce mécanisme de déplacement du demi-plan d'atomes supplémentaire se poursuit pour les autres plans, de sorte que le demi-plan d'atomes supplémentaire se déplace de gauche à droite par sauts discrets, entraînant une rupture successive et répétée des liaisons et un décalage des demi-plans supérieurs sur des distances interatomiques jusqu'à la formation d'une marche à l'autre extrémité du cristal.

Avant et après le déplacement d'une dislocation à travers une région donnée du cristal, l'arrangement des atomes est ordonné et parfait, seul le passage du demi-plan supplémentaire vient perturber la structure réticulaire. En fin de compte, ce demi-plan

supplémentaire apparait à la surface du côté droit du cristal et forme une marche dont la largeur est égale à une distance interatomique. La production d'une déformation plastique issue du déplacement d'une dislocation constitue un glissement. Le plan cristallographique que traverse la ligne de dislocation porte le nom de plan de glissement**.** Une déformation plastique macroscopique constitue simplement une déformation permanente résultant du déplacement de dislocations, ou glissement, par suite de l'application d'une contrainte de scission.

La *figure 1-23* schématise la formation et le déplacement d'une dislocation-vis consécutif à l'application d'une contrainte de scission. Dans ce cas, les directions du déplacement et de la contrainte sont perpendiculaires l'une par rapport à l'autre, tandis qu'elles sont parallèles dans le cas de la dislocation-coin. Toutefois, la déformation plastique nette issue du déplacement est la même dans les deux types de dislocation.

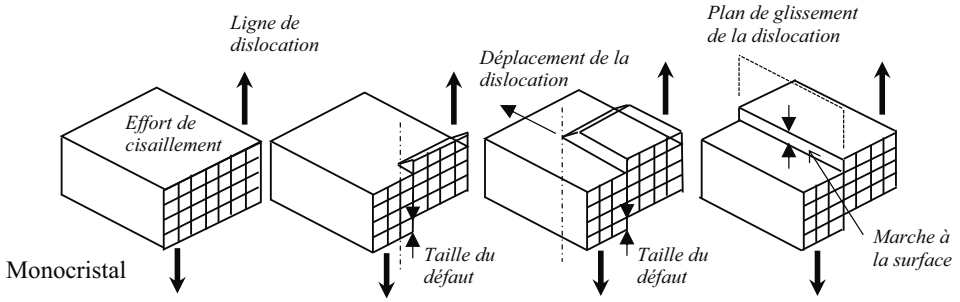


Figure 1-23. Mouvement d'une dislocation-vis par application d'une contrainte de scission et formation d'une marche.

Quant à la ligne de dislocation mixte, la direction de son déplacement n'est ni exactement perpendiculaire ni exactement parallèle à la contrainte appliquée. Comme on le trouve dans certains ouvrages, le déplacement des dislocations s'apparente au mouvement d'une chenille. La chenille forme une protubérance près de son extrémité postérieure en tirant vers l'avant sa dernière paire de pattes sur une distance unitaire égale à l'espacement entre deux paires de pattes. Elle propulse cette protubérance vers l'avant en soulevant et en déplaçant successivement toutes ses paires de pattes. Une fois la protubérance rendue à l'extrémité antérieure de son corps, la chenille a alors avancé d'une distance unitaire. La protubérance de la chenille et son déplacement correspondent au demi-plan d'atomes supplémentaire représenté dans le modèle de dislocation de la déformation plastique.

Dans les monocristaux, les dislocations ne se déplacent pas avec la même facilité sur tous les plans cristallographiques, ni dans toutes les directions cristallographiques. Il existe généralement un plan plus propice que les autres, au sein duquel les dislocations se déplacent dans des directions précises. Ce plan est défini comme le **plan de glissement** (PG), tout comme la direction du déplacement des atomes est la **direction de glissement** (DG) qui, pris ensemble, constituent le **système de glissement**. Le système de glissement varie aussi selon la nature de la structure cristalline du métal. Le plan de glissement d'une structure cristalline donnée est celui où la **densité atomique planaire** (DP) est la plus élevée. De même, la direction de glissement est celle, dans ce plan, où la **densité atomique linéique** (DL) est la plus élevée.

Le *tableau 1-2* donne les systèmes de glissement possibles pour les structures cristallines cubique à faces centrées et cubique centrée qui possèdent un assez grand nombre de systèmes de glissement, soit au moins 12.

Métaux	**Plan de glissement**	**Direction de glissement**	**Nombre de systèmes**
	Structure cubique à faces centrées		
Cu, Al, Ni, Ag, Au,…	$\{111\}$	$\langle 1\bar{1}0\rangle$	12
	Structure cubique centrée		
Feα, Mo,…	$\{110\}$	$\langle \bar{1}11\rangle$	12
Feα, W,…	$\{211\}$	$\langle \bar{1}11\rangle$	12
Feα, K,…	$\{321\}$	$\langle \bar{1}11\rangle$	24

Tableau 1-2. Systèmes de glissement pour les métaux à structures cubiques.

- **Facteur de Schmidt et Boas**

Il est plus simple d'étudier d'abord le glissement au sein des monocristaux, puis d'effectuer les transpositions nécessaires pour passer aux matériaux polycristallins. Nous avons vu que les dislocations se déplacent lorsque des contraintes de scission sont appliquées sur un plan de glissement, dans la direction de glissement. Même si la contrainte appliquée est strictement une traction (*ou une compression*), des composantes des scissions existent dans toutes les orientations autres que parallèles ou perpendiculaires à la direction de la contrainte. Ces composantes sont appelées **scissions réduites**, et leur ampleur est fonction non seulement de la contrainte appliquée mais aussi de l'orientation du plan de glissement et de la direction de glissement dans ce plan. Comme le montre la *figure 1-24*, $\chi = \left(\widehat{\vec{F}, \overrightarrow{P_G}}\right)$ représente l'angle formé par la direction de l'effort appliqué ($\vec{F}$) (*ou direction de la contrainte*) et la normale au plan de glissement ($\overrightarrow{P_G}$) et $\theta = \left(\widehat{\vec{F}, \overrightarrow{D_G}}\right)$, l'angle formé par la direction de l'effort appliqué ($\vec{F}$) et la direction du glissement ($\overrightarrow{D_G}$). L'équation relative à la scission réduite τ_R est alors :

$$\tau_R = \sigma.\cos\chi.\cos\theta = \sigma.\cos\left(\widehat{\vec{F}, \overrightarrow{P_G}}\right).\cos\left(\widehat{\vec{F}, \overrightarrow{D_G}}\right) \qquad \text{Eq. 1-3}$$

Où σ est la norme de la contrainte appliquée.

Un monocristal métallique possède plusieurs systèmes de glissement distincts qui sont susceptibles de se manifester. La scission réduite diffère d'un système à l'autre parce que l'orientation de chaque système par rapport à l'axe de la contrainte diffère elle-aussi. Toutefois, un système de glissement présente généralement une orientation plus favorable, c'est-à-dire qu'il renferme la scission réduite τ_R la plus élevée, soit τ_{Rmax}.

La scission est maximum lorsque le produit des cosinus est maximum.

Par suite de l'application d'une contrainte de traction ou de compression, le glissement dans un monocristal s'amorce sur le système de glissement ayant l'orientation la plus favorable lorsque la scission réduite atteint une certaine valeur critique, dite **scission critique de glissement**, ou τ_{ccg}. Cette valeur représente la scission minimale requise

pour que s'amorce le glissement. Elle constitue une propriété du matériau qui détermine le début de l'écoulement. Un monocristal présente une déformation plastique ou s'écoule lorsque $\tau_{Rmax} = \tau_{ccg}$. L'ampleur de la contrainte appliquée pour que s'amorce l'écoulement, ou encore la limite proportionnelle d'élasticité Re, est :

$$\mathrm{Re} = \frac{\tau_{ccg}}{\left(\cos\left(\widehat{\vec{F},\vec{P_G}}\right).\cos\left(\widehat{\vec{F},\vec{D_G}}\right)\right)_{max}} \qquad \text{Eq. 1-4}$$

La contrainte requise pour que s'amorce l'écoulement est minimale lorsque l'orientation d'un monocristal est telle que $\left(\widehat{\vec{F},\vec{P_G}}\right) = \left(\widehat{\vec{F},\vec{D_G}}\right) = 45°$, auquel cas : $\mathrm{Re} = 2\,\tau_{ccg}$.

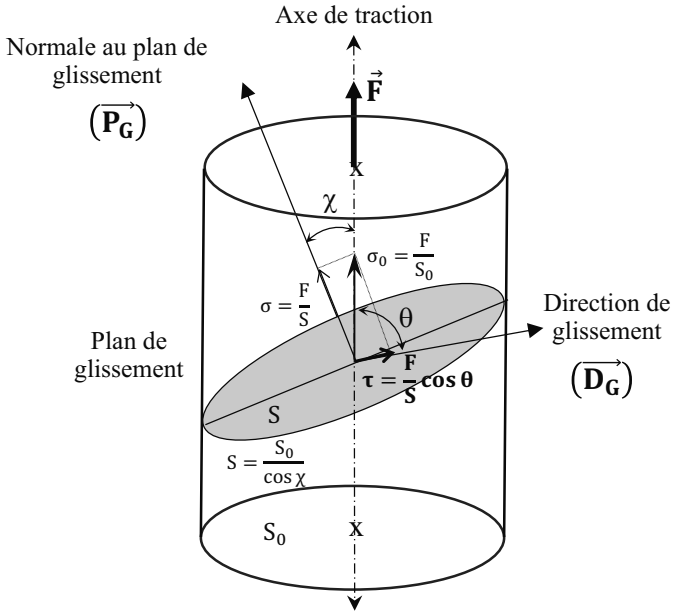


Figure 1-24. Système de glissement et représentation de la loi de Schmid et Boas.

4. Diffraction des Rayons X (*DRX*)

4.1 Loi de Bragg

La diffraction des rayons X, ou DRX, est la technique utilisée pour identifier les structures cristallines des matériaux. Les rayons X font partie des rayonnements électromagnétiques ayant une grande énergie et une faible longueur d'onde, de l'ordre des espacements atomiques. Lorsqu'un faisceau de rayons X atteint un matériau solide, une partie en est dispersée dans toutes les directions par les électrons de chacun des atomes ou des ions que frappe le faisceau (*fig. 1-25*).

Lorsqu'un faisceau de rayons X parallèles, et en phase, de longueur d'onde λ atteint deux plans d'indices (h k l) distant de d_{hkl} avec un angle d'incidence θ, les deux rayons sont alors diffractés par les atomes A et B avec également un angle θ par rapport aux

plans. La diffraction aura lieu si les rayons diffractés sont cohérents ou en phase. En d'autres termes, la différence entre les longueurs des chemins parcourus par les deux faisceaux doit représenter un nombre entier de longueur d'onde. Ainsi connue sous le nom de **loi de Bragg**, la condition de diffraction pour qu'une famille de plans atomiques d'indices {h k l} diffracte s'écrit :

$$CB + BD = n.\lambda = 2.d_{hkl}.\sin\theta \qquad \text{Eq. 1-5}$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident, θ l'angle d'incidence ou angle de Bragg, d_{hkl} la distance entre les plans d'indices (h k l) et n un nombre entier désignant l'ordre de diffraction.

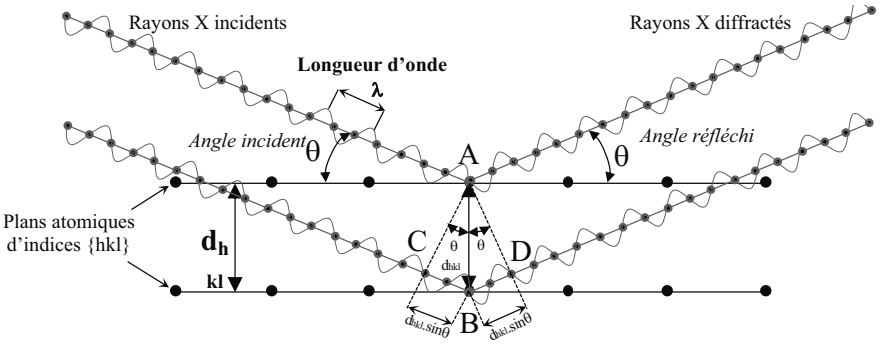


Figure 1-25. Diffraction des rayons X et représentation de la loi de Bragg.

La distance séparant deux plans atomiques parallèles, d_{hkl}, est fonction des indices de Miller (h k l) et des paramètres du réseau. Les plans qui présentent la même distance interréticulaire appartiennent donc à la même famille. Dans le cas des structures cristallines à symétrie cubique, la relation est :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{N}} \qquad \text{Eq. 1-6}$$

Où a est le paramètre de maille du réseau (*longueur de l'arête du cube*).

La loi de Bragg est une condition nécessaire mais non suffisante pour que des cristaux produisent une diffraction. Elle permet de déterminer si une diffraction survient dans le cas des mailles élémentaires dont les atomes se situent exclusivement aux coins de la maille. Toutefois, les atomes qui se trouvent ailleurs, centre des faces ou intérieur de la maille élémentaire des structures CC et CFC, constituent d'autres sources de dispersion, et la dispersion ainsi produite peut être déphasée à certains angles de Bragg. Il en résulte une absence de certains faisceaux diffractés qui, selon la loi de Bragg, sont censés être présents. Par exemple, (h + k + l) doit donner un résultat pair pour qu'il y ait diffraction dans une structure cristalline CC, alors que les indices (h, k et l) doivent tous être soient pairs, soient impairs dans une structure CFC. Une méthode simple pour connaître les indices des plans de diffraction est de les représenter sous la forme : $h^2 + k^2 + l^2 = N$. Il s'en suit les séries des valeurs de N suivantes en fonction du type de structure cristalline.

C.S. N → 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, … (*attention, la raie N = 7 n'existe pas*)

C.C. N → 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, …

C.F.C. N → 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20, 24, 27, 32, 35, 36, 40, …

4.2 Techniques expérimentales de diffraction des rayons X

Une des techniques expérimentales de diffraction X consiste à exposer à des rayons X un échantillon pulvérisé ou polycristallin fait de nombreuses particules fines orientées aléatoirement. Puisque chaque particule de poudre (*ou grain*) est censée être un monocristal et que ces particules très nombreuses sont orientées de façon aléatoire, alors certaines d'entre-elles sont nécessairement orientées de façon à ce que tous les ensembles possibles de plans cristallographiques permettant la diffraction soient présents. Cette technique est connue sous le nom de diffractogramme de **Debye Scherrer** (*fig. 1-26*).

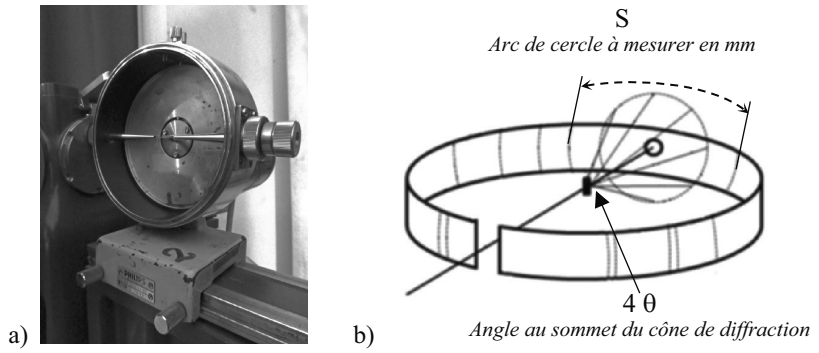


Figure 1-26. a) Appareil de diffraction X de Debye Scherrer (Wikimedia Commons, Source : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rayons_X_Philips-Mus%C3%A9e_de_min%C3%A9ralogie_de_Strasbourg_(1).jpg) *et b) film de diffraction* (Wikimedia Commons, Source : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Debye.png*)*.

Les rayons X diffractés sont dirigés vers un film photosensible aux rayonnements. Les raies obtenues viennent de l'intersection du cône de rayonnement ou du cône de diffraction de demi-angle au sommet égal à deux fois l'angle de Bragg avec le film placé autour de la chambre. Pour remonter à la valeur de l'angle, on exprime la distance entre deux raies symétriques, S, en fonction de l'angle de Bragg θ, de deux manières :

- Rayon de la chambre (D/2) x angle (4θ) = Arc (*distance entre deux raies*, S), soit :

  θ (Rd) = S/2D avec D = 114,8 mm.

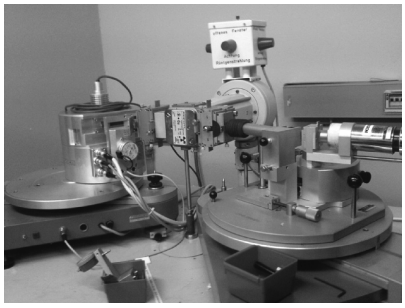
- Établir une règle de trois : 360° = π.D = 360 mm, ainsi 1 mm équivaut à 1° :

  θ (°) = S/4 avec S exprimé en mm.

Une deuxième technique, la plus répandue de nos jours, est l'utilisation d'un diffractomètre à détecteur courbe présenté sur la *figure 1-27a*. Le canon à rayons X génère un rayonnement qui bombarde l'échantillon placé au centre du système. Les plans cristallins en position de Bragg réfléchissent le rayonnement et le dirigent vers un détecteur courbe. Une analyse informatique des données fournies par le détecteur permet de reproduire l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle de Bragg, généralement 2θ. Il est clair ici que le spectre donne directement la valeur de l'angle de Bragg, qui est l'angle recherché pour l'identification du matériau.

La *figure 1-27b* montre le schéma de diffractogramme obtenu sur un matériau inconnu.

À des espacements apparemment aléatoires, des pics d'intensités variables sont observés, ils résultent d'un grand nombre de coups reçus par le détecteur. Ils correspondent à la diffraction de plans cristallins qui vérifient la condition de diffraction décrite par la loi de Bragg. Ainsi, il suffit de mesurer avec la plus grande précision la position centrale du pic pour ensuite procéder au dépouillement du diffractogramme.

a) 

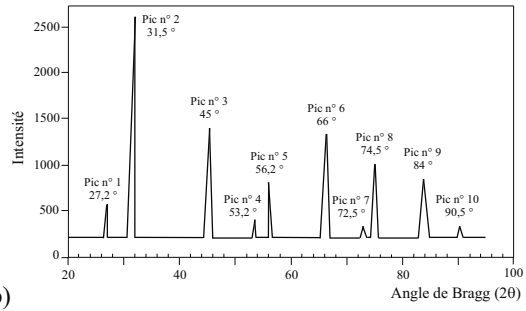
b) 

Figure 1-27. a) Diffractomètre à détecteur courbe (Wikimedia Commons, Source : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:X_Ray_Diffractometer.jpg) *et b) Diffractogramme associé.*

4.3 Dépouillement d'un diffractogramme

Le dépouillement d'un diffractogramme s'appuie sur la connaissance des angles de Bragg. À partir de là, il convient de déterminer la série des plans qui donnent lieu à la diffraction étant donné que nous avons vu plus haut que cette série dépend de la structure cristalline du matériau. Pour cela, nous disposons des deux relations suivantes :

$$\begin{cases} 2.\,d_{hkl}.\sin\theta = n.\lambda \\ d_{hkl} = \dfrac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \end{cases} \qquad \text{Eq. 1-7}$$

Dont la combinaison, en posant n = 1, conduit à :

$$\frac{\sin^2\theta}{N} = \frac{\lambda^2}{4a^2} = C^{te}(=\beta) \qquad \text{Eq. 1-8}$$

À partir de la 1ère relation de l'équation 1-7 et de la connaissance des angles de Bragg, il est possible de calculer la distance interréticulaire de chaque plan diffractant. La 2nde relation de l'équation 1-7 montre que cette distance dépend à la fois du paramètre de maille, a, et des indices des plans (h k l) qui sont tous les deux inconnus à cette étape de l'analyse. Une équation avec 2 inconnues ne permet pas, à l'évidence, une identification directe de la structure ni un calcul du paramètre de maille. Il faut donc passer par une méthode dite à tâtons présentée dans le *tableau 1-3*.

On fait l'hypothèse d'une structure CS, CC ou CFC, on associe alors la série des N correspondante des plans de diffraction, soient toutes les valeurs de N pour chaque valeur des angles de Bragg. Ensuite, deux méthodes sont possibles, soit on calcule le paramètre de maille, a, qui doit être constant pour chaque valeur de l'angle, soit on calcule le rapport ($\sin^2\theta/N$) qui doit également être constant (*Eq.1-8*). Si tel est le cas, quelle que soit la méthode utilisée, alors la structure cristalline est la bonne. Il suffira

ensuite de calculer la valeur du paramètre de maille, a, pour la 2ème méthode à partir de l'équation 1-8 en ayant préalablement calculé la valeur moyenne du rapport ($\sin^2\theta/N$).

Données expérimentales et calcul de l'angle de Bragg					
Debye Scherrer	N° de raie	1	2	3	4
	S ou L (mm)	S_1	S_2	S_3	S_4
	θ (°) = S/4 (S mm)	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4
Diffracto-gramme	N° de pic	1	2	3	4
	2θ (°)	$2\theta_1$	$2\theta_2$	$2\theta_3$	$2\theta_4$
	θ (°) = 2θ/2	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4
Méthode 1 **(**calcul du paramètre de maille)					
Méthode 1	$d = \frac{\lambda}{2.\sin\theta}$	d_1	d_2	d_3	d_4
Si CC	N	2	4	6	8
	$a = d.\sqrt{N}$	a_1	a_2	a_3	a_4
Si CFC	N	3	4	8	11
	$a = d.\sqrt{N}$	a_2	a_2	a_2	a_2
Méthode 2 **(**calcul du rapport $\sin^2\theta/N$)					
Méthode 2	$\sin^2\theta$	$\sin^2\theta_1$	$\sin^2\theta_2$	$\sin^2\theta_3$	$\sin^2\theta_4$
Si CC	N	2	4	6	8
	$\frac{\sin^2\theta}{N}$	$\frac{\sin^2\theta_1}{2} = \alpha$	$\frac{\sin^2\theta_2}{4} = \beta$	$\frac{\sin^2\theta_3}{6} = \gamma$	$\frac{\sin^2\theta_4}{8} = \delta$
Si CFC	N	3	4	8	11
	$\frac{\sin^2\theta}{N}$	$\frac{\sin^2\theta_1}{3} = \beta$	$\frac{\sin^2\theta_2}{4} = \beta$	$\frac{\sin^2\theta_3}{8} = \beta$	$\frac{\sin^2\theta_4}{11} = \beta$

Tableau 1-3. Dépouillement d'une structure cristalline inconnue, cas des structures cubiques.

Le *tableau 1-3* montre les deux méthodes possibles et confirme dans cette hypothèse schématique que la structure CFC vérifie bien l'hypothèse, à savoir, a constant et égal à a_2 ou ($\sin^2\theta/N$) constant et égal à β. Notez qu'à partir de la valeur de β, on calcule le paramètre de maille à l'aide de l'équation 1-9, déduite de l'équation 1-8, soit :

$$a = \frac{\lambda}{2\sqrt{\beta}} \qquad \text{Eq. 1-9}$$

III. Les céramiques, polymères et composites

1. Les céramiques

Composés d'éléments métalliques et non métalliques, les céramiques sont généralement des oxydes, des nitrures et des carbures. Le groupe des céramiques englobe une vaste gamme de matériaux, dont les ciments, les verres et les céramiques traditionnelles faites

d'argile. En général, les matériaux céramiques sont de mauvais conducteurs d'électricité et de chaleur, mais ils résistent mieux que les métaux et les polymères aux conditions extérieures rigoureuses et aux températures élevées. En ce qui concerne leurs propriétés mécaniques, les céramiques sont à la fois dures et très fragiles.

1.1 Structure cristalline

Les liaisons atomiques dans les céramiques peuvent être covalentes ou ioniques. Les liaisons ioniques sont formées par des ions de charge positive (**cation**) et de charge négative (**anion**). La quantité de charge associée à chaque ion et les tailles relatives des cations et des anions ont une grande incidence sur le type de structure.

- La 1ère caractéristique concerne les charges. La céramique doit être électriquement neutre. Par exemple, pour le fluorure de calcium plus connue sous le nom de fluorine, cette céramique est composée de 1 cation (Ca^{2+}) et de 2 anions (F^-) pour être neutre, d'où le composé CaF_2.
- La 2ème caractéristique concerne la taille ou le rayon des cations (r_c) et des anions (r_a). Généralement, les cations sont plus petits que les anions, donc $r_c/r_a < 1$. La structure cristalline est stable si les cations et les anions sont en contact et ont le plus grand nombre de premiers voisins (**coordination**). Le *tableau 1-4* donne le lien entre le rapport des rayons ioniques et la coordination. Le *tableau 1-5* donne quant à lui quelques valeurs de rayons ioniques de divers cations et anions.

r_c/r_a	< 0,155	0,155-0,225	0,225-0,414	0,414-0,732	0,732-1,0
Coordination	2	3	4	6	8

Tableau 1-4. Relation entre coordination et rapport des rayons cation sur anion.

Cation	Al^{3+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Cs^+	Fe^{2+}	Fe^{3+}	K^+
Rayon ioniques (nm)	0,053	0,136	0,100	0,170	0,077	0,069	0,138

Cation	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Na^+	Ni^{2+}	Si^{4+}	Ti^{4+}
Rayon ioniques (nm)	0,072	0,067	0,102	0,069	0,040	0,061

Anion	Br^-	Cl^-	F^-	I^-	O^{2-}	S^{2-}
Rayon ioniques (nm)	0,196	0,181	0,133	0,220	0,140	0,184

Tableau 1-5. Rayons ioniques de quelques cations et anions.

1.1.1 Structure cristalline de type CA

Dans les composés de type CA, C représente le cation et A l'anion. La disposition relative des ions dépend du nombre de coordination. Le *tableau 1-6* présente un élément représentatif du groupe, le nombre de coordination associé et un schéma de la structure. Notez que le schéma fait apparaitre une forme géométrique en grisé qui permet de mieux se rendre compte de la coordination. Les atomes les plus gros sont les anions, les plus petits sont les cations.

Pour la structure de type blende, un anion, ou de la même manière un cation, est entouré par 4 proches voisins d'où la structure tétraédrique et la coordination de 4. Pour la structure sel gemme, l'empilement s'apparente à une structure cubique simple avec une

alternance d'anions et de cations à chaque sommet. Un anion ou un cation est entouré par 6 voisins. La figure ainsi formée est un octaèdre, une forme à 8 faces. Il s'agit de deux pyramides à base carrée qui s'assemblent par leurs bases. Enfin, pour la structure de type CsCl, l'empilement s'apparente à une structure cubique centrée. La position des 8 centres peuvent être indépendamment des anions ou des cations. Ils forment à leurs tours un cube aux dimensions identiques, imbriqués dans les 8 autres cubes. Le centre des 8 cubes devient alors le centre du cube imbriqué, d'où la coordination de 8.

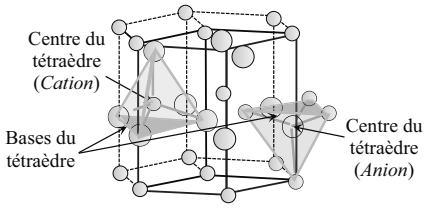
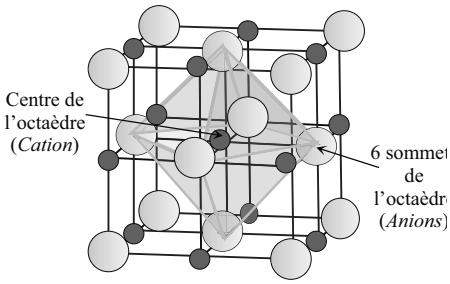
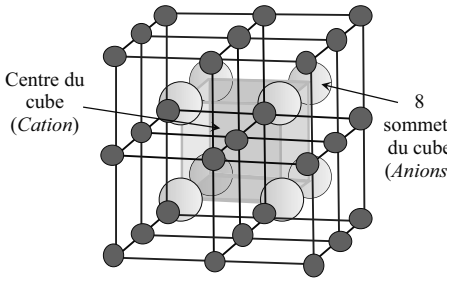
Type	Nom	Coordination	Structure
Sulfure de Zinc (ZnS)	Blende	4	**Tétraèdre**  *Type Hexagonal*
Chlorure de Sodium (NaCl)	Sel gemme	6	**Octaèdre**  *Type Cubique Simple*
Chlorure de Césium (CsCl)	Type CsCl	8	**Cube**  *Type Cubique Centré*

Tableau 1-6. Schéma des structures cristalline de type CA en fonction de la coordination.

1.1.2 Structure cristalline de type C_mA_p

Lorsque cations et anions n'ont pas la même charge électrique, un composé peut présenter une formule du type C_mA_p. Par exemple, la formule CA_2 de la fluorine (CaF_2).

Le rapport des rayons ioniques r_c/r_a pour le CaF_2 (*tableau 1-5*) est de 0,752 ce qui correspond à un nombre de coordination de 8 (*tableau 1-4*). Les ions de calcium prennent la place du centre des cubes tandis que les ions de fluor en occupent les sommets. La formule chimique indique que ce composé contient deux fois moins de cations (Ca^{2+}) que d'anions (F^-). De ce fait, le cation occupe un cube sur deux pour respecter ce rapport du nombre de cations et d'anions, comme le montre le *tableau 1-7*.

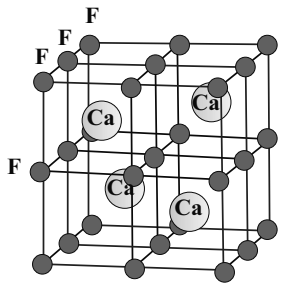
Type	Coordination	Structure	Minerai
Fluorine (CaF_2)	8		

Tableau 1-7. Schéma de la structure cristalline de type C_mA_p (Wikimedia Commons Source : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fluorine_du_Burcq_(6)_a.jpg).

1.1.3 Structure cristalline de type $C1_mC2_nA_p$

Certains composés céramiques contiennent deux types de cation, auquel cas leurs formules chimiques s'écrivent $C1_mC2_nA_p$ où C1 et C2 représentent les deux cations. Le titanate de baryum ($BaTiO_3$) en est un exemple. Il est électriquement neutre car Ba^{2+} et Ti^{4+} s'équilibre avec 3 ions O^{2-}. Il adopte une structure cristalline cubique aux températures supérieures à 120 °C. Le *tableau 1-8* illustre la maille élémentaire de cette structure dans laquelle un ion Ba^{2+} se situe à chacun des huit sommets du cube, tandis qu'un ion Ti^{4+} en occupe le centre et qu'un ion O^{2-} se trouve au milieu des douze arêtes.

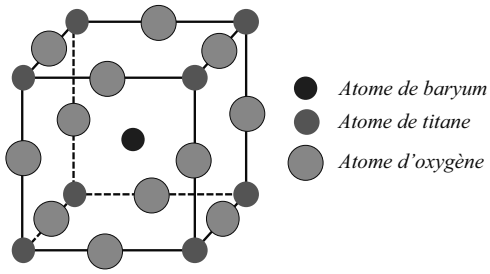
Pérovskite ($BaTiO_3$)	
Type de structure	Minerai
	

Tableau 1-8. Schéma de la structure cristalline de type C1mC2nAp et photographie de la pérovskite (Wikimedia Commons, Source : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Perovskite-155026.jpg).

Le *tableau 1-9* donne un aperçu des caractéristiques structurales propres de quelques céramiques parmi lesquelles on retrouve les structures de type CA, un cation pour un anion avec des positions différentes des anions, de type CA_2 pour indiquer qu'il y a 2 anions pour un cation, de type $C1C2A_3$ qui est une association de deux cations différents avec 3 anions et enfin de type spinelle $C1C2_2A_4$ plus complexe qui associe 1 cation et 2 cations de natures différentes auxquels viennent se greffer les 4 anions.

Nom	Type	Position des anions	Nbre de coordination		Exemples
			Cation	Anion	
Blende	CA	Tétraèdre	4	4	ZnS, SiC
Sel gemme	CA	CFC	6	6	NaCl, MgO, FeO
Chlorure de césium	CA	CS	8	8	CsCl
Fluorine	CA_2	CS	8	4	CaF_2, UO_2, ThO_2
Pérovskite	$C1C2A_3$	CFC	12(A) / 6(B)	6	$BaTiO_3$, $SrZrO_3$ / $SrSnO_3$
Spinelle	$C1C2_2A_4$	CFC	4(A) / 6(B)	4	$MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$

Tableau 1-9. Caractéristiques de quelques structures cristallines céramiques courantes.

1.1.4 Céramiques spécifiques

- **Les silicates** : Les silicates sont des matériaux composés principalement de silicium et d'oxygène. Les silicates sont une combinaison de l'ion tétraédrique $Si0_4^{4-}$ sous forme unidimensionnelle (**silice**, SiO_2), bidimensionnelle (**verre de silice**) ou tridimensionnelle (**silicates simples**, Mg_2SiO_4 ou encore $Ca_2MgSi_2O_7$ ou **en couches** $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$, la kaolinite). Chaque atome de silicium se trouve au centre d'un tétraèdre. Il est lié aux quatre atomes d'oxygène qui en constituent les coins. Par ailleurs et puisqu'il représente l'unité fondamentale des silicates, il est souvent assimilé à une entité portant une charge négative 4- puisque, d'après le *tableau 1-5*, le silicium porte une charge 4+ tandis que l'ion oxygène est 2-, soit (+4-8) = -4. De plus, les composés silicates ont des liaisons interatomiques fortement covalentes. C'est pour cette raison qu'ils ne sont pas classés parmi les composés ioniques.
- **Le carbone** : Le carbone est un élément qui existe sous différents états polymorphes et à l'état amorphe. Les matériaux faits de carbone ne peuvent être classés dans aucune des catégories traditionnelles excepté le diamant dont la structure cristalline ressemble à celle de la blende (*tableau 1-6*).

1.2 Masse volumique des céramiques

On peut déterminer la masse volumique théorique d'une céramique à partir des données relatives de la maille élémentaire selon une méthode semblable à celle employée pour les métaux. Le calcul de la masse volumique s'effectue à partir de la relation :

$$\rho = \frac{(\sum M_C + \sum M_A)}{V_{maille} \cdot N_A} \qquad \text{Eq. 1-10}$$

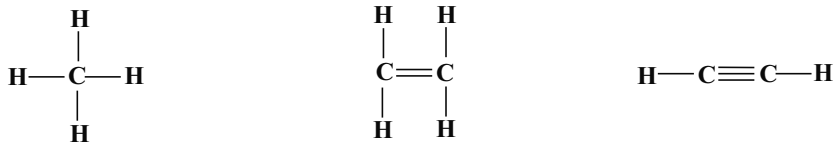
Où $\sum M_C$ et $\sum M_A$ sont les sommes des masses molaires, respectivement, de tous les cations et de tous les anions d'une cellule, V_{maille} est le volume d'une maille élémentaire et N_A est le nombre d'Avogadro ($6{,}022.10^{23}$).

2. Les polymères

Les polymères les plus connus sont les matières plastiques et les caoutchoucs. Un grand nombre de polymères sont des composés organiques constitués de carbone, d'hydrogène et d'autres éléments non métalliques. Les matériaux polymères se caractérisent généralement par une structure moléculaire de très grande taille, une faible densité et une flexibilité exceptionnelle.

2.1 Molécules d'hydrocarbure

La plupart des polymères sont d'origine organique et principalement des **hydrocarbures** composés d'**hydrogène** et de **carbone**. Les liaisons intramoléculaires sont covalentes. Un atome de carbone comporte 4 électrons pouvant participer à une liaison covalente tandis que l'hydrogène en compte un seul. La liaison peut donc être simple, double ou triple selon le nombre d'électrons partagés comme le montre les liaisons dans le méthane (CH_4), dans l'éthylène (C_2H_4) ou dans l'acétylène (C_2H_2) de la *figure 1-28*.



a) Méthane (*liaison simple*) b) Éthylène (*liaison double*) c) Acétylène (*liaison triple*)

Figure 1-28. Liaisons covalentes simple, double et triple respectivement dans le cas du méthane, de l'éthylène et de l'acétylène.

Les molécules qui ont des liaisons covalentes double ou triple sont **insaturées** car l'atome de carbone n'est pas lié à un nombre maximal d'atomes (*quatre*). Dans une molécule insaturée, une liaison double est en fait constituée de deux liaisons simples. Lorsqu'une de ces liaisons simples subit un transfert de position autour de l'atome de carbone, il devient possible d'ajouter un autre atome ou un autre groupe d'atomes à la molécule initiale. On obtient ainsi une **macromolécule** de taille gigantesque comparativement à la molécule. Les macromolécules de la plupart des polymères sont constituées de longues chaines flexibles dont le squelette est un ensemble d'atomes de carbone. Souvent, chaque atome de carbone possède une liaison simple avec chacun des atomes de carbone qui lui sont adjacents. Ces longues molécules sont composées d'entités structurales appelées **monomère** qui se répètent pour former le **polymère**.

2.2 Chimie des polymères

Prenons le cas de l'éthylène (C_2H_4) qui, à température ambiante et pression atmosphérique, est un gaz ayant la structure moléculaire dessinée sur la *figure 1-28b*. En présence d'un catalyseur, substance qui accélère la vitesse de réaction sans pour autant y participer, et dans des conditions de température et de pression appropriées, l'éthylène se transforme en polyéthylène (PE), un matériau polymère solide. La réaction entre un catalyseur (R*) et un monomère d'éthylène donne d'abord un monomère actif. La chaine de polymère résulte ensuite de l'addition successive de monomères au

polyéthylène du groupe actif formé du catalyseur et du monomère initial. Le site actif, électron non apparié indiqué par une étoile, est successivement transféré à chaque monomère venant s'ajouter au bout de la chaine comme le montre la *figure 1.29*.

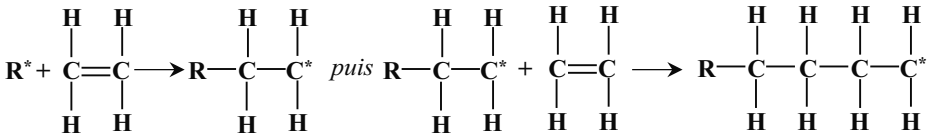


Figure 1-29. Polymérisation de l'éthylène pour la formation du polyéthylène.

À l'ajout de nombreux monomères d'éthylène, on obtient une molécule de polyéthylène représentée dans un plan (*fig. 1-30a*) mais qui est en réalité en zigzag (*fig. 1-30b*).

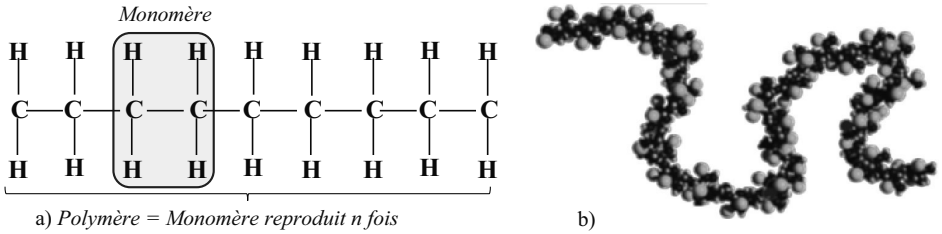


Figure 1-30. Polyéthylène a) schéma de la structure du monomère et de la chaine et b) vue en perspective de la molécule montrant le squelette en zigzag (Wikimedia Commons, Source : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polycartoon.tif).

Si on remplace tous les atomes d'hydrogène par des atomes de fluor, le polymère obtenu est le polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou encore le téflon. Si un atome d'hydrogène sur quatre dans le monomère d'éthylène est remplacé par un atome de chlore, on obtiendra le polychlorure de vinyle (PVC). De la même manière, si cet atome d'hydrogène est remplacé par un groupe méthyle (CH_3), on obtiendra le polypropylène, s'il est remplacé par un groupe (C_6H_4), on obtiendra le polystyrène (PS) et ainsi de suite pour obtenir les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyamides…

2.3 Quelques définitions

- Le **monomère** a une faible masse moléculaire. Il est constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère.
- La **polymérisation** est la réaction chimique qui lie les monomères entre eux pour former des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (*molécules organiques*) ou d'un atome de silicium (*polymères siliconés*).
- Le **polymère** (**macromolécule**) est une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomère (*ou motif*) reliées par des liaisons covalentes.
- Un **homopolymère** comporte des motifs de monomères identiques.
- Un **copolymère** comporte des motifs de monomères de plusieurs espèces différentes.

- Les polymères peuvent être d'origine **naturelle** (*animale ou végétale*) ou d'origine **synthétique**. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, le glycogène, les polysaccharides, l'ADN, les protéines… À titre d'exemple, on trouve l'acide polylactique (PLA) qui est un polymère thermoplastique semi-cristallin 100 % biosourcé produit à partir de l'acide lactique, lui-même obtenu par fermentation de sucres alimentaires provenant de la betterave, du maïs, de la canne à sucre…

2.4 Masse moléculaire des polymères

Les polymères formés de très longues chaines ont une **masse moléculaire** extrêmement élevée. Durant la polymérisation, les macromolécules synthétisées à partir de molécules plus petites forment des chaines dont la longueur et la masse moléculaire sont variables. C'est pourquoi on donne généralement une masse moléculaire moyenne que l'on détermine à partir de diverses mesures et de deux manières, en nombre ou en masse :

- La **masse moléculaire moyenne en nombre**, $\overline{M_n}$:

  On répartit les chaines en une série de plages de masses moléculaires puis on détermine la proportion en nombre des chaines faisant partie de chaque plage. De cette manière, $\overline{M_n} = \sum(x_i . M_i)$ où M_i représente la masse moléculaire moyenne de chaque plage et x_i la proportion de chaines faisant partie de cette plage.
- La **masse moléculaire moyenne en masse**, $\overline{M_m}$:

  Son calcul repose sur la proportion massique, f_i, des molécules mais le principe reste le même que pour la proportion en nombre, soit $\overline{M_m} = \sum(f_i . M_i)$.

On définit également le **degré moyen de polymérisation**, n, par le nombre moyen de monomères dans une chaine. Il se calcule à partir des masses moléculaires comme suit :

$n = \frac{\overline{M}}{\overline{m}}$, où $\overline{M}$ est la masse moléculaire en nombre ou en masse du polymère et $\overline{m}$ celle du monomère.

Dans le cas d'un copolymère (*ayant plus d'un type de monomère*), on calcule $\overline{m}$ ainsi :

$\overline{m} = \sum(f_i . m_i)$, où f_i et m_i correspondent respectivement à la proportion de la chaine et à la masse moléculaire du monomère.

2.5 Forme et structure moléculaires

Rien ne permet de supposer de la forme parfaitement rectiligne des molécules d'un polymère. Sur une chaine moléculaire, un troisième atome de carbone occupe un point quelconque sur un cône de révolution formant un angle de 109° avec la liaison entre les deux autres atomes précédents (*fig. 1-31*).

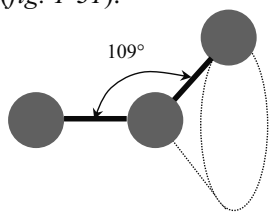
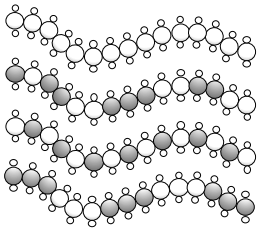


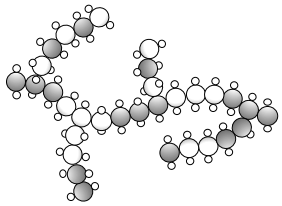
Figure 1-31. Positionnement des atomes de carbone sur le squelette carboné.

Le positionnement des atomes successifs peut engendrer un segment de chaine quasi rectiligne mais on peut également obtenir un repliement et une torsion de la chaine après la rotation des atomes qui la constituent. C'est pourquoi, *la distance entre les deux extrémités de la chaine peut être très nettement inférieure à la longueur de la chaine.*

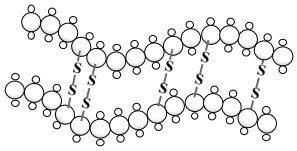
Les caractéristiques physiques d'un polymère sont liées non seulement à sa masse moléculaire et à sa forme moléculaire, mais aussi à la structure des chaines moléculaires qui peut varier selon la synthèse des polymères. On trouve les structures moléculaires linéaires, ramifiées, à liaisons transversales et réticulées :



Polymère linéaire : Les monomères sont joints bout à bout en chaines simples. Dans ce cas, des liaisons très faibles de type Van der Waals entre les chaines peuvent exister. Les plus connus sont le polyéthylène, le polychlorure de vinyle, le polystyrène, le polyméthacrylate et le nylon.



Polymère ramifié : Il se caractérise par la présence de chaines latérales qui sont raccordées aux chaines principales. Faisant partie intégrante de la chaine principale, les ramifications résultent des réactions latérales qui surviennent lors de la synthèse du polymère. Les ramifications latérales amoindrissent le potentiel de compaction d'une chaine et, par conséquent, la masse volumique du polymère.



Polymère à liaisons transversales : Des liaisons covalentes joignent des chaines linéaires adjacentes en divers points. Ces liaisons transversales apparaissent lors de la synthèse du polymère ou à la suite d'une réaction chimique irréversible effectuée à haute température et souvent avec l'ajout d'atomes ou de molécules.

Polymères réticulés : Les monomères trifonctionnels, à trois liaisons covalentes actives, forment des réseaux tridimensionnels appelés polymères réticulés. Par ailleurs, les polymères comportant de très nombreuses liaisons transversales sont aussi des polymères réticulés. De tels matériaux possèdent des propriétés mécaniques et thermiques distinctes comme les polymères époxydes.

Soulignons qu'un polymère présente généralement plus d'un type de structure. Ainsi, un polymère essentiellement linéaire peut également avoir un certain nombre de ramifications et de liaisons transversales.

2.6 Cristallinité des polymères

Les matériaux polymères peuvent être à l'état cristallin. Toutefois, étant constitués de molécules plutôt que d'atomes ou d'ions comme les métaux ou les céramiques, ils présentent un arrangement atomique plus complexe et plus aléatoire. La **cristallinité des polymères** désigne l'arrangement des chaines moléculaires en un réseau ordonné.

On désigne la structure à partir de sa maille élémentaire qui peut être très complexe comme le montre la *figure 1-32* relative au polyéthylène entièrement cristallin. Bien évidemment et compte tenu de la longueur des chaines, il arrive que cet ordre ne soit plus respecté à une certaine distance. On parle alors de régions amorphes qui regroupent tout désordre ou tout défaut d'alignement.

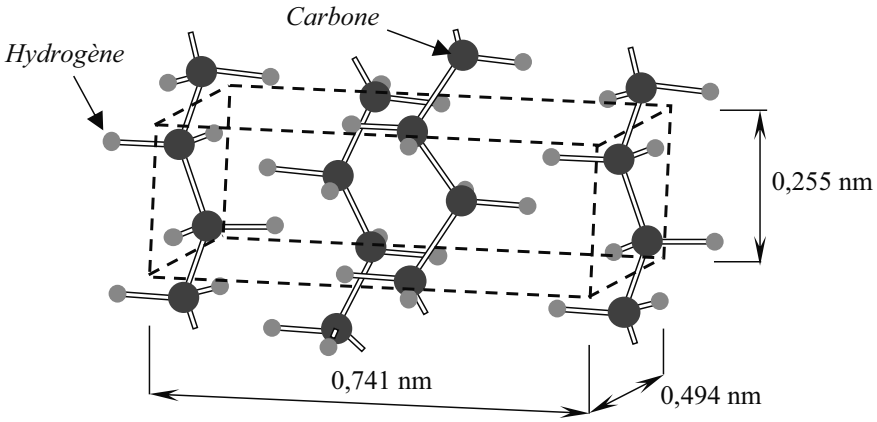


Figure 1-32. Arrangement des chaines moléculaires dans une maille élémentaire de polyéthylène entièrement cristallin.

Le degré de cristallinité varie d'un état entièrement amorphe à un état presque entièrement cristallin (95 %). À l'opposé des métaux qui sont tous entièrement cristallins à leur état solide et les céramiques qui sont soient entièrement cristallines, soient entièrement amorphes, les polymères peuvent présenter un état intermédiaire, dit **semi-cristallin**. Notons que la masse volumique d'un polymère cristallin est supérieure à celui du même polymère amorphe car ses chaines sont davantage entassées et mieux rangées. Le degré ou **taux de cristallinité** en masse, **TC** (%), se détermine à partir de mesures précises des masses volumiques selon l'expression :

$$\mathrm{TC}(\%) = \frac{\rho_C.(\rho_S - \rho_A)}{\rho_S.(\rho_C - \rho_A)} \text{ x } 100 \qquad \text{Eq. 1-11}$$

Où ρ_S est la masse volumique du composé semi-cristallin dont on calcule le pourcentage de cristallinité, ρ_A, la masse volumique du polymère entièrement amorphe, et ρ_C, la masse volumique du polymère parfaitement cristallin. Les valeurs de ρ_A et ρ_C sont établies à l'aide de procédés expérimentaux spécifiques.

2.7 Cristallisation, fusion et transition vitreuse

2.7.1 Cristallisation

La cristallisation d'un polymère fondu repose sur un processus de germination-croissance cristalline. Lorsqu'un polymère est refroidi sous le point de fusion, il se forme des germes au sein desquels de petites régions, des molécules enchevêtrées et distribuées de manière aléatoire s'ordonnent et s'alignent à la manière des lamelles de chaines pliées. Aux températures supérieures au point de fusion, ces germes sont