

## Amphi 1 : Introduction, structure, défauts

### Introduction

L'évolution spectaculaire de la diversité et des performances des matériaux est due à une compréhension et à une maîtrise de plus en plus fines de leur structure, ainsi que des relations entre structure et propriétés d'emploi. La diversification des matériaux est également liée à une spécialisation de plus en plus grande, qui repousse toujours plus loin les limites de mise en œuvre et d'utilisation finale de ces matériaux. Ce chapitre commence par introduire les éléments de base de la structure des matériaux, en partant de l'échelle atomique pour arriver à celle de l'objet « macroscopique ». Ces structures ne sont cependant presque jamais parfaites, et les défauts qui s'y trouvent régissent une grande partie des propriétés des matériaux, nous les examinerons en cours de route. Enfin, une courte synthèse des grandes familles de matériaux, avec leurs principales propriétés, sera présentée.

### 1. Structure des matériaux : atomes et arrangements atomiques

Nous allons considérer la structure d'un matériau depuis les constituants de base, en commençant par les atomes, puis par les liaisons atomiques, pour remonter petit à petit (en travelling arrière) jusqu'à l'arrangement macroscopique.

#### 1.1. Atomes

La classification périodique des éléments de Mendeleïev (première parution en 1869) est rappelée sur la **Figure 1**. Les éléments présents sur une même colonne ont la même structure électronique externe, tandis que la progression de gauche à droite, sur une même rangée, traduit le remplissage progressif des couches électroniques. Certains éléments, dits « de transition », ont une couche externe remplie avant que l'une des couches internes (de type *d*) le soit complètement. Ce sont les éléments des colonnes IIIA à IIB (ou 3 à 12), ainsi que les lanthanides et les actinides (terres rares : remplissage d'une couche *f*).

Les trois quarts des éléments sont des métaux. La première colonne contient les métaux alcalins (sauf H), la deuxième les métaux alcalino-terreux, l'avant-dernière les halogènes et la dernière les gaz nobles (ou gaz rares). Les éléments non métalliques sont les métalloïdes (B, Si, As, Te, Ge, Sb, Po), les halogènes, les gaz rares ainsi que H, C, N, O, P, S et Se.

De la gauche vers la droite de la classification le remplissage des couches atomiques a pour conséquences :

- augmentation : énergie d'ionisation, électronégativité, affinité électronique, activité chimique (non métalliques), rayon atomique (hors éléments de transition), rayon ionique des cations
- diminution : nature métallique, taille atomique, activité chimique (métaux)

En allant du haut vers le bas dans une même colonne, les électrons de la couche externe sont « masqués » vis-à-vis du noyau par les électrons des couches inférieures, avec pour conséquences :

- augmentation : énergie d'ionisation, électronégativité, affinité électronique
- diminution : nature métallique, rayon atomique.

#### 1.2. Liaisons entre atomes

Les liaisons entre atomes assurent la cohésion du matériau et en particulier sa déformabilité, sa conductivité (thermique, électrique...), ses propriétés magnétiques, sa fragilité, sa densité... Une synthèse des principales caractéristiques des liaisons est rappelée dans le **Tableau 1**. La « taille » d'un atome ou d'un ion dépend du type de liaison concerné, à travers les positions relatives les plus probables de deux particules voisines (minimum d'énergie). Le rayon atomique augmente lorsque l'on descend le long d'une colonne de la classification périodique ; les anions sont d'une manière générale

beaucoup plus « encombrants » que les cations, ce qui explique l'arrangement des solides ioniques à l'échelle atomique. On distingue ci-dessous les liaisons selon la nature de l'interaction concernée.

**Tableau 1 : Principales caractéristiques des liaisons**

type de liaison	covalente	ionique	métallique	hydrogène	Van der Waals
enthalpie d'atomisation (kJ/mol)	Si 450 C (diamant) : 717	LiF 849 NaCl 640 MgO 1000 CaF <sub>2</sub> 1548	Na : 108 Al : 330 Fe : 414 W : 849	(sublimation à T <sub>fusion</sub> ) H <sub>2</sub> O : 51 NH <sub>3</sub> : 35	(sublimation à T <sub>fusion</sub> ) Ar : 7.5 O <sub>2</sub> : 7.5 CO <sub>2</sub> : 25 CH <sub>4</sub> : 18
liaison dirigée	oui	non	non	non	non
conductivité électrique	faible (matériaux purs), augmente en cas de dopage	basse (électronique) à basse température haute (ionique) à température élevée	élevée		basse (isolants)
densité (compacité)	faible		élevée		compacité élevée
propriétés mécaniques	dureté, fragilité	dureté, fragilité	déformabilité, plasticité	faible résistance	faible résistance, forte compressibilité
température de fusion (°C)	élevée	élevée	faible à élevée	faible	très faible

**Liaison covalente** : Mise en commun d'un doublet d'électrons entre deux atomes d'électronégativités comparables et éloignés des gaz rares (Si, Ge, C, Fe...). Elle résulte de la formation d'orbitales communes, la densité électronique ne s'annulant pas entre les deux atomes. Dans certains cas (carbone, Si...) on assiste à la promotion d'un ou plusieurs électrons à des niveaux d'énergie supérieurs et à l'hybridation des orbitales correspondantes. L'hybridation sp<sup>3</sup> conduit à des liaisons selon un tétraèdre régulier (liaisons simples C-C), l'hybridation sp<sup>2</sup> à des liaisons selon un triangle équilatéral (liaisons doubles C=C), l'hybridation sp à des liaisons alignées (liaisons triples C≡C). On retrouve notamment ces différents cas dans le squelette carboné des matériaux organiques (polymères, élastomères). Les liaisons covalentes sont donc dirigées, ce qui induit de fortes contraintes géométriques sur les empilements atomiques.

**Liaison ionique** : Attraction électrostatique entre deux ions d'électronégativités très différentes (par exemple, entre un halogène et un alcalin : cas classique de NaCl) après transfert d'un électron de valence. La densité électronique s'annule entre les deux ions qui sont donc nettement séparés. La liaison ionique est forte et non dirigée. L'empilement des atomes est régi par une compacité maximale et l'obtention de la neutralité électrique dans un volume le plus faible possible. Parmi les solides ioniques on trouve les halogénures d'alcalins mais aussi, entre autres, des oxydes comme l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la magnésite MgO et la zirconite ZrO<sub>2</sub>.

**Liaison métallique** : Les éléments métalliques s'ionisent facilement (1 à 3 électrons sur la couche externe, faiblement liés au noyau), la mise en commun d'un ou de plusieurs électrons dans un nuage « délocalisé », forme la liaison métallique. Les métaux sont donc un assemblage d'ions positifs dans un « gaz d'électrons » qui assure leurs conductivités électrique et thermique élevées, ainsi que l'éclat métallique (interactions entre électrons et photons) et les propriétés mécaniques (plasticité). La liaison métallique « pure » ne se rencontre que pour les métaux normaux (alcalins, alcalino-terreux, Al...) où elle est assez faible. Pour les métaux de transition, les ions sont beaucoup plus rapprochés et l'interaction entre les sous-couches incomplètes crée une composante covalente, qui renforce la liaison parfois de manière considérable. La liaison métallique n'est pas dirigée et conduit à des assemblages compacts, souvent à symétrie élevée.

Liaison hydrogène : Elle vient d'une résonance entre deux positions d'un proton entre deux anions voisins fortement électronégatifs ( $O^2$ ,  $F$ ), elle a donc un caractère ionique marqué. On la retrouve dans l'eau, la glace, les sels hydratés, les polymères organiques (acides...) et inorganiques (notamment les liants hydrauliques tels que les ciments).

Liaison de Van der Waals : C'est une liaison faible, qui est due à l'attraction électrostatique entre doublets électrons-noyaux des molécules. On la trouve dans la cristallisation des gaz rares à très basse température, entre les feuillets silicatés des argiles et entre les feuillets de graphite.

### **1.3. Etat amorphe, état cristallin**

*Etat condensé : ordre à courte distance*

On s'intéresse ici à la matière à l'état condensé, c'est-à-dire non gazeux, mais sans distinguer a priori entre l'état « solide » et l'état « liquide ». Si l'on trace la probabilité de trouver un atome (ou un ion) en fonction de la distance à une particule (atome, ion) de référence, on trouve des oscillations plus ou moins régulières autour de distances caractéristiques, multiples d'une distance unitaire qui correspond à un type de liaison donné. L'arrangement des atomes à petite échelle n'est donc pas aléatoire : on parle d'ordre à courte distance. A l'état condensé, les atomes (ou ions) sont empilés de la manière la plus compacte possible compte tenu des contraintes de direction des liaisons (pour les liaisons covalentes), de stœchiométrie, de neutralité électrique (liaisons ioniques), d'encombrement stérique (éléments d'espèces chimiques différentes) et de coordinence (nombre de liaisons par atome). Pour les liaisons iono-covalentes à caractère ionique marqué (halogénures, oxydes, silicates), les règles suivantes (dites de Pauling) s'appliquent généralement, par ordre de priorité décroissante :

- Effet de taille (rayon ionique) : suivant les tailles respectives des cations et des anions, un cation peut être en contact avec 2 à 8 anions voisins (nombre de coordinence)
- Conservation de la neutralité électrique (force des liaisons = charge par liaison)
- Liens entre les polyèdres de coordinence des cations : par un sommet, éventuellement par une arête, voire très rarement par une face, pour éloigner le plus possible les cations les uns des autres.

*Ordre à longue distance*

Dans de nombreux matériaux à l'état solide, les atomes sont empilés d'une manière régulière et périodique dans les trois directions de l'espace. On parle alors de cristaux (ou d'état cristallin). L'ensemble des points « équivalents » (distants d'une période du réseau) s'appelle le réseau cristallin. Ce réseau peut posséder des symétries, qui doivent être compatibles avec la condition de périodicité. On trouve des rotations d'ordre  $n$ , avec  $n = 2, 3, 4$  ou  $6$  (seules valeurs possibles), combinées ou non à des translations selon l'axe de la rotation ou à des inversions. Selon les symétries existantes, on distingue 32 groupes ponctuels et 14 réseaux d'espace (dits de Bravais), sur 7 systèmes cristallins (Figure 2). L'absence de symétrie centrale (21 groupes ponctuels sur 32) confère des propriétés particulières à certains matériaux, par polarisation du cristal (exemples : ferroélectricité, piézoélectricité...). La compacité de l'empilement dépend du caractère dirigé ou non des liaisons. La structure cubique diamant, adoptée par le silicium et le germanium par exemple (liaisons covalentes tétraédriques) est peu compacte (volume effectivement occupé inférieur à 50%, avec un modèle de sphères dures). La structure cubique centrée est plus compacte (68%), les structures cubique à faces centrées et hexagonale compacte présentent la compacité maximale (74%).

Les métaux ont une structure compacte ou éventuellement cubique centrée. A titre d'exemple, le fer pur est cubique centré à haute température (entre 1394 et 1538°C), cubique à faces centrées (donc plus compact) entre 912 et 1394°C mais de nouveau cubique centré au-dessous de 912°C pour des raisons de magnétisme (il faut des pressions très élevées pour obtenir la structure compacte, en l'occurrence hexagonale compacte). Pour les oxydes (présents dans les céramiques, les réfractaires mais aussi comme produit d'oxydation des métaux, des carbures...) on caractérise souvent la structure

par l'empilement des anions seuls, en « ajoutant » ensuite les cations dans certains interstices (voir ci-dessous) entre les anions, selon leur nombre de coordinence (cf. le livre de Kingery).

Éléments importants de caractérisation des matériaux cristallins (voir TD 2) :

- Les plans (en fait les familles de plans parallèles), caractérisés par leurs indices (dits de Miller) (hkl), coefficients de l'équation de la famille de plans ( $hx + ky + lz = \text{constante}$ ) dans un repère constitué de 3 vecteurs non coplanaires du réseau cristallin
- Les directions cristallines repérées par leurs indices de Miller [uvw]
- Les familles de plans {hkl} (respectivement de directions  $\langle uvw \rangle$ ) équivalentes, moyennant les symétries de la structure cristalline
- Les sites interstitiels (Figure 3) : ce sont des emplacements « entre les atomes du cristal » où peut se loger, moyennant parfois des distorsions importantes, un « petit » atome étranger. On distingue plusieurs types de sites, selon la coordinence de l'atome en question : cubique, tétraédrique, octaédrique. Dans les métaux et alliages, les interstitiels influencent notamment les propriétés mécaniques et électrochimiques ; ce sont des atomes d'éléments légers, tels que H, C, N, O.

Dans les matériaux non cristallins, l'ordre à courte distance est maintenu mais on ne trouve pas d'ordre à longue distance. Prenons l'exemple des verres (au sens commun du terme) illustré sur la Figure 4 : le réseau cristallin de la silice (tétraèdres  $\text{SiO}_4$  reliés par un sommet, selon un réseau cristallin) est perturbé par exemple en remplaçant certains des cations Si « formateurs » du réseau par des cations « modificateurs » (Na, Ca, K), qui « ouvrent » le réseau et brisent la périodicité. Les unités sont alors arrangées au hasard en 3D, avec pour conséquence un abaissement de la température de ramollissement et une mise en oeuvre plus facile du verre. Ce mécanisme est utilisé empiriquement depuis la plus haute Antiquité mais n'a été rationalisé que récemment (19<sup>e</sup> et 20<sup>e</sup> siècles).

*Liquide ou verre ?*

La transition entre l'état liquide et l'état solide peut se faire de deux manières. Prenons l'exemple du refroidissement d'un liquide. Selon le temps qu'on laisse aux atomes pour s'organiser, le liquide va se solidifier en phases cristallines ou (s'il n'a pas le temps par rapport au temps nécessaire à la cristallisation) va se figer : c'est la transition vitreuse (Figure 5). La solidification est caractérisée par une chaleur latente non nulle et une transition brutale des propriétés telles que le volume molaire ou le coefficient de dilatation thermique. La transition vitreuse se passe sans dégagement de chaleur mais avec un changement de la capacité calorifique. On peut dire que le verre possède la structure du liquide qu'il *était* au moment de la transition vitreuse.

#### **1.4. Assemblage de grains**

Il est rare de trouver des matériaux dans lesquels l'orientation cristalline (= du repère principal du cristal) soit constante d'un bout à l'autre de la pièce. Pour des raisons thermodynamiques et cinétiques, les matériaux sont le plus souvent « polycristallins », c'est-à-dire constitués de grains d'orientations différentes, séparés par des interfaces appelées joints de grains. On verra que la taille des grains joue un rôle important dans les propriétés des matériaux. Du fait de la forte anisotropie des propriétés optiques du zinc, qui est hexagonal, on voit facilement la structure des grains sur les revêtements de tôles galvanisées (poteaux et barrières, par exemple).

D'une manière générale, les cristaux sont anisotropes : leurs propriétés ne sont pas identiques dans toutes les directions de l'espace. L'orientation cristalline des grains joue donc un rôle important dans les propriétés du matériau final. On s'attache donc à connaître la distribution des orientations cristallines, appelée « texture cristallographique », à l'échelle de l'objet concerné. Ceci est particulièrement utile pour les cristaux de basse symétrie (exemple : Ti, Zn, Mg qui sont hexagonaux).

## 1.5. Assemblage de phases

En sciences des matériaux, une phase se caractérise par une composition chimique et un arrangement atomique, cristallin (avec une certaine structure) ou non. Un matériau comporte généralement plusieurs phases (désirées ou non), dont l'une au moins, appelée matrice, est percolante. La taille, la morphologie et la répartition spatiale de ces phases gouvernent de nombreuses propriétés d'emploi des matériaux et en particulier la résistance aux sollicitations mécaniques.

L'apparition de nouvelles phases est régie par deux forces thermodynamiques contraires : une force motrice volumique, qui est l'enthalpie libre de transformation par unité de volume et une force résistante, qui est liée à la création de nouvelles interfaces. Nous verrons dans la suite du cours (cours 3) comment l'équilibre entre ces forces peut être obtenu et contrôle la structure de nombreux matériaux.

L'arrangement des phases peut être obtenu « in situ », par une composition chimique et une élaboration appropriées. On peut citer le cas des alliages métalliques renforcés par une phase très dure (superalliages base nickel pour turbomoteurs aéronautiques) ou par des phases très fines (précipitation dans la plupart des alliages d'aluminium, alliages renforcés par une dispersion d'oxydes, câbles pneumatiques en acier à ultra-haute résistance, composites à matrice métallique obtenus par réaction à l'état solide...). Les matériaux « composites » (au sens commun du terme) sont généralement obtenus en mélangeant d'une manière appropriée une matrice peu fragile avec une phase (particules ou fibres) très dure qui augmente la résistance mécanique. Citons le cas des composites à matrice polymère (époxy, par exemple) renforcés par des fibres de verre, de carbone ou de kevlar, ou encore les alliages de titane renforcés par des fibres de carbure de silicium, destinés à alléger considérablement les moteurs d'avion dans les décennies à venir.

Beaucoup de matériaux sont constitués d'un assemblage de phases cristallines. D'autres comportent une phase cristalline et une phase vitreuse : citons les polymères semi-cristallins mais aussi les porcelaines et les vitrocéramiques. Même les matériaux complètement amorphes peuvent avoir une structure de phases : citons le Pyrex, verre dans lequel une phase borosilicatée garantit une faible dilatation thermique, ainsi que les verres photosensibles qui contiennent de tout petits amas (100 Å) d'éléments métalliques sensibles à la lumière par changement d'état d'oxydation.

Tout comme l'assemblage de grains, l'assemblage de phases peut se faire à une échelle qui va de quelques dizaines de nanomètres jusqu'à des tailles centimétriques (exemple : structure multiéchelle des bétons, constitués de granulats, de sables plus ou moins fins et d'un ciment très fin, sous forme de gel une fois hydraté : tailles caractéristiques entre 10 nm et 10 mm soit 6 ordres de grandeur !).

## 2. Les défauts

Les structures cristallines « parfaites », décrites ci-dessus, se trouvent très rarement dans la réalité. On y trouve une grande variété de défauts qui jouent un rôle fondamental sur les propriétés des matériaux. Ils sont décrits ici sans préjuger, pour le moment, des avantages et inconvénients liés à leur existence. Les défauts sont généralement classés selon le nombre de dimensions de l'espace qui sont concernées. Tous possèdent une énergie propre qui gouverne leur apparition et leur agencement dans le cristal.

Défauts ponctuels (dimension 0) : ce sont des perturbations du réseau à l'échelle atomique. Parmi les défauts atomiques (Figure 6) on trouve les lacunes (sites vacants sur le réseau), les interstitiels (atomes situés entre les atomes du cristal), les atomes d'espèce différente en solution de substitution (dans le réseau) ou d'insertion (interstitiels). Parmi les défauts électroniques on trouve les paires électron/trou. Dans les solides ioniques ou iono-covalents, les défauts (y compris les lacunes) peuvent être chargés et on trouve fréquemment des associations de défauts qui préservent la neutralité électrique : défauts de Schottky (lacune de cation + lacune d'anion associées), défauts de Frenkel (lacune et interstitiel de charges opposées), selon la stabilité thermodynamique de tel ou tel de ces défauts. Parmi les propriétés

influencées par ces défauts on trouve le comportement mécanique à chaud, les propriétés de percolation et de transport (diffusion de matière, de chaleur), ainsi que la conductivité électrique.

Défauts linéaires (dimension 1) : ce sont les dislocations, qui représentent des distorsions locales du réseau. On distingue les dislocations « coin » (frontière d'un demi-plan « supplémentaire » de l'espace), les dislocations « vis » et les dislocations mixtes (caractère à la fois coin et vis) (Figure 7). Les dislocations sont caractérisées localement par deux vecteurs : le vecteur ligne, qui suit localement la ligne de la dislocation et le vecteur de Burgers, qui caractérise le défaut. Pour déterminer le vecteur de Burgers, on trace un circuit fermé dans le cristal parfait, puis on introduit la dislocation à l'intérieur du circuit (Figure 7). L'intégrale, sur le circuit, du vecteur déplacement induit par la dislocation est le vecteur de Burgers. C'est un vecteur du cristal parfait, qui s'exprime par ses indices de Miller. Il est indépendant du circuit choisi et constant le long de la dislocation. On verra dans la suite du cours que les dislocations assurent en particulier la déformation plastique des matériaux, ce qui explique la grande déformabilité de nombreux métaux, dans lesquelles les dislocations se multiplient et se déplacent beaucoup plus facilement que dans les solides covalents, ioniques ou iono-covalents (liaisons fortes), ainsi que dans les polymères (très faible libre parcours moyen).

Défauts surfaciques (dimension 2) : ce sont par exemple les surfaces libres (perturbation du voisinage des atomes de surface qui ont perdu certains de leurs voisins) et les interfaces entre grains ou entre phases différentes. Elles peuvent être cohérentes, semi-cohérentes (c'est-à-dire cohérentes « presque partout » moyennant un réseau de défauts) ou incohérentes (Figure 8). L'énergie d'interface est faible pour les interfaces cohérentes (distorsion élastique) et très élevée pour les interfaces incohérentes et les surfaces libres (forte perturbation du voisinage des atomes). Cette énergie d'interface joue un rôle considérable dans la formation et l'évolution de la structure des matériaux. On trouve aussi les fautes d'empilement, qui sont des perturbations de l'empilement des plans atomiques, et les joints de macle, qui sont des plans de symétrie (généralement denses) entre deux « grains » possédant une désorientation particulière. Quelques valeurs typiques d'énergies d'interface sont données dans le Tableau 2. L'épaisseur de la zone perturbée étant faible (de l'ordre de quelques distances interatomiques), les interfaces occupent généralement un volume très faible de la matière ; ceci n'est cependant plus le cas dans un matériau possédant une très forte densité d'interfaces, comme les matériaux « nanocristallins » qui peuvent contenir jusqu'à 10 ou 15% en volume de zones « interfaciales », ce qui entraîne une modification importante de leurs propriétés. Citons quelques exemples de matériaux pour l'automobile où les joints de grains jouent un rôle très important : alliages de plomb pour les batteries plomb-acide (réglage de la résistance des joints de grains à la rupture fragile), ainsi que certains thyristors et varistors (propriétés contrôlées par les résistances relatives des grains et des zones proches des joints de grains).

Tableau 2 : Quelques valeurs typiques d'énergie d'interface pour les métaux et alliages ( $\text{mJ.m}^{-2}$ ).

Métal ou alliage	Surface libre ( $T = T_{\text{fusion}}$ )	Joints de grains	Joints de macle incohérents	Joints de macle cohérents	Fautes d'empilement
Al	1080 (660°C)	324 (450°C)		100	200
Ag	1136 (961°C)	375 (950°C)	126	8	25
Au	1400 (1063°C)	378 (1000°C)		15	30 à 50
Cu	1710 (1083°C)	615 (925°C)	498	23	40 à 55
Acier inox. 304	2088 (1421°C)	835 ( $T = ?$ )	209	7 à 19	15
W	2634 (3410°C)	1080 (2000°C)			

### Défauts volumiques (dimension 3)

Les défauts dits « volumiques » sont essentiellement des cavités, des phases non désirées, des inclusions (morceaux de matière étrangère, provenant de l'élaboration, par exemple particules venant d'un creuset). Ils proviennent notamment de l'élaboration du matériau (frittage des céramiques,

métallurgie des poudres ou capillaires de fluide pour les cavités) ou de l'endommagement de celui-ci lors de son utilisation. On trouve aussi des défauts géométriques tels que les « cordes » dans les verres, ou l'hétérogénéité de taille des bulles dans les matériaux mousseux.

Chacun de ces défauts a une probabilité d'apparition qui est gouvernée par des considérations thermodynamiques (énergie de formation) et cinétiques ; à titre d'exemple, la fraction volumique de lacunes, qui augmente fortement avec la température à cause du terme d'entropie dans l'enthalpie libre de Gibbs, ne dépasse cependant pas 0.1% même lorsque l'on s'approche de la température de fusion.

Les interactions entre défauts sont fréquentes, souvent connues, parfois utilisées. Citons par exemple le drainage d'atomes de soluté par les dislocations, l'épinglage des joints de grains (au cours de leur migration à haute température) par les précipités, la présence d'un gradient de potentiel électrique près de joints de grains des solides iono-covalents, etc... Exemple : régulateurs d'injection électronique à base de  $TiO_2$  non stœchiométrique : la conductivité électrique (par électrons) de ce matériau dépend de la pression d'oxygène, ce qui permet de régler la stœchiométrie du mélange air-carburant et de décomposer à la fois CO et les oxydes d'azote, minimisant ainsi la pollution.

### **3. Les grandes familles de matériaux**

Le classement entre grandes familles de matériaux repose en grande partie sur le type de liaison entre les atomes. Il faut le considérer comme indicatif, le passage d'une catégorie à l'autre pouvant se faire en fonction de la composition chimique et des conditions de mise en oeuvre (exemple des verres métalliques). Le **Tableau 3** donne une indication des principales propriétés des polymères, des céramiques et des alliages métalliques, les composites réalisant généralement une combinaison de ces différentes propriétés, optimisée selon l'emploi du matériau considéré. On trouvera un ensemble de données sur les propriétés principales des grandes familles de matériaux dans le **TD 29** sur la sélection de matériaux.

**Tableau 3 : Quelques propriétés des grandes familles de matériaux**

Famille de matériaux	Métaux	Polymères et élastomères	Céramiques et verres
Densité	élevée	faible	faible
Rigidité (module d'Young)	élevée	faible	élevée
Coefficient de dilatation thermique	moyen	élevé	faible
Dureté	élevée	faible à élevée (fibres)	élevée
Ductilité (déformation à rupture)	élevée (plasticité)	élevée sauf à l'état vitreux	faible et aléatoire
Conductivité électrique, thermique	élevée	faible (isolants)	électrique : faible thermique : élevée
Résistance à l'environnement (corrosion)	faible en général	élevée	élevée
Température max. d'utilisation	élevée	faible (toujours < 200°C)	très élevée
Mise en forme	facile (déformation)	très facile (moulage)	difficile (frittage)

### **4. Conclusions**

Le monde des matériaux ne cesse d'évoluer et de se diversifier, depuis les quelques matériaux naturels utilisés à l'âge de pierre, jusqu'aux dizaines de milliers de matériaux disponibles aujourd'hui sur un

marché hautement concurrentiel et sans cesse en mutation. A titre d'exemple, la moitié des aciers que nous utiliserons dans cinq ans n'existe pas encore, les « matériaux nouveaux » d'aujourd'hui (nanotubes de carbone, quasi-cristaux...) sont peut-être les grands gagnants de demain... Tout ceci nécessite un développement continu des connaissances à la fois sur la structure des matériaux, sur le moyen de l'obtenir d'une manière fiable, robuste et rentable, et sur les relations entre cette structure et les propriétés d'emploi. Le cours suivra cette logique, en passant par l'élaboration (obtention de la composition chimique), la mise en oeuvre (obtention de la structure du matériau et de la géométrie finale de l'objet), les propriétés d'emploi (mécaniques ou non) et la durabilité (durée de vie). Une synthèse sera finalement proposée avec un guide de choix des matériaux par l'ingénieur et une ouverture sur la manière dont la grande industrie prend les problèmes matériaux.

### Références et lectures complémentaires

1. Y-M. Chang, D.P. Birnie III, W.D. Kingery, *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, New York, 1997, 522 p.
2. TD 2 sur la cristallographie
3. Cours de cristallographie géométrique de l'Ecole
4. J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie, du minerai au matériau*, Masson, Paris, 1998, 1107 p.
5. M.F. Ashby, *Choix des matériaux en conception mécanique*, Dunod, Paris, 2000, 482 p.
6. TD 29 sur la sélection de matériaux
7. G.E. Dieter, Jr. *Mechanical Metallurgy*, Mc Graw-Hill, New York, 1961, 615 p.

Les sources des données chiffrées sont disponibles sur demande

**CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS**

<p>CS : Cubique simple                  CC : Cubique centré                  CFC : Cubique faces centrées                  DC : Cubique diamant                  HC : Hexagonal compact                  O : Orthorhombique                  Rh : Rhomboédrique                  T : Tetragonal                  M : Monoclinique</p>																															
<p>Numéro atomique                  Masse atomique                  Structure cristalline                  Polymorphisme                  Symbole                  Densité                  Température Fusion °C                  common (absocon)                  Oxidation number</p>																															
1 1.008 H -259 +A																	2 4.003 He														
3 6.939 Li 0.53 +A	4 9.012 Be 1.85 +2															10 20.183 Ne -249															
11 22.99 Na 0.97 +A	12 24.31 Mg 1.74 +A															18 39.95 Ar -189															
19 39.10 K 0.86 +A	20 40.08 Ca 1.55 +A	21 44.95 Sc 2.99 +3	22 47.90 Ti 4.51 +4	23 50.94 V 6.1 +5	24 52 Cr 7.19 +3	25 54.94 Mn 7.43 +4	26 55.85 Fe 7.87 +3	27 58.93 Co 8.85 +3	28 58.71 Ni 8.90 +2	29 63.54 Cu 8.96 +2	30 65.37 Zn 7.13 +2	31 69.72 Ga 5.91 +3	32 72.6 Ge 5.32 +4	33 74.9 As 5.72 +3	34 79 Se 4.79 +4	35 80 Br 3.12 -1	36 83.8 Kr -189														
37 85.5 Rb 1.53 +A	38 87.6 Sr 2.6 +A	39 88.9 Y 4.47 +3	40 91.2 Zr 6.49 +4	41 92.9 Nb 8.57 +5	42 95.9 Mo 10.22 +6	43 97 Tc 12.4 +7	44 101 Ru 12.4 +3	45 103 Rh 24.27 +3	46 106 Pd 12.4 +3	47 107.8 Ag 19.66 +1	48 112 Cd 13.52 +2	49 114.8 In 7.32 +3	50 118.7 Sn 7.30 +4	51 121 Sb 6.62 +3	52 127.6 Te 6.25 +4	53 126.9 I 4.94 -1	54 131.3 Xe 114 +5														
55 133 Cs 1.90 +A	56 137 Ba 3.5 +A	57 139 La* 6.15 +3	58 140 Ce 13.1 +2	59 141 Pr 16.6 +3	60 144 Nd 13.1 +3	61 145 Pm 19.3 +4	62 150 Sm 21 +3	63 152 Eu 22.48 +3	64 157 Gd 22.5 +3	65 159 Tb 21.45 +3	66 162 Dy 19.32 +3	67 165 Ho 19.61 +3	68 167 Er 13.55 +3	69 169 Tm 11.85 +3	70 173 Yb 11.36 +2	71 175 Lu 11.4 +3	72 177 Hf 13.27 +4	73 180 Ta 11.6 +5	74 183 W 19.3 +6	75 186 Re 21 +7	76 187 Os 22.48 +8	77 190 Ir 22.5 +3	78 195 Pt 21.45 +4	79 197 Au 19.32 +3	80 200 Hg 19.61 +2	81 204 Tl 11.85 +3	82 207 Pb 11.36 +2	83 209 Bi 9.8 +3	84 210 Po 271 +2	85 210 At -1	86 222 Rn
87 223 Fr +A	88 226 Ra	89 227 Ac**															90 232 Th 11.6 +3	91 231 Pa 11.97 +3	92 238 U 19.07 +3	93 237 Np 19.81 +3	94 244 Pu 19.81 +3	95 243 Am 13.12 +3	96 247 Cm 13.12 +3	97 247 Bk 13.12 +3	98 251 Cf 13.12 +3	99 254 Es 13.12 +3	100 257 Fm 13.12 +3	101 256 Md 13.12 +3	102 254 No 13.12 +3	103 257 Lw	

Figure 1. Classification périodique des éléments avec quelques-unes de leurs propriétés physiques.






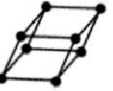



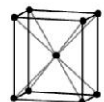
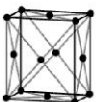


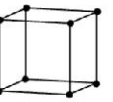
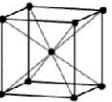
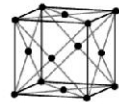
Type de réseau Système cristallin	P (primitif)	C (1 face centrée)	I (centré)	F (toutes faces centrées)
Triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
Monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90 \text{ ou } 120^\circ$				
Rhomboédrique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \text{ et } \gamma = 120^\circ$				
Orthorhombique (prisme droit à base rectangulaire) $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Quadratique ou tétragonal (prisme droit à base carrée) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Cubique (cube) $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

Figure 2 : Les 14 réseaux de Bravais des matériaux cristallins. D'après [www.unine.ch/Phys/Enseignement/PhysSemi/Cours/sem/node4.html](http://www.unine.ch/Phys/Enseignement/PhysSemi/Cours/sem/node4.html)

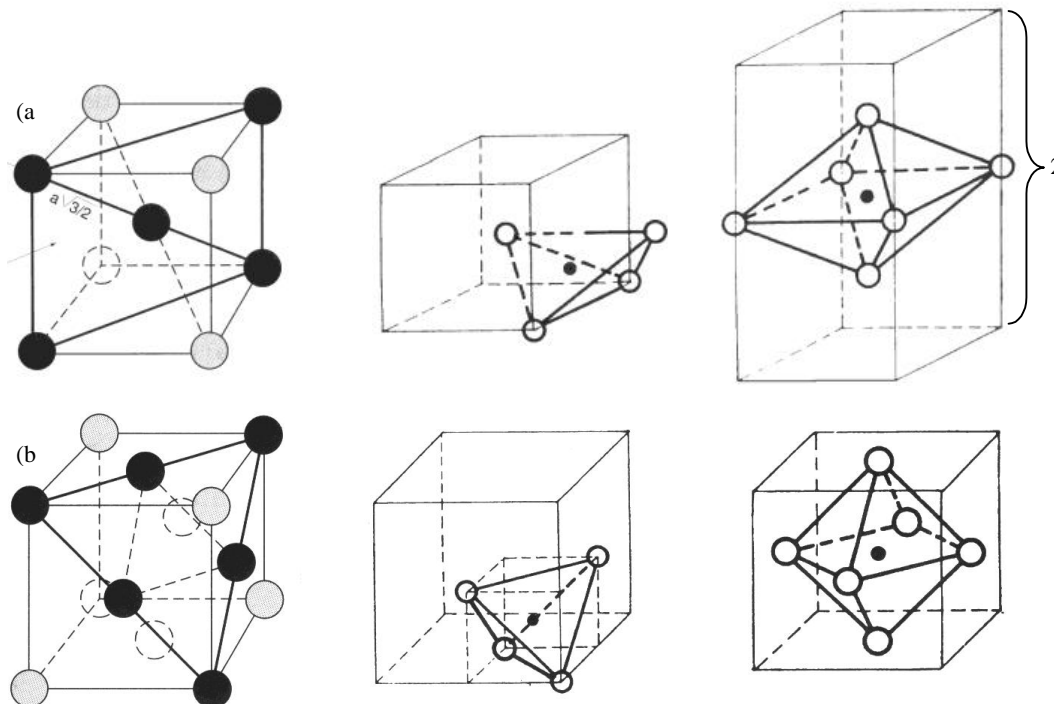


Figure 3 : Structure cubique centrée (a) et cubique à faces centrées (b) avec les sites interstitiels tétraédriques (au milieu) et octaédriques (à droite). D'après J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie, du minerai au matériau*, Masson, Paris, 1998, pp. 289-291.

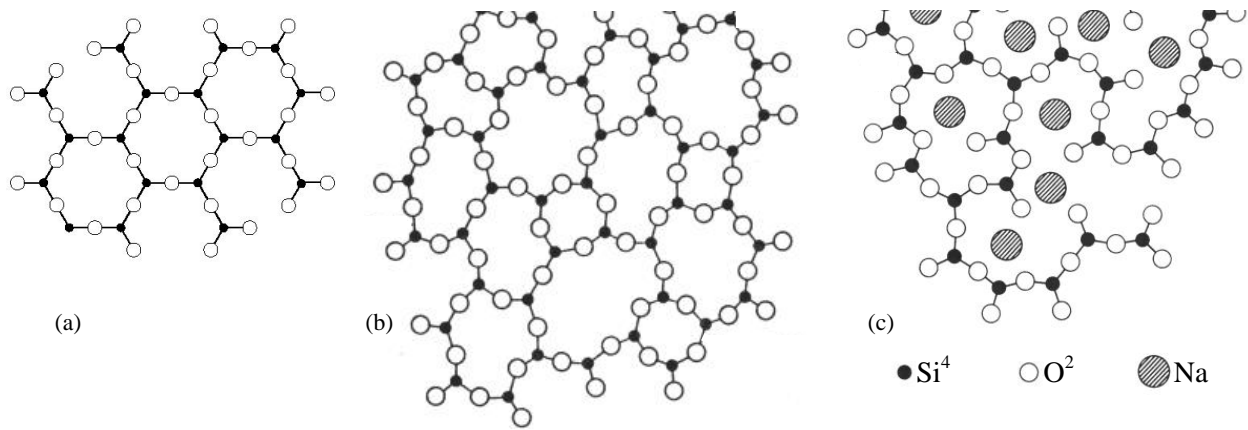


Figure 4 : Structure ordonnée longue distance de la silice cristalline (a) et rupture de l'ordre à longue distance (mais conservation de l'ordre à courte distance) dans la silice vitreuse (b) et les verres silicatés (c). D'après <http://ecal-admin.mme.tcd.ie/MSEInteractive> et Y-M. Chang, D.P. Birnie III, W.D. Kingery, *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, New York, 1997, pp. 83 et 89.

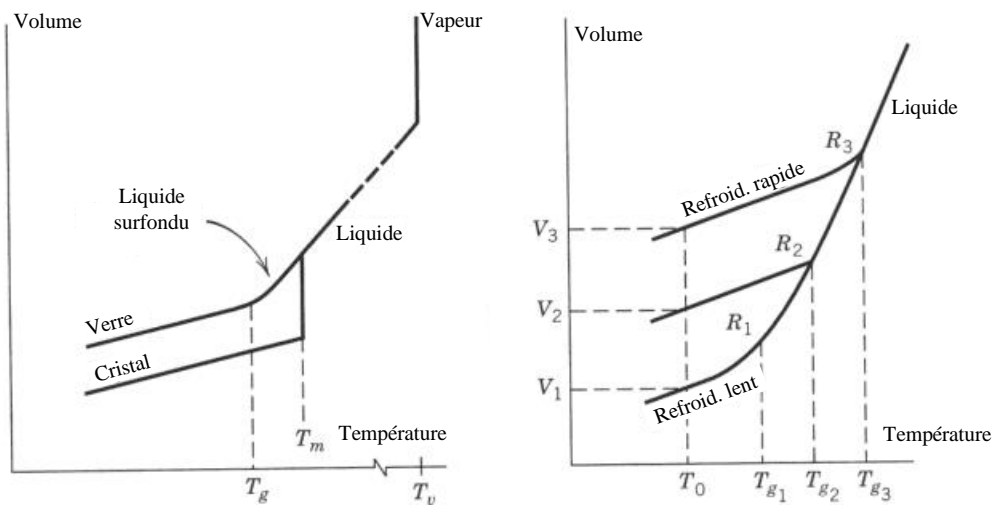


Figure 5 : Transition vitreuse et cristallisation. Contrairement à la cristallisation, la transition vitreuse s'effectue sans changement de volume, mais le verre a le même coefficient de dilatation thermique que le solide. La température de transition vitreuse,  $T_g$ , dépend de la vitesse de refroidissement (figure de droite). D'après Y-M. Chang, D.P. Birnie III, W.D. Kingery, *Physical Ceramics*, Wiley, Ney York, 1997, p. 81.

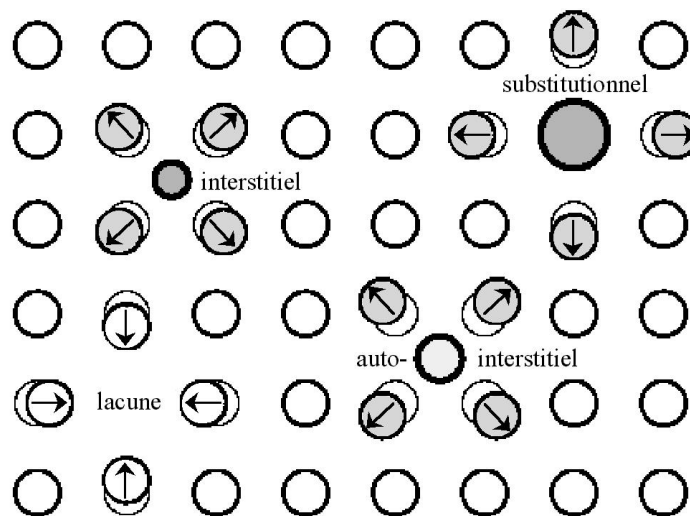


Figure 6 : Défauts ponctuels (lacunes, solutés en insertion et en substitution) et déplacements atomiques associés. D'après [www.ocw.mit.edu](http://www.ocw.mit.edu).

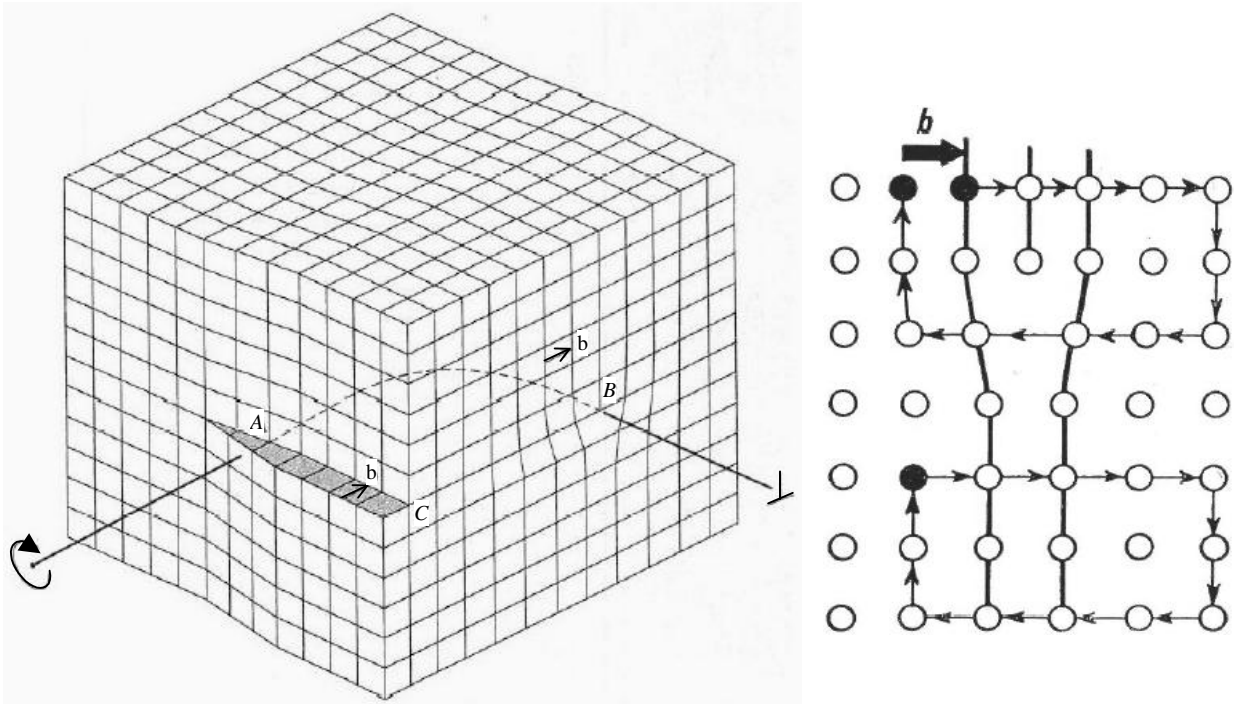


Figure 7 : Dislocations. A gauche, ligne de dislocation présentant un caractère coin en B et vis en C, d'après [www.ecgf.uakron.edu](http://www.ecgf.uakron.edu). A droite, circuits de Bürgers (en bas, dans le cristal parfait, en haut, après l'introduction de la dislocation), le défaut de fermeture étant le vecteur de Burgers  $\mathbf{b}$  qui est un vecteur du cristal parfait. D'après R.W.K. Honeycombe, *The plastic deformation of metals*, Edward Arnold, London, 1968.

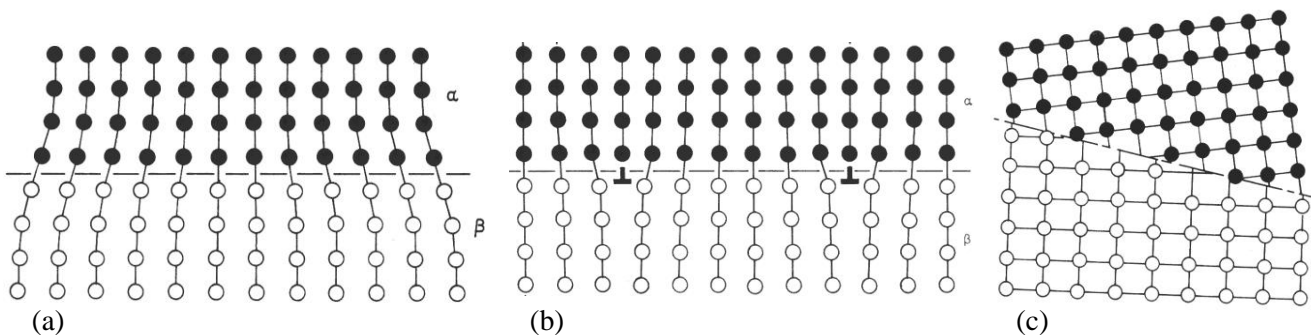


Figure 8 : Interfaces (a) cohérente (remarquer les distorsions élastiques pour accommoder l'écart de paramètre de maille entre les phases a et b), (b) semi-cohérente (remarquer les dislocations d'accommodation), (c) incohérente (remarquer la structure très perturbée à l'interface). D'après D.A. Porter et K.E. Easterling, *Phase transformations in metals and alloys*, Chapman 1 Hall, London, 1992, pp. 144-147.

### Liste des figures

1. Classification périodique (1/2 page au moins)
2. Systèmes cristallins, 14 réseaux de Bravais.
3. Sites interstitiels dans les structures CC, CFC, HC
4. Perturbation du réseau cristallin de la silice dans les verres
5. Transition vitreuse et solidification/cristallisation
6. Défauts ponctuels : lacunes, solutés, interstitiels...
7. Dislocations coin et vis, vecteur de Bürgers
8. Interfaces : cohérentes, incohérentes, semi-cohérentes

## **Liste des tableaux**

1. Liaisons
2. Energies d'interface
3. Principales propriétés des grandes familles de matériaux