

# MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET CONTRÔLE DES MATÉRIAUX

**Introduction générale**

**Chapitre 1 : Diffraction des rayons x**

**Chapitre 2 : Méthodes d'analyse chimique**

**Chapitre 3 : Méthodes microscopiques**

**Chapitre 4 : Méthodes thermiques d'analyse**

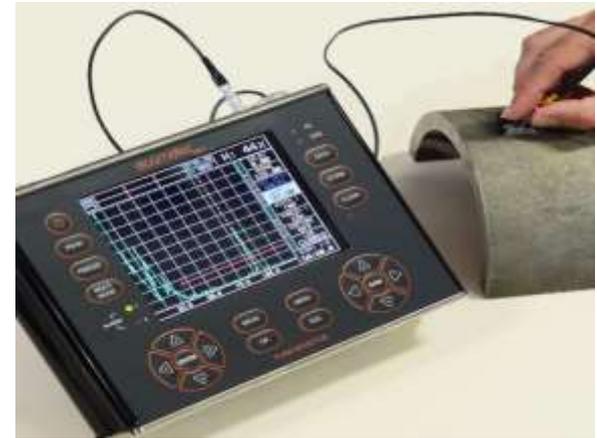


**Dr. BENDAOUDI Seif-Eddine**  
**Centre Universitaire de Relizane**

# Introduction générale

Le choix des matériaux pour une **application industrielle** donnée, exige une connaissance de leurs **propriétés d'usage**, afin de répondre au mieux aux **contraintes sévères** imposées dans les principaux secteurs industriels modernes (énergie, construction mécanique, électronique, automobile, etc.), tant en termes de **qualité** et de **poids**, que de **sécurité** et de **coût**.

Pour cela, on recourt à un certain nombre d'**essais normalisés**. Ces derniers, permettent de déterminer les **grandeurs physiques** (*propriété mesurable*) caractérisant le comportement des matériaux testés.



# Introduction générale

- La maîtrise de la transformation des matériaux naturels, a conduit à la très grande diversité de matériaux actuellement disponibles.
- La maîtrise de **nouveaux** matériaux a été à l'origine des révolutions dans **l'histoire de technologies** inventées.
- La science des matériaux a permis de **concevoir** de nouveaux matériaux adaptés à chaque nouvelle **application**.
- Le **nombre** de matériaux (ou le nombre de **références**) est considérable et en constante croissance.

## Pourquoi s'intéresser aux propriétés des matériaux ?

Le choix d'un matériau dépend de **l'application**. Il faut définir précisément le **besoin** (un immeuble plus haut ou moins difficile à chauffer, une voiture plus légère moins consommatrice de carburant,...) et donc définir les **fonctions** que doit remplir le matériau; ensuite se poser la question des **propriétés** du matériau (ou des matériaux) qu'il **convient** d'utiliser, d'essayer d'identifier, le cas échéant, les matériaux connus possédant ces propriétés, ou alors de **tenter** d'en **élaborer** de nouveaux.

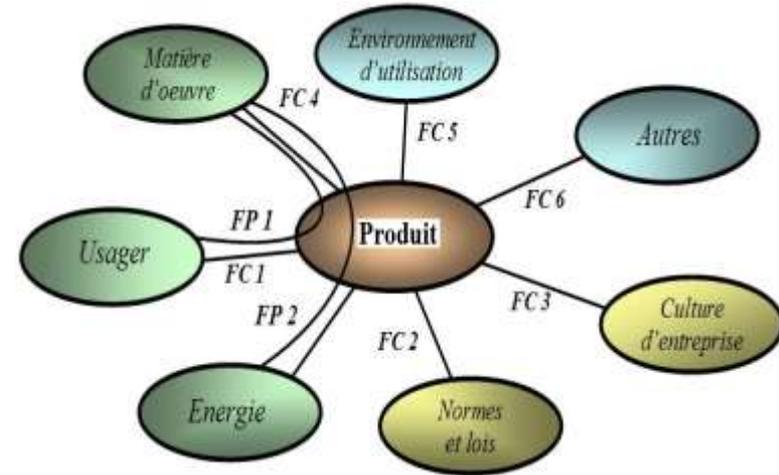


Diagramme des interactions pour un produit ayant:  
- Deux fonctions de service principales, FP1 et FP2,  
- Six fonctions de contrainte ou complémentaires, FC1 à FC6

# Introduction générale

On pourra distinguer **deux grandes catégories** de matériaux :

**A. Les matériaux de structure (ou à fonction structurale)**, utiliser essentiellement pour leurs capacités à soutenir des sollicitations mécaniques et/ou thermiques.



**B. Les matériaux fonctionnels**, utiliser pour leurs propriétés physiques, telles que conductivité ou semi-conductivité électrique, magnétisme, propriétés optiques ...

# Introduction générale

## DEFINITIONS

- Les **méthodes expérimentales** scientifiques consistent à **tester** par des expériences répétées la validité d'une **hypothèse**. L'obtention de données nouvelles, qualitatives ou quantitatives, confirme ou infirme l'hypothèse initiale.
- Le **contrôle des matériaux** est un ensemble de méthodes qui permettent de **caractériser** l'état **d'intégrité** de structures ou de matériaux, sans les dégrader, soit au cours de la production, soit en cours d'utilisation, soit dans le cadre de maintenances.

# Chapitre I : Diffraction des rayons x

# Champ d'applications



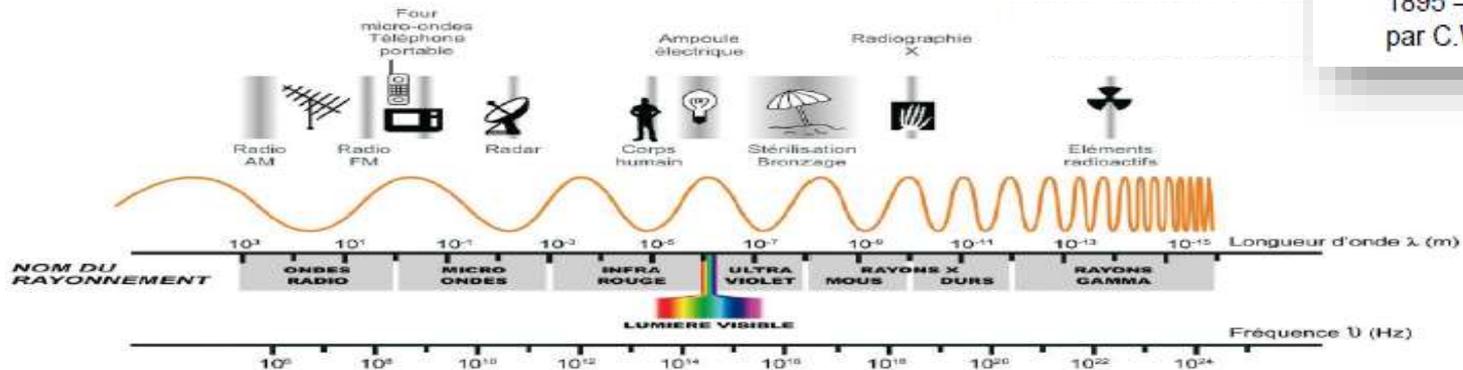
- ❖ **XRD**, abréviation de l'anglais « *X-ray diffraction* ».
- ❖ Technique très répandue dans la caractérisation des **matériaux cristallins** (Céramiques, métaux, intermétalliques, minéraux, composés inorganiques).
- ❖ Techniques rapides et **non destructives**.
- ❖ Fournir des informations sur les structures: phases, orientations privilégiées du cristal (texture).
- ❖ Paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, distances interatomiques, angles de liaison, la tension et les défauts des cristaux.
- ❖ Identification des matériaux archéologiques.

# Rayons X (Définition)

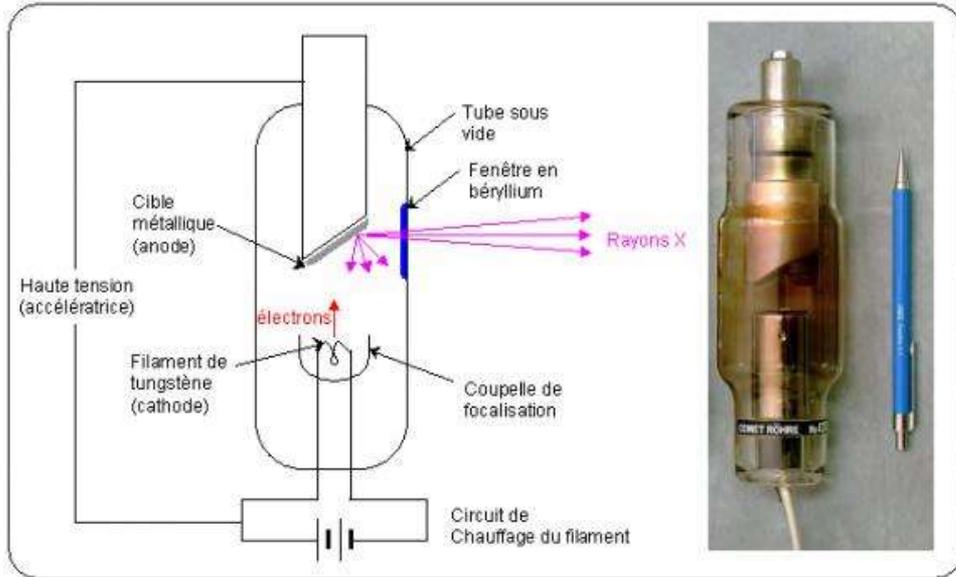
- ❖ Les rayons X découverts en 1895 par le physicien allemand **Wilhelm Röntgen**, sont des ondes électromagnétique à haute fréquence constitué de photons dont la longueur d'onde est comprise entre 0,001-10 nm (nanomètres). Les rayons X sont utilisés dans de nombreuses applications dont l'imagerie médicale (ou radiographie) et la cristallographie.



1895 – Découverte par C.W. Röntgen



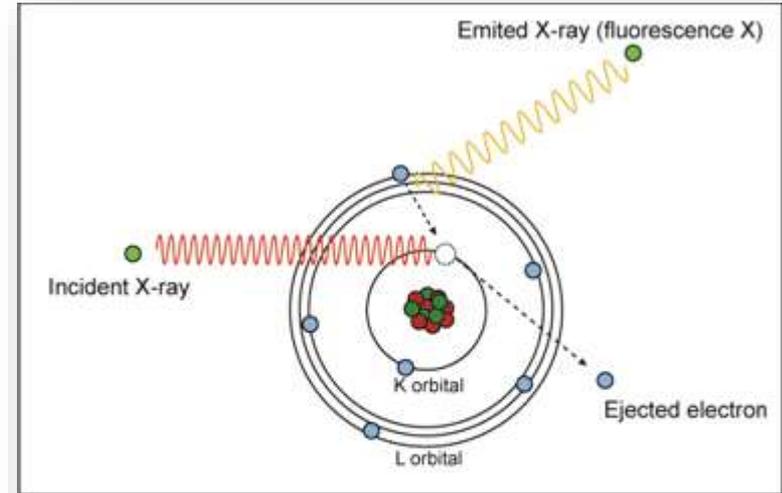
# Production des rayons X



- ❖ Les composants principaux du tube à rayons X sont les suivants: le filament (cathode), la chambre vide, l'anode et la haute tension.
- ❖ Lorsque des électrons de haute énergie frappent une anode dans un vide scellé, des rayons X sont générés. Les anodes sont souvent en cuivre, en fer ou en molybdène.
- ❖ Les électrons à haute énergie proviennent du filament chauffé dans un tube à rayons X.
- ❖ Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques.
- ❖ Ils ont assez d'énergie pour provoquer une ionisation.

# Rayonnement X (Caractéristiques)

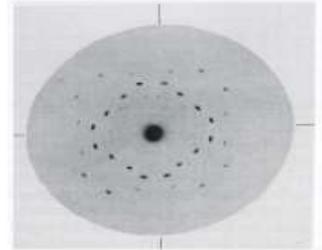
- ❖ Le rayonnement X est produit lorsque **des électrons** de haute énergie **frappent** un atome, et provoquent des **transitions électroniques**. Les électrons des couches internes sont **déplacés** de leurs orbites, et remplacés par des électrons de couches plus externes. L'excès d'énergie est transféré sous forme de **photons**.
- ❖ Ces photons (onde électromagnétique) sont de **haute énergie** et **courte longueur d'onde (0,1 – 5 Å)**.
- ❖ Longueur d'onde ( $\lambda = 0,1 - 5 \text{ \AA}$ ) est idéalement adaptée à l'étude des structures cristallines périodiques



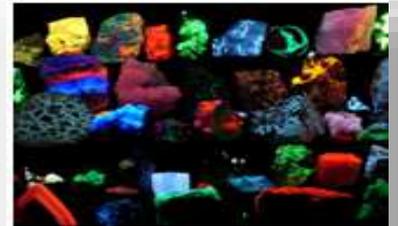
Influence d'un rayonnement X sur l'orbitale atomique K d'un atome et l'émission de fluorescence X qui en résulte.

# Rayonnement X (Propriétés)

- ❖ Les rayons X sont invisibles à l'œil nu, mais ils **impressionnent** les pellicules photographiques. Si l'on place un film vierge protégé de la lumière (dans une chambre noire), la figure révélée sur le film donne **l'intensité** des rayons X ayant **frappé** la pellicule à cet endroit.
- ❖ Les RX **pénètrent** facilement la matière **molle** (matière solide peu dense et constituée d'éléments légers comme le carbone, l'oxygène et l'azote).
- ❖ Les RX sont facilement **absorbés** par la matière **dure** (matière solide dense constituée d'éléments lourds).
- ❖ Les RX **interagissent** de manière particulière avec la **matière**; ils provoquent des ionisations des atomes, ce sont des rayonnements dits « **ionisants** » qui donnent naissance au phénomène de **fluorescence X**. Ceci permet de faire de l'analyse chimique et structurale.



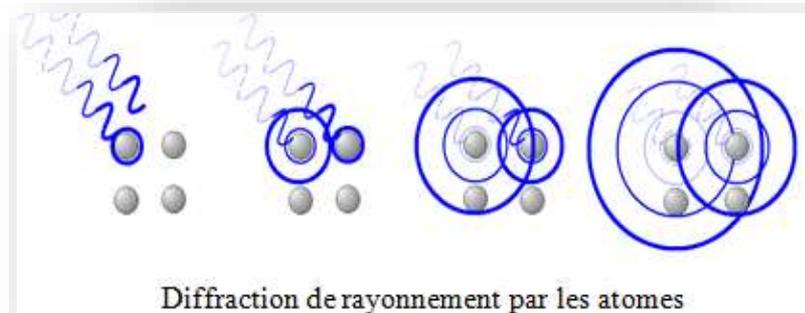
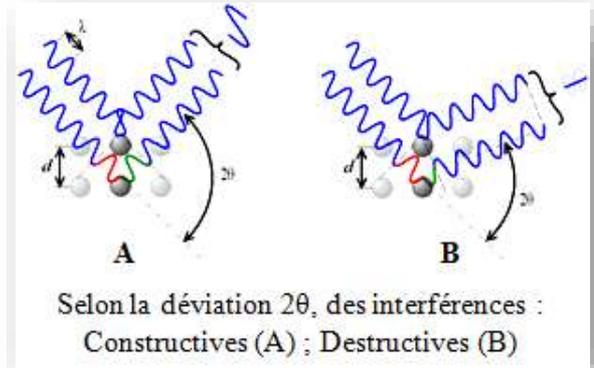
1912 – Premiers clichés XRD  
par Laue, Bragg & Bragg



Minéraux fluorescents  
émettant de la lumière

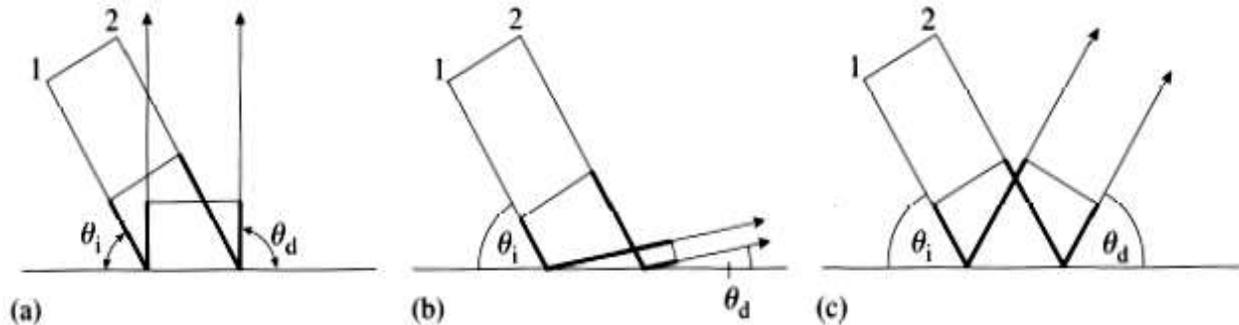
# Phénomène de diffraction

- ❖ Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une ré-émission d'ondes électromagnétiques de même fréquence : ce phénomène est appelé **diffusion Rayleigh**.
- ❖ La diffraction se produit lorsqu'une vague rencontre une série d'obstacles **régulièrement** espacés capable de diffuser la vague, et avoir des espacements qui sont **comparables** en **magnitude** à la longueur d'onde.
- ❖ Le phénomène de diffraction intervient lorsque chaque objet d'un réseau périodique **diffuse** la radiation de façon **cohérente**, produisant des interférences **constructives** à des angles spécifiques.



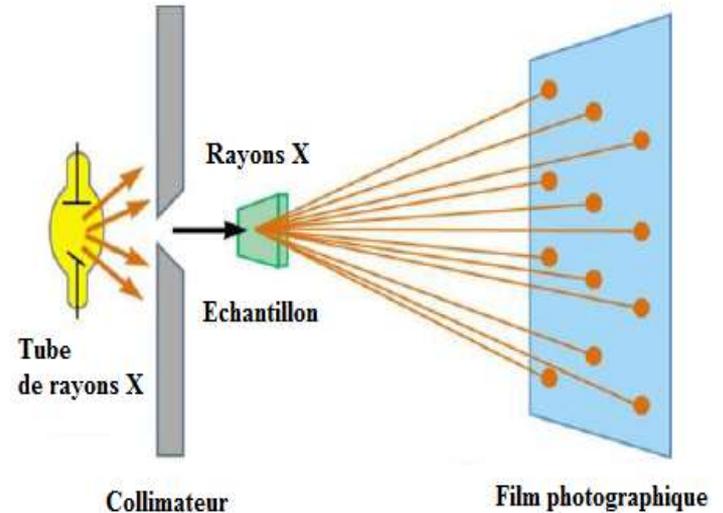
# Qu'en pensez vous !!

- ❖ La diffraction des rayons X (XRD) est une méthode **universellement** utilisée pour **identifier** la nature et la structure des produits **cristallisés**.
- ❖ La diffraction des rayons X sur la matière cristalline permet d'avoir **accès** à des **informations physiques** sur les cristaux (la texture , les contraintes ,les paramètres cristallins).
- ❖ La condition de diffraction est lorsque les ondes incidentes (source) et diffractées, sont en réflexion miroir par rapport au plan. Parmi ces figures , laquelle représente une diffraction X !!!



# Méthode de Laue

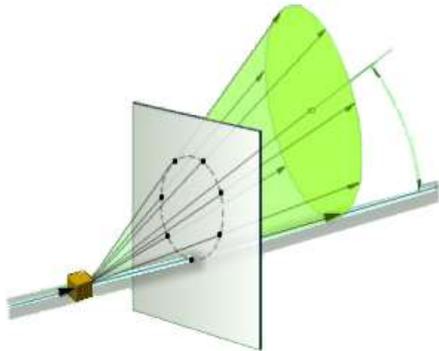
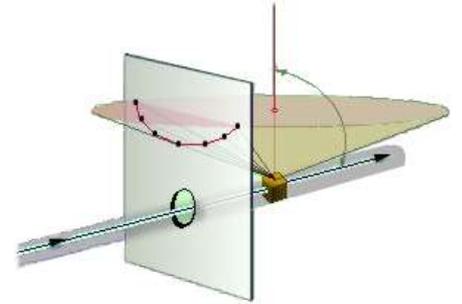
- ❖ Cette méthode s'applique aux monocristaux (ou aux polycristaux à gros grains).
- ❖ L'échantillon fixe est bombardé par un faisceau de rayons X polychromatique.
- ❖ La longueur d'onde étant variable, chaque plan cristallin (hkl) correspondant à un facteur de structure non nul donnera un faisceau diffracté. On obtient ainsi un réseau de point sur la plaque photographique situé avant l'échantillon (montage en réflexion) ou après l'échantillon (montage en transmission).
- ❖ Cette méthode sert essentiellement à l'orientation cristallographique des monocristaux.



# Méthode de Laue

## ❖ Méthode Laue en Réflexion en Retour

- ❖ Dans la méthode par réflexion en retour, le détecteur est positionné entre la source de rayons X et le cristal. Les faisceaux diffractés dans une direction sont enregistrés. Le bord du cône des réflexions Laue est enregistré par le faisceau transmis. Le détecteur intercepte le cône, avec des tâches de diffraction généralement situées sur une hyperbole.

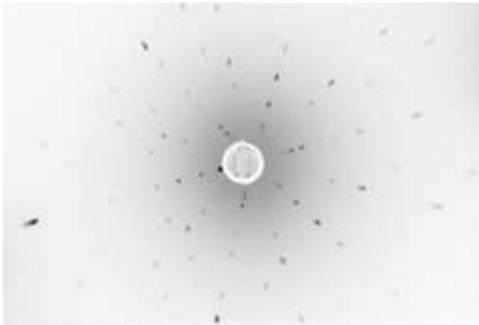


## ❖ Méthode Laue en Transmission

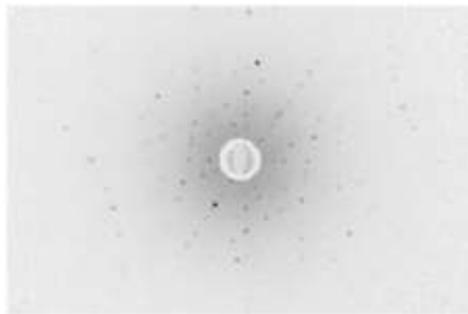
- ❖ Dans la méthode en transmission, le détecteur est positionné après le cristal afin d'enregistrer les faisceaux diffractés traversant le cristal. Le bord du cône des réflexions Laue est enregistré par le faisceau transmis. Le détecteur intercepte le cône, avec des tâches de diffraction généralement situées sur une ellipse.

# Méthode de Laue

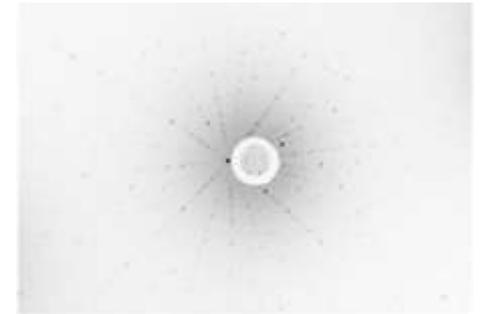
## ❖ Résultats (en réflexion en retour)



Diamond



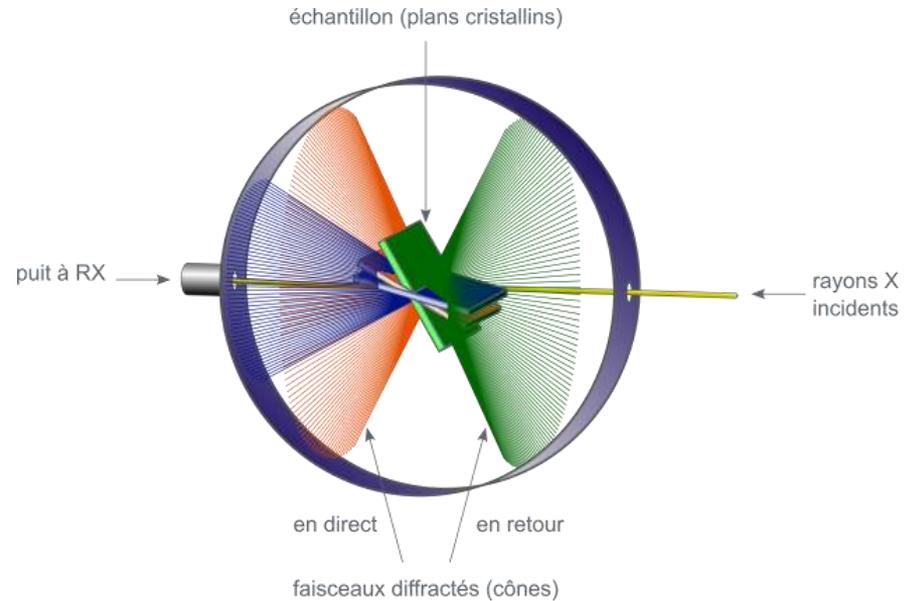
Si (220)



Li<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>

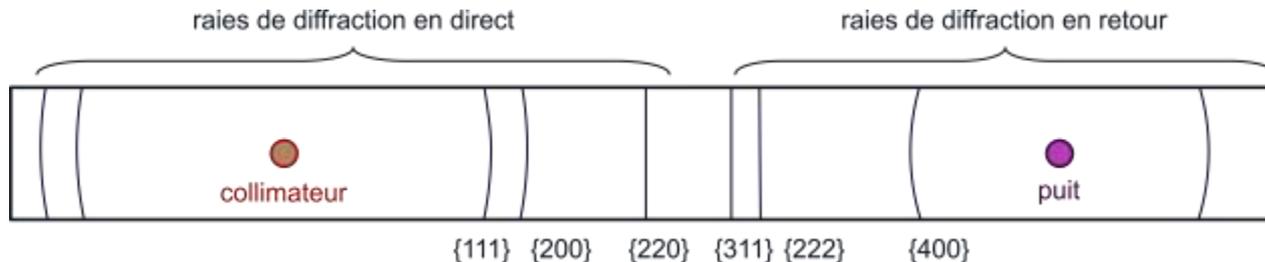
# Méthode de Debbye-Sherrer

- ❖ La chambre utilisée est cylindrique de telle sorte qu'il puisse tourner autour d'un axe donné.
- ❖ L'échantillon à analyser avec cette méthode doit être un polycristallin.
- ❖ L'échantillon est réduit en une fine poudre constituée de particules orientées aléatoirement si bien qu'un élément de volume, même petit, contient toujours un certain nombre de cristaux d'une orientation arbitraire donnée.
- ❖ L'échantillon, placé au centre de la chambre, peut être mis en rotation afin d'augmenter encore le nombre d'orientations offertes aux rayons X incidents, comme le montre le schéma suivant



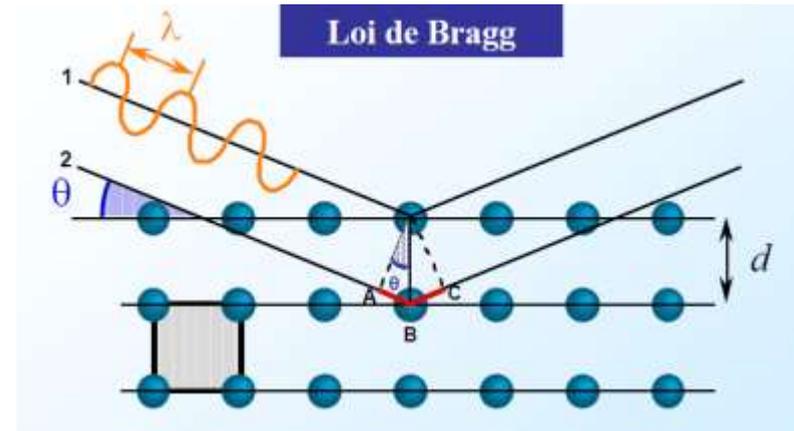
# Méthode de Debbye-Sherrer

- ❖ Le faisceau de rayons X, pénètre dans la chambre par un collimateur qui permet de régler le diamètre du faisceau arrivant sur l'échantillon.
- ❖ Puisque l'échantillon contient un très grand nombre de cristaux répartis au hasard, il existe un certain nombre de grains cristallins orientés par rapport au faisceau incident de telle sorte que les plans de la famille (hkl) soient en position de Bragg. Si le facteur de structure correspondant est différent de zéro, il y aura diffraction et le faisceau diffracté faisant un angle  $\theta$  avec le faisceau transmis va impressionner le film photographique placé sur la paroi de la chambre de diffraction.
- ❖ En conséquence, la mesure du diamètre des anneaux permet de connaître l'angle  $\theta$  et par application de la loi de Bragg de calculer les distances interréticulaires, puis de déterminer les paramètres de maille des cristaux étudiés.



# Loi de BRAGG

- ❖ Les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X.
- ❖ Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule dite : **loi de Bragg**.

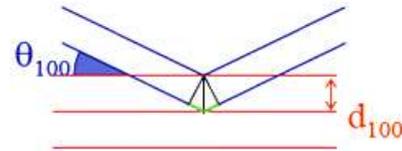
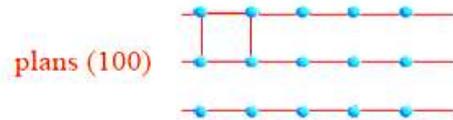


$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

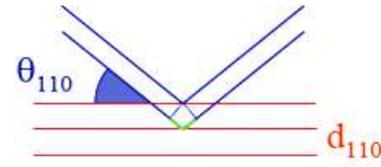
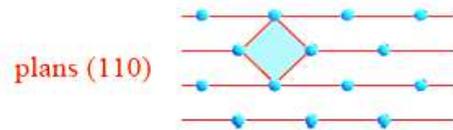
$d$  = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;  
 $\theta$ , angle de Bragg = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;  
 $n$  = ordre de diffraction (nombre entier) ;  
 $\lambda$  = longueur d'onde des rayons X.

# Loi de BRAGG

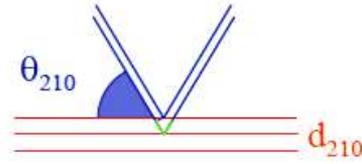
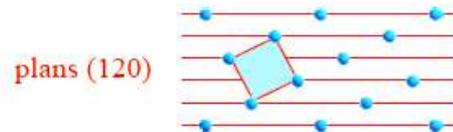
## ❖ Exemples sur la mesure des distances interréticulaires



$$2 d_{100} \sin\theta_{100} = \lambda$$



$$2 d_{110} \sin\theta_{110} = \lambda$$

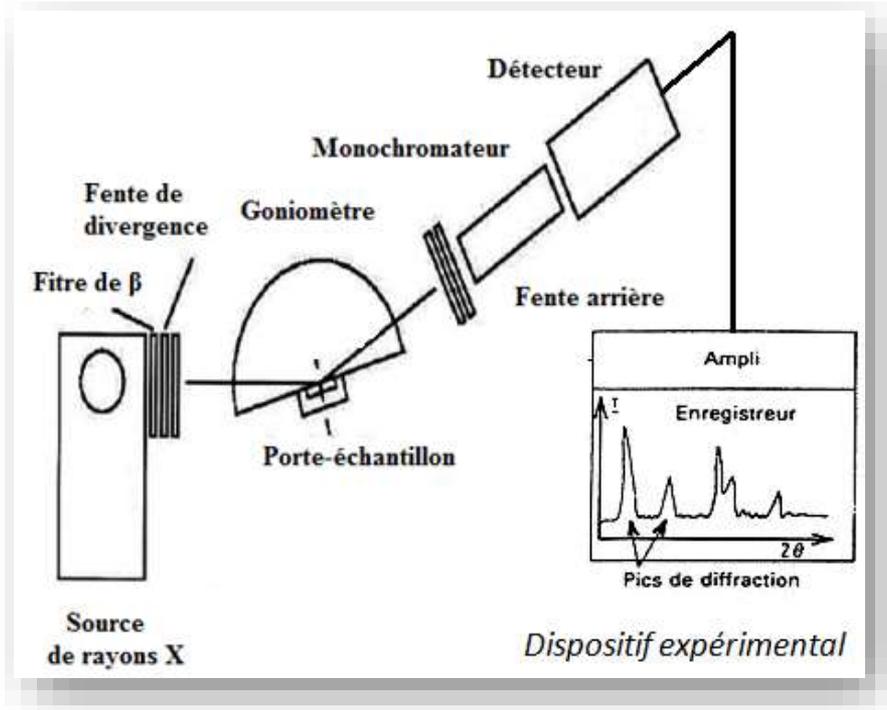


$$2 d_{210} \sin\theta_{210} = \lambda$$

❖ En faisant varier l'orientation du cristal par rapport au faisceau de rayons X, on peut mesurer plusieurs  $d_{hkl}$ .

# Cristallographie aux rayons X

- ❖ Source de rayons X
- ❖ Goniomètre: un dispositif qui sert à déterminer les angles
- ❖ Porte-échantillon
- ❖ Détecteur de rayonnement (y compris le monochromateur)
- ❖ Processeur de signal et lecture



# Principe du diffractomètre de rayons X

1. Un faisceau continu de rayons X est émis sur l'échantillon (en toile ou poudre de 15mg), puis renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par: la **longueur d'onde** des rayons X; les **dimensions** et l'**orientation** du réseau cristallin du matériau.

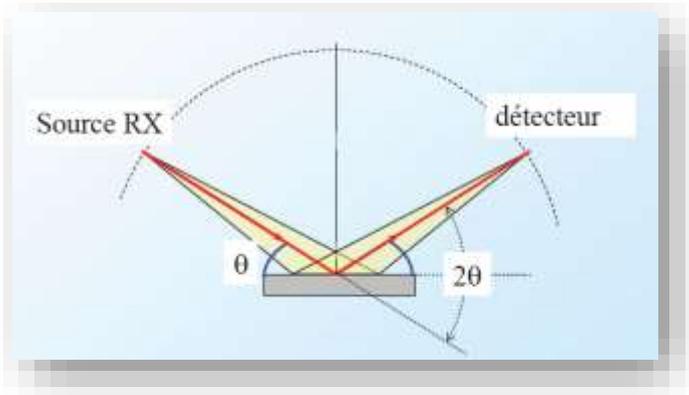
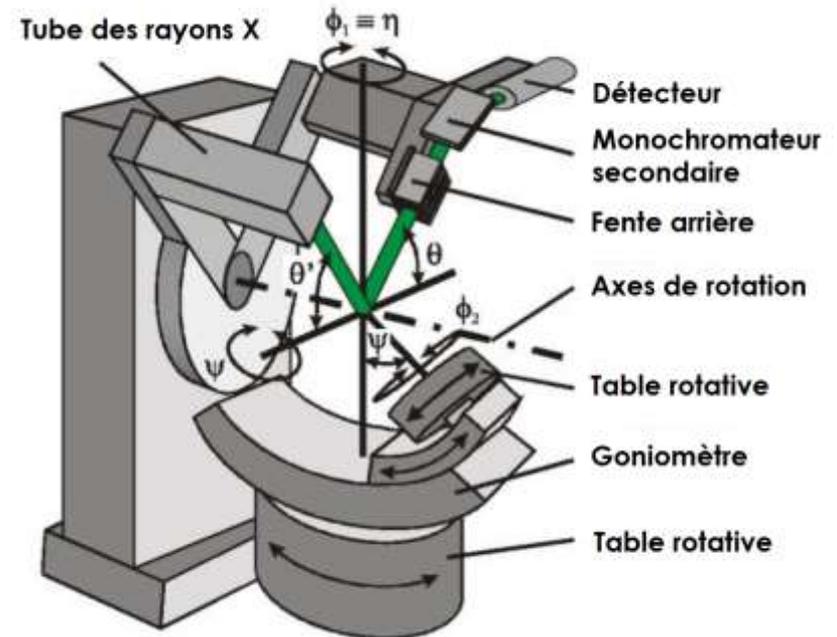
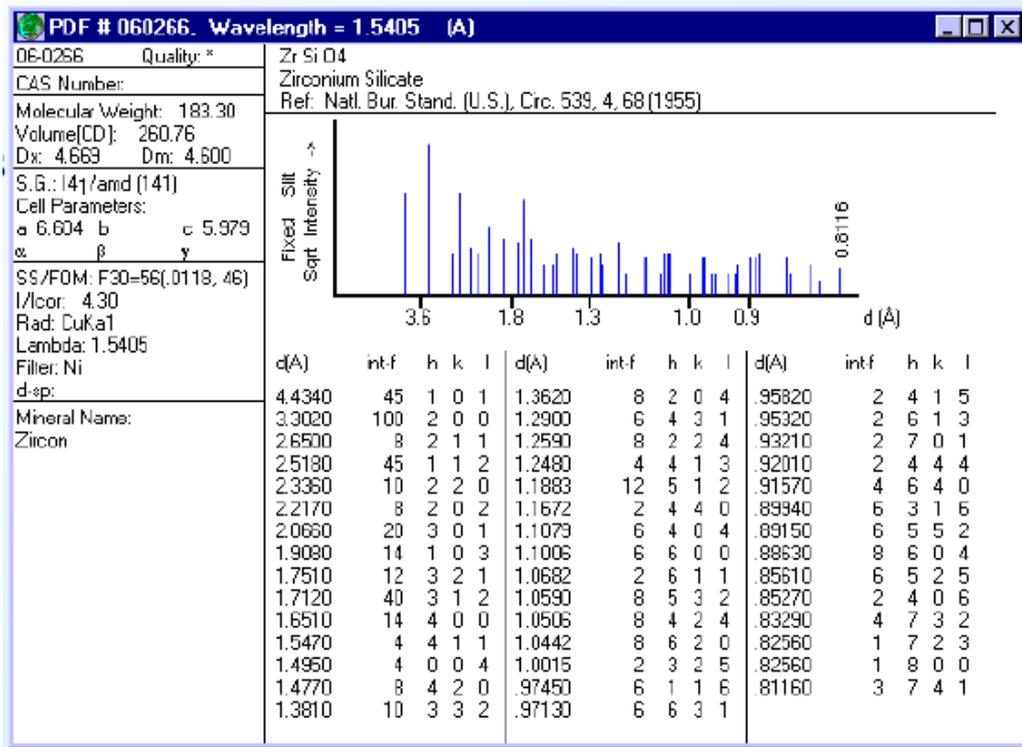


Schéma de principe du DRX

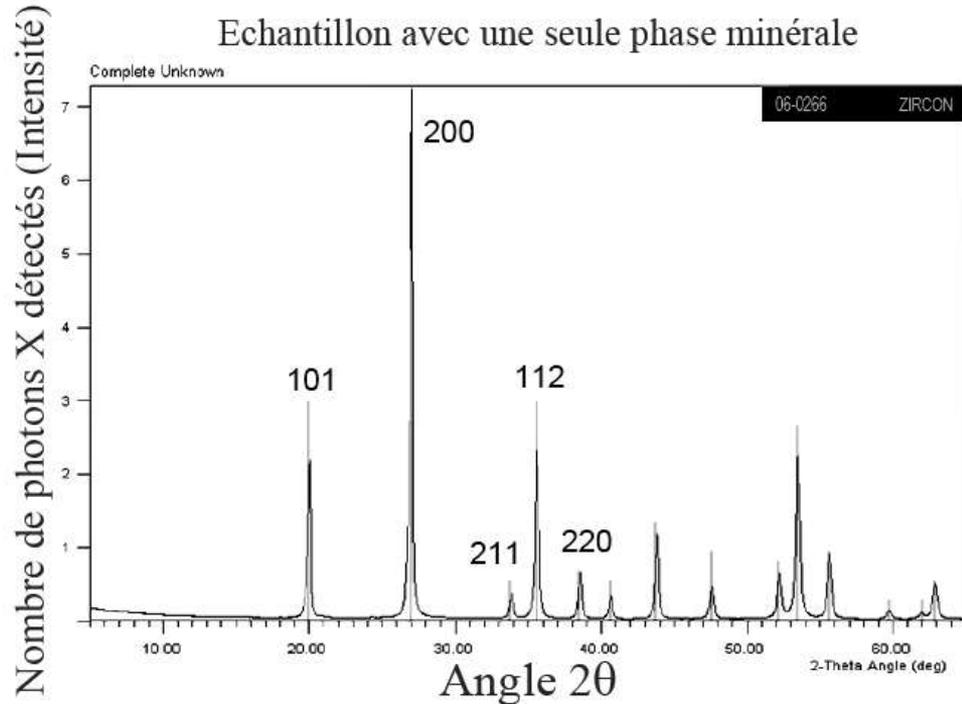


# Principe du diffractomètre de rayons X



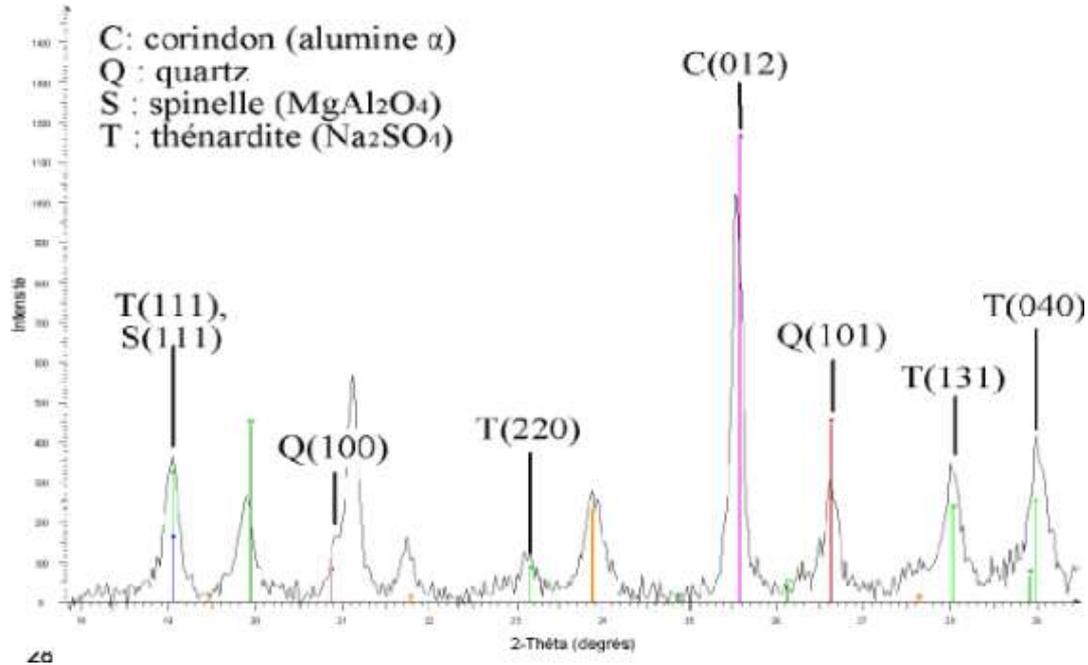
- La mesure des **angles** et de **l'intensité** des rayons diffractés, donne des informations sur la structure cristalline.
- Les données collectées forment le **diagramme de diffraction** ou **diffractogramme**.

# Principe du diffractomètre de rayons X



4. Une recherche dans la base de données standard **ICDD** des **schémas** de diffraction des rayons X permet de faire une **identification** rapide de phase dans une grande quantité d'échantillons cristallins.

# Cristallographie (Propriétés des rayons x)



Exemple de diffractogramme d'un échantillon

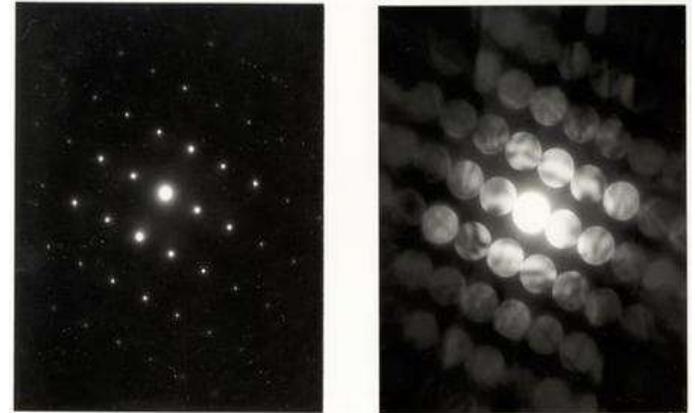
# Cristallographie (Propriétés des rayons x)

## ❖ Propagation des rayons X

- ❖ Les rayons X se propagent en ligne droite à travers tous les corps  
Les rayons X ne sont pas déviés au passage d'un milieu dans un autre, il ne subissent pas de réfraction.

## ❖ Luminescence

- ❖ Définition: La luminescence est l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge, qui n'est pas d'origine purement thermique.
- ❖ Les rayons X excitent la luminescence de certains corps tels que le platinocyanure de baryum, le tungstate de cadmium et le sulfure de zinc. Par contre, ils ne provoquent pas la luminescence du verre.
- ❖ Les rayons X impressionnent les émulsions photographiques (pellicule).

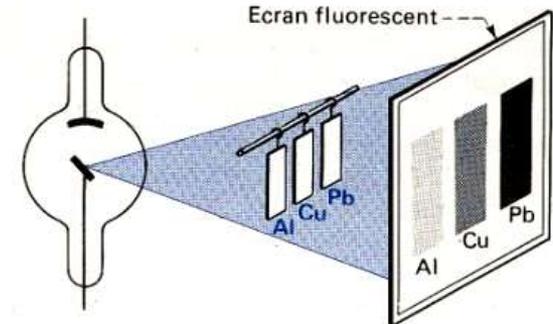
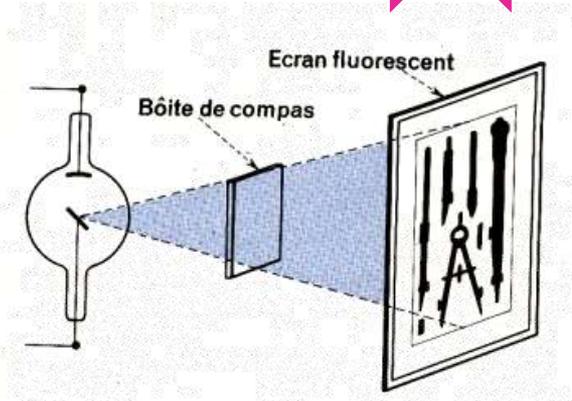


*Clichés de diffraction réalisés sur un cristal d'alumine  $Al_2O_3$*

# Cristallographie (Propriétés des rayons x)

## ❖ Absorption des rayons X

- ❖ Les rayons X sont plus ou moins absorbés par les substances qu'ils traversent. Les ombres les plus sombres correspondent aux corps qui absorbent le plus le rayonnement X.
- ❖ L'absorption augmente très rapidement avec l'épaisseur de la substance traversée;
- ❖ L'absorption augmente très rapidement avec le numéro atomique  $Z$  de l'élément chimique. Exemple: un faisceau de rayons X s'affaiblit beaucoup plus dans le plomb ( $Z = 82$ ) que dans le cuivre ( $Z = 29$ ) et dans le cuivre que dans l'aluminium ( $Z = 13$ ).



# Cristallographie (Risques & Sécurité)



- ❖ Une exposition **prolongée** aux rayons X, ou une exposition répétée avec des répit trop courts pour l'organisme peut provoquer des **brûlures** (radiomes) mais aussi des cancers.
- ❖ Types d'exposition (à forte dose à court terme); (Faible dose à long terme).
- ❖ Invisible, inodore, incolore (la plupart des expositions indétectables).
- ❖ Les utilisateurs du laboratoire doivent comprendre les problèmes de radioprotection et passer un examen pour utiliser le laboratoire.
- ❖ Les garanties présentes dans le laboratoire ne se substituent pas à la connaissance et suivent des procédures sûres.



# Chapitre II : Méthodes d'analyse chimique

# Analyse chimique (Chimie analytique)

- ❖ La chimie analytique a pris une place importante dans les secteurs industriels. En effet, l'identification d'un **résidu nocif** ou d'une **impureté** présent dans des proportions anormales, peut entraîner l'arrêt momentané d'une production, voire un retrait du produit sur le marché concerné.
- ❖ La chimie analytique est utilisée dans le cadre d'un **contrôle qualité**, d'une vérification de **conformité à des normes** ou à des spécifications, ou suite à une défaillance de produit (traces, changement de couleur, odeur...).
- ❖ La chimie analytique peut également permettre d'**améliorer les performances** d'une substance ou d'un produit en étudiant son comportement face à différents phénomènes extérieurs (dégradation sous l'effet de la température, de la lumière...).



# Analyse chimique (Chimie analytique)

## ❖ Définition

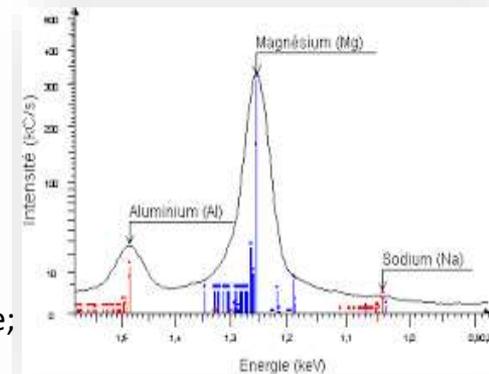
- ❖ Ensemble de techniques qui concerne l'analyse des produits au moyen d'une décomposition chimique, c'est-à-dire l'**identification** et la **caractérisation** de substances chimiques connues ou non.

## ❖ Classement des analyses chimique

1. **Type** : analyse qualitative (Ex: résistance) ou quantitative (Ex: dosage, taux);
2. **Manière de l'exécuter** : analyse classique, ou titrage, ou analyse instrumentale;
3. **Produit cible** : analyse organique ou analyse minérale;
4. **Quantité d'échantillons utilisée** : macro ou microanalyse;
5. **Conservation postérieure de l'échantillon** : analyse destructive ou non destructive;
6. **Automaticité** : analyse manuelle ou automatique.

## ❖ Techniques d'analyses

- ❖ Les plus connues en chimie analytique sont la **spectroscopie**, la **chromatographie**, l'**électroanalyse**, le **titrage**, l'**analyse gravimétrique**, l'**analyse radiochimique**, etc.



# Spectroscopie

## ❖ Définition

- ❖ La spectroscopie est l'étude des rayonnements électromagnétiques émis, absorbés ou diffusés par la matière. L'analyse des rayonnements en leurs différentes fréquences s'effectue à l'aide de spectrographes ou de spectromètres: elle permet d'obtenir leurs spectres électromagnétiques.

## ❖ Principe

- ❖ Lorsqu'un atome est chauffé ou qu'il subit une décharge électrique, un de ses électrons de sa couche périphérique (ou plus rarement des couches internes) passe du niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur appelé niveau d'état excité. Ce phénomène s'appelle l'absorption. Lorsque l'électron redescend, il réémet de l'énergie sous forme lumineuse (photon) : c'est l'émission.



# Spectroscopie

## ❖ Typologie

- ❖ **l'émission de radiations** par un échantillon après excitation par une source optique, thermique ou électrique : spectroscopie d'émission ;
- ❖ **l'absorption de radiations** par un échantillon quand il est illuminé par une source optique : spectroscopie d'absorption ;
- ❖ **la fluorescence** (absorption puis émission de radiation) : spectroscopie de fluorescence.



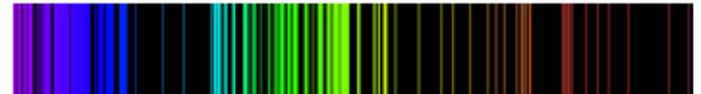
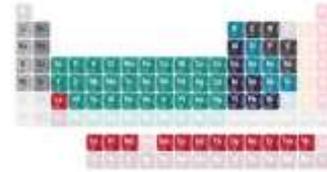
## ❖ Ces phénomènes physiques peuvent faire intervenir:

1. **Les propriétés moléculaires**, mettant en jeu les électrons qui participent aux liaisons chimiques : spectroscopie moléculaire ;
2. **Les propriétés atomiques**, mettant en jeu les électrons des atomes : spectroscopie atomique.



# Spectrométrie à émission optique

- ❖ La spectroscopie d'émission optique, ou SEO, est une technique d'analyse largement utilisée pour déterminer la composition élémentaire d'un large éventail de métaux.
- ❖ La partie du spectre électromagnétique utilisée par SEO comprend le spectre visible et une partie du spectre ultraviolet.
- ❖ Les éléments et les concentrations que les analyseurs SEO peuvent déterminer dépendent du matériau testé et du type d'analyseur utilisé.
- ❖ Pour un échantillon métallique typique, chaque élément émet de nombreuses longueurs d'onde, conduisant à un spectre riche en lignes.
- ❖ La lumière caractéristique émise par les atomes dans l'échantillon est transférée au système optique où elle est divisée en longueurs d'onde spectrales.

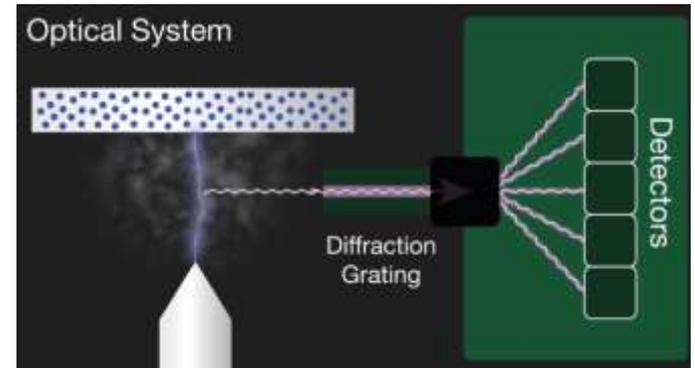
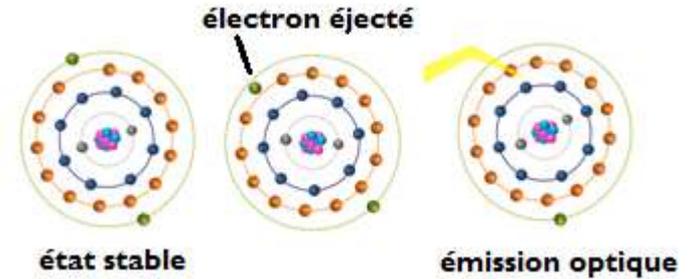


**Spectre d'émission du fer**

# Spectrométrie à émission optique

❖ Les analyseurs OES contiennent trois composants principaux:

1. **Une source électrique (HT):** La différence de potentiel électrique entre l'échantillon et l'électrode produit une décharge électrique (arc ou étincelle) qui traverse l'échantillon, chauffe et vaporise le matériau à la surface et excite les atomes du matériau, qui émet ensuite les lignes d'émission caractéristiques de l'élément.
2. **Un système optique:** Les multiples lignes d'émission optique de l'échantillon vaporisé appelé plasma passent dans le spectromètre. un détecteur correspondant mesure l'intensité de la lumière pour chaque longueur d'onde.
3. **Un système informatique:** Le système informatique acquiert les intensités mesurées et traite ces données via un étalonnage prédéfini pour définir les concentrations élémentaires dans l'échantillon.



# Spectrométrie de fluorescence des rayons X

- ❖ La **spectrométrie de fluorescence des rayons X** (SFX , ou XRF)
- ❖ La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière: la fluorescence de rayons X.
- ❖ Cette technique permet d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon sous forme solide ou liquide.
- ❖ L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X afin d'exciter les atomes constituant l'échantillon. Le phénomène fluorescence se produit par la libération d'énergie sous forme d'un photon X, au retour à l'état d'équilibre.
- ❖ Pour l'analyse du rayonnement de fluorescence X émis par l'échantillon, il existe deux grands types d'appareillage :
  1. **les spectromètres à dispersion en longueur d'onde.**
  2. **les spectromètres à dispersion en énergie.**



# Chromatographie

## ❖ Définition

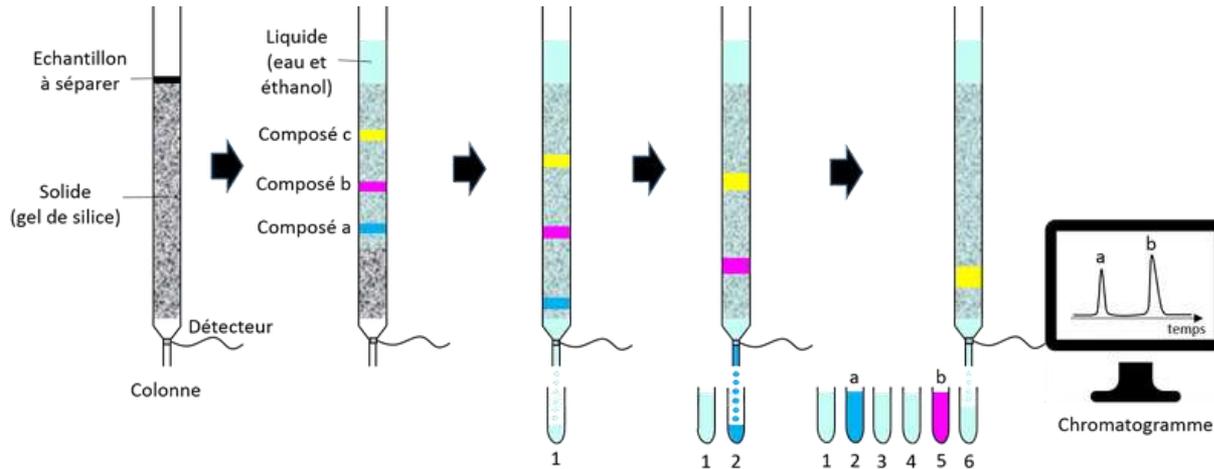
❖ La **chromatographie** est une méthode séparative qui permet l'identification et le dosage des différents composés d'un mélange. Le diagramme obtenu par chromatographie est appelé **chromatogramme**.

## ❖ Principe de fonctionnement

❖ La chromatographie est une technique permettant de séparer plusieurs constituants d'un mélange en les faisant migrer, sur une phase immobile (phase stationnaire), par une phase mobile (liquide ou gazeuse).



# Chromatographie



- ❖ Chaque molécule sera plus ou moins rapidement entraînée selon son affinité pour la phase stationnaire et la phase mobile, permettant la séparation des différents constituants présents.
- ❖ Souvent, l'échantillon est analysé par comparaison avec des substances déjà connues dans l'échantillon ou par comparaison avec les résultats de l'analyse d'une solution-étalon

# Chromatographie

## ❖ Type de chromatographie

❖ La nature de la phase stationnaire dépend du type de chromatographie en phase liquide que l'on veut faire ainsi que de la nature et du nombre de composés que l'on veut séparer.

- ❖ Chromatographie en phase normale
- ❖ Chromatographie d'adsorption
- ❖ Chromatographie en phase inverse
- ❖ Chromatographie de partage
- ❖ Chromatographie par échange d'ions
- ❖ Chromatographie d'exclusion stérique
- ❖ Chromatographie chirale



# Analyse gravimétrique

## ❖ Définition

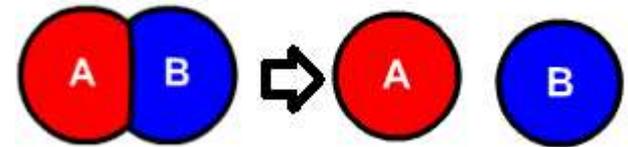
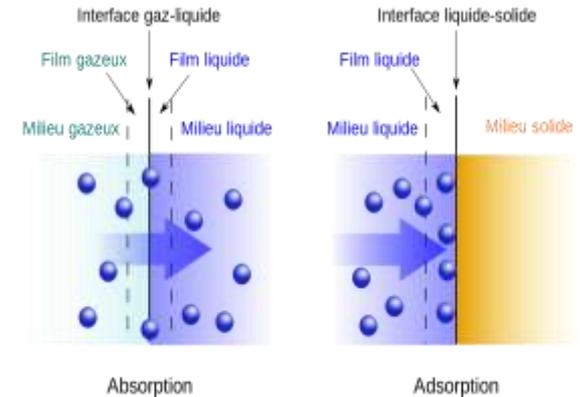
- ❖ L'analyse gravimétrique décrit un ensemble de méthodes d'analyse chimique quantitative permettant de déterminer la masse ou la concentration d'une substance en mesurant une variation de masse. Le produit chimique qu'on souhaite quantifier est parfois appelé l'*analyte*.
- ❖ La variation de la masse peut avoir lieu par l'une des transformations suivantes :



	<b>Augmentation de la masse</b>	<b>Diminution de la masse</b>
Sorption / désorption	Adsorption, absorption	Désorption
Transformation chimique	Oxydation, précipitation	Réduction, décomposition
Transformation physique	Passage de l'état gazeux à l'état solide : condensation solide ou sublimation inverse, passage de l'état gazeux à l'état liquide : liquéfaction ou condensation liquide	Passage de l'état liquide à l'état gazeux : vaporisation, passage de l'état solide à l'état gazeux : sublimation

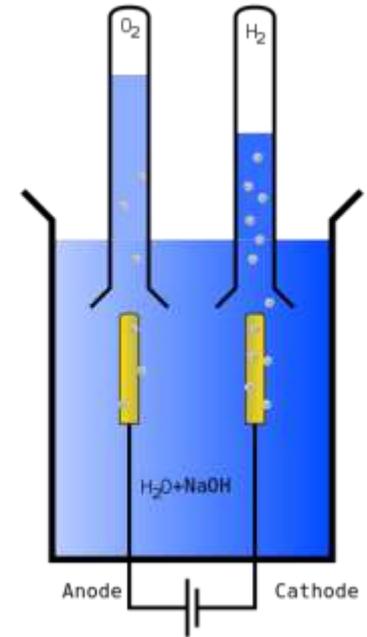
# Analyse gravimétrique

- ❖ **Sorption:** processus par lequel une substance est adsorbée ou absorbée (par un « sorbant ») sur ou dans une autre substance.
- ❖ **Oxydation:** réaction chimique dans laquelle un composé se combine avec un ou plusieurs atomes d'oxygène. Comme l'oxydation du fer qui produit la rouille.
- ❖ **Précipitation:** en métallurgie, cela peut en outre désigner la formation d'un cristal de composition donnée au sein d'un alliage.
- ❖ **Réduction:** extraction d'un métal de son oxyde; on parle d'une réaction d'oxydoréduction.
- ❖ **Décomposition:** la division d'un composé chimique en d'autres composés chimiques plus simples.



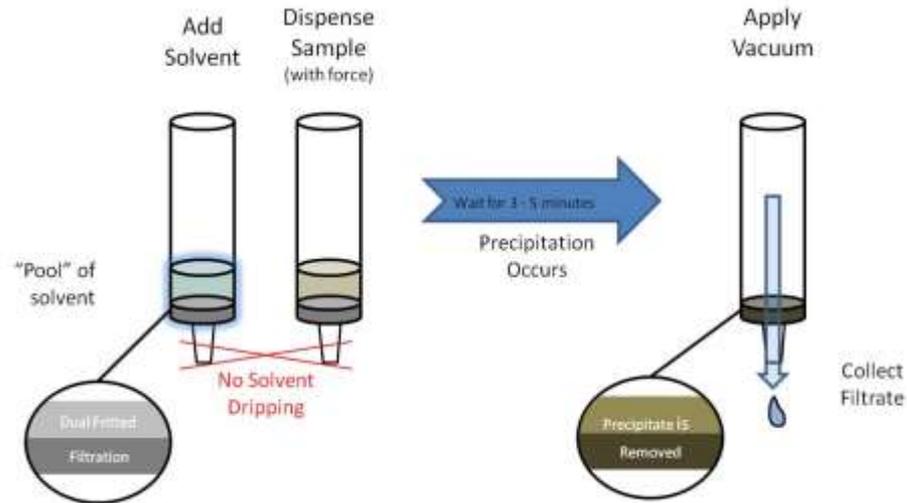
# Analyse gravimétrique

- ❖ **Séparation par électrolyse:** consiste à éliminer une espèce dissoute (ou plusieurs) sous forme d'un solide déposé sur ou dans l'électrode. Dans la pratique, deux électrodes inattaquable par la solution d'échantillon sont reliées à un générateur de courant électrique et plongées dans une solution. Lors de l'électrolyse, des substances se forment, soit par dégagement gazeux, par passage en solution ou par déposition.
- ❖ **Exemple** du détermination du **cuivre** dans les alliages de cuivre:
  1. Mise en solution par mélange sulfo-nitrique
  2. Electrolyse en milieu nitrique fluoré dont l'acidité à été fixée.
  3. Le cuivre à l'état métallique se dépose sur la cathode de platine et le plomb.
  4. La teneur du cuivre peut être déterminée par pesée de l'électrode.



# Analyse gravimétrique

- ❖ **La précipitation sélective:** peut être considérée comme le phénomène inverse de la dissolution. Elle correspond donc à la formation, dans une solution, d'un composé solide (distinct de la phase liquide du solvant) à partir d'une ou plusieurs espèces chimiques initialement dissoutes.



# Analyse élémentaire (carbone et soufre)

- ❖ **Définition**
- ❖ Elle permet de déterminer la quantité de carbone et/ou de soufre dans des matrices organiques et dans quelques matrices inorganiques.
  
- ❖ **Avantages**
- ❖ Méthode rapide et simple
- ❖ Ne requiert aucune préparation de l'échantillon
  
- ❖ **Applications typiques**
- ❖ Ciment, sols, charbon, noir de carbone, charbon



# Analyse élémentaire (oxygène, azote et hydrogène)

- ❖ **Définition**
- ❖ Elle permet de déterminer la quantité d'oxygène, d'hydrogène et d'azote dans des matrices inorganiques et des échantillons métalliques.
- ❖ **Avantages**
- ❖ Méthode rapide et simple
- ❖ Ne requiert aucune préparation de l'échantillon
- ❖ Peut détecter de faibles concentrations avec une bonne précision
- ❖ Permet de détecter toutes les formes possibles de l'hydrogène libéré par un échantillon
- ❖ **Applications typiques**
- ❖ Acier, fonte, poudre métallique, matrice inorganique



# A. E (carbone, hydrogène, azote, soufre, oxygène)

- ❖ **Définition**
- ❖ Elle permet de déterminer le pourcentage de carbone, d'hydrogène, d'azote, de soufre et d'oxygène contenu dans les matériaux organiques homogènes.
- ❖ **Avantages**
- ❖ Méthode rapide et simple pour les liquides et les fines poudres. Peut détecter de faibles concentrations avec une bonne précision. Permet de détecter toutes les formes possibles de l'hydrogène libérées par un échantillon.
- ❖ **Applications typiques**
- ❖ Combustible liquide, polymères



# Analyse radiochimique

- ❖ L'**analyse radiochimique** est une branche de la **chimie analytique** et de la **radiochimie**. Elle comprend un ensemble de méthodes d'identification et de caractérisation **quantitatives** ou **qualitatives** de radioisotopes dans un échantillon.
- ❖ Les méthodes d'analyse radiochimiques et isotopiques s'appuient sur des **mesures** des propriétés du noyau de l'atome. Elles servent à déterminer de la matière en très **faibles** quantités dans le domaine des **microgrammes** aux fractions de picogramme.
- ❖ Les méthodes radiochimiques d'analyse présentent certains **avantages** particuliers, notamment: **rapidité** et grande **sensibilité**, et peuvent parfois donner des résultats qui ne pourraient être obtenus par d'autres moyens.
- ❖ Elles s'appliquent à la **détermination** de la plupart des **éléments** chimiques. La principale limite de ces techniques est l'utilisation des éléments **radioactifs** pouvant constituer un **danger** pour les humains.



# Chapitre III : Méthodes microscopiques

# Méthodes microscopiques

- ❖ Les sciences des matériaux reposent essentiellement sur les propriétés, les morphologies, les structures, les surfaces et la mise en œuvre des matériaux constituant les objets tels que les métaux, les polymères, les composants électroniques, les céramiques, les matériaux composites, les plastiques, les textiles, ...
- ❖ Les systèmes de microscopie permettent donc d'analyser et/ou contrôler les différentes structures des matériaux mais également leur diffusion, leur arrangement structural, les différentes phases, les différentes couches, les états de surface, ...
- ❖ L'objectif étant de
- ❖ Maîtriser et d'élaborer de nouveaux matériaux aux propriétés et aux performances voulues.
- ❖ Recherche de certaines caractéristiques globales du matériau, tels que les réponses élastiques, l'état de contrainte, l'homogénéité, ou des paramètres géométriques telles que l'épaisseur de la pièce, ou d'une couche superficielle.
- ❖ La caractérisation globale de matériaux ou de pièces, afin de garantir la qualité de la pièce par la preuve de l'absence de défauts, microstructuraux ou non : contraintes mécaniques (par exemple pièces de sécurité) ou chimiques (par exemple tubes corrodés).

# Microscopie

## ❖ Définition

❖ Ensemble de techniques d'imagerie des objets de petites dimensions. Quelle que soit la technique employée, l'appareil utilisé pour rendre possible cette observation est appelé un **Microscope**.

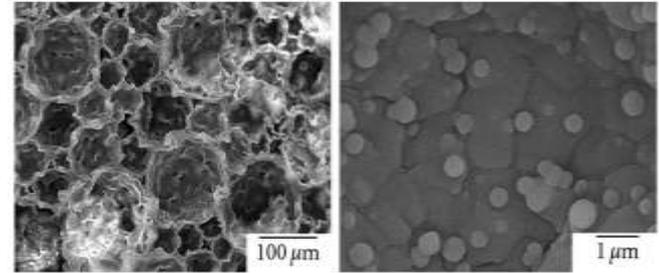
❖ La microscopie est aujourd'hui utilisée dans de nombreuses disciplines scientifiques ; son développement a révolutionné la science des matériaux, en rendant le monde atomique accessible.

❖ Un microscope est caractérisé par:

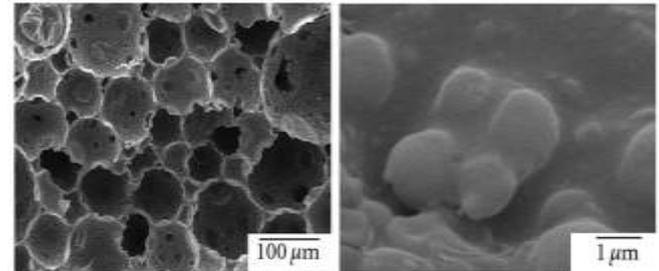
- son **grossissement** (ou puissance) qui varie selon les lentilles utilisées
- son pouvoir de **résolution**, qui dépend de la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

❖ Il existe deux grands types de microscopes:

- Le microscope **optique** (MO)
- Le microscope **électronique** (ME)



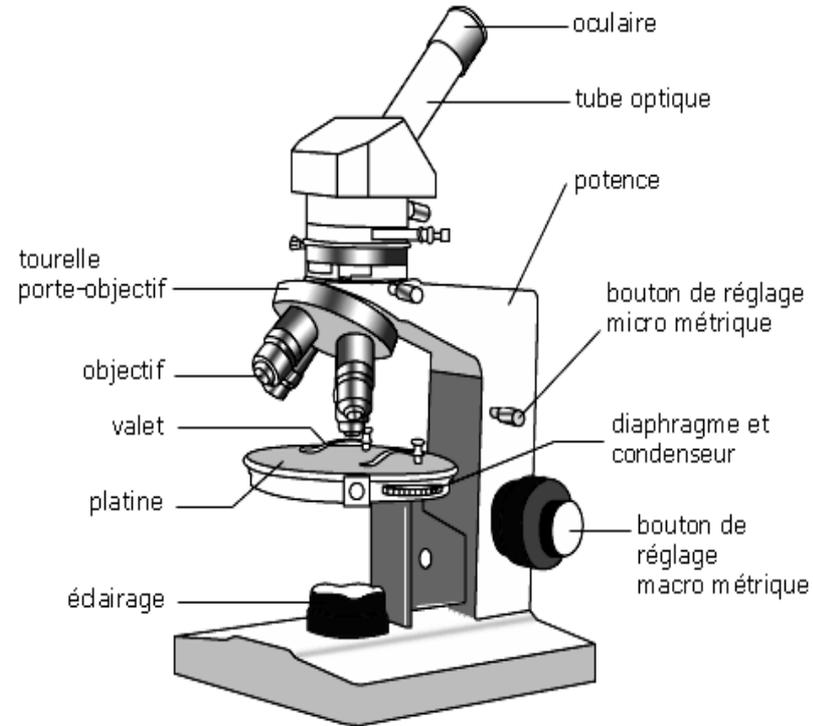
SV10-90



SD10-90

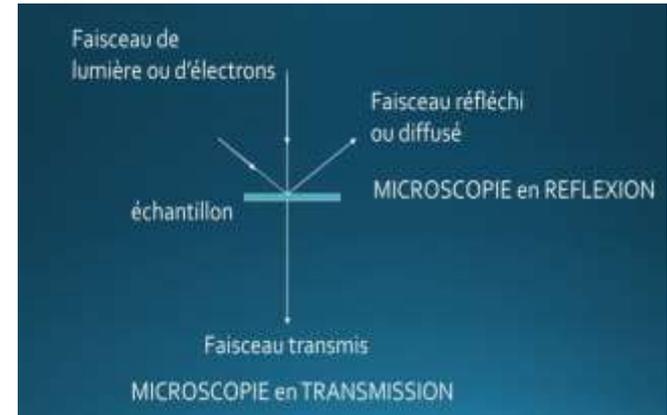
# Microscopie optique

- ❖ Le **microscope optique** (ou photonique) est un instrument d'optique qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions afin qu'il soit observable par l'œil humain.
- ❖ Il est utilisé en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal ou d'un alliage.
- ❖ Le microscope optique utilise la lumière. Il est doté de deux lentilles :
  - a. **l'objectif**, pour agrandir l'objet que l'on souhaite observer (il existe plusieurs grossissements) ;
  - b. **l'oculaire** pour que les rayons arrivent à l'œil de manière parallèle, ce qui permet à l'œil de se reposer.
- ❖ Les meilleurs microscopes optiques sont limités à un grossissement de 2000 fois (0,2 micromètre).



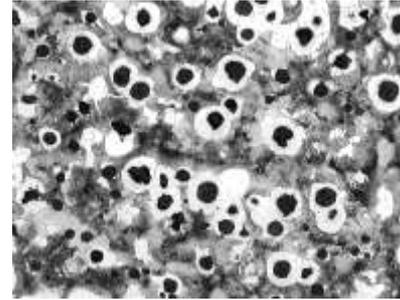
# Microscopie optique

- ❖ **Microscopie en réflexion:** La lumière produite par la source passe une première fois par l'objectif, arrive sur l'échantillon, est réfléchi et repasse par l'objectif pour observation.
- ❖ **Éclairage épiscopique:** L'éclairage épiscopique permet d'observer des objets opaques en couleur.
- ❖ **Microscopie en champ clair:** L'échantillon est illuminé par dessous et observé par dessus
- ❖ **Microscopie en champ sombre:** Il permet d'améliorer le contraste d'échantillons transparents consiste à collecter soigneusement la lumière diffusée par l'échantillon.
- ❖ **Illumination oblique:** L'utilisation d'une illumination oblique (par le côté) donne une image d'apparence tridimensionnelle et peut mettre en valeur des aspects invisibles autrement.
- ❖ **Microscopie en lumière polarisée:** on place l'échantillon entre un polariseur et un analyseur afin de détecter les variations de polarisation (concentration) de la lumière après la traversée de l'échantillon (utile en minéralogie).
- ❖ **Microscopie en fluorescence:** Cette technique nécessite un émetteur laser d'un rayonnement photonique (électromagnétique) ayant une longueur d'onde précise, pour exciter une molécule cible dotée de propriétés fluorescentes (couleur de fluorescence).



# Métallographie

- ❖ La **métallographie** est une technique consistant à déterminer la structure d'un métal en observant sa microstructure au microscope optique.
- ❖ On peut déterminer ainsi, selon les cas :
  - a. la **taille** et la **forme** des cristallites (grains) ;
  - b. la répartition des **phases** ;
  - c. la **direction** des lignes de glissement (intersection des plans de glissement avec la surface), dans le cas d'un échantillon déformé.
- ❖ La **préparation des échantillons** est l'étape clé de l'analyse métallographique, elle nécessite :
  - a. **Un tronçonnage** (un épaisseur réduit)
  - b. **Un enrobage** (couche protectrice)
  - c. **Un polissage** (bon état de surface)
  - d. **Mise en évidence de la microstructure** (attaque chimique, oxydation, choc thermique)



Micrographie  
d'une fonte ductile



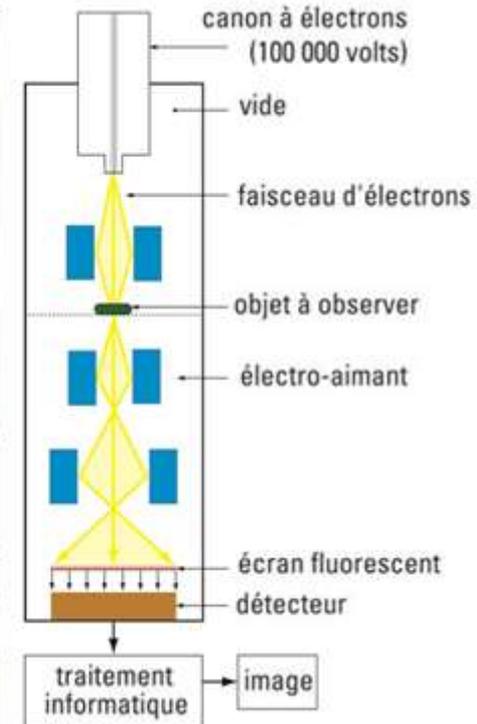
*Structure d'un acier  
inoxydable après une  
attaque colorante  
- Grossissement 100X*

# Microscope électronique

- ❖ Un **microscope électronique** (ME) est un type de microscope qui utilise des lentilles électromagnétiques (pour focalisation) et un faisceau de particules d'électrons pour illuminer un échantillon et en créer une image très agrandie.
- ❖ Ils peuvent obtenir des grossissements beaucoup plus élevés allant jusqu'à 5 millions de fois.
- ❖ Les échantillons doivent être préparés selon un protocole précis, afin de conserver sa structure et être conducteur pour laisser passer le faisceau d'électrons.

## ❖ Types

- ❖ On distingue principalement trois types de microscopies :
  - a. Microscope électronique **en transmission**
  - b. Microscope électronique **à balayage**
  - c. Microscope électronique **par réflexion**
  - d. Microscope électronique **à balayage en transmission**



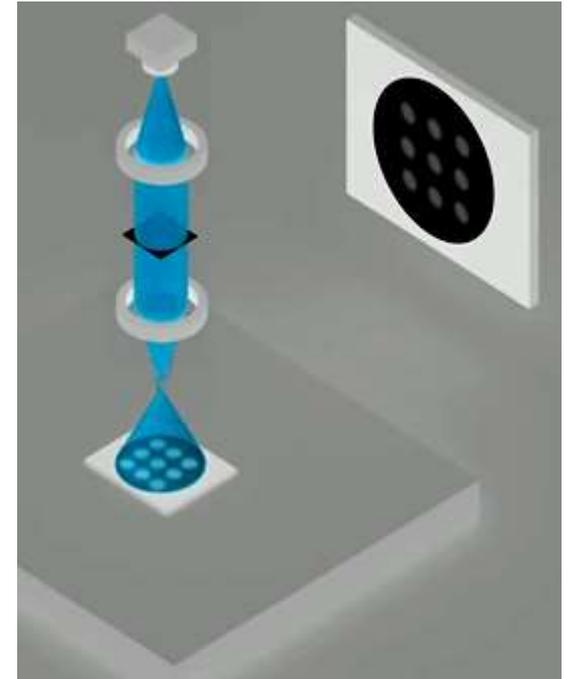
# Microscope électronique en transmission

## ❖ Préparation de l'échantillon

- ❖ Des coupes très fines de l'échantillon sont réalisées à l'ultramicrotome (de 60 à 100 nanomètres).
- ❖ Des colorations aux métaux lourds sont également possibles pour augmenter les contrastes de structures particulières des échantillons, préalablement placées sur des grilles d'observation.

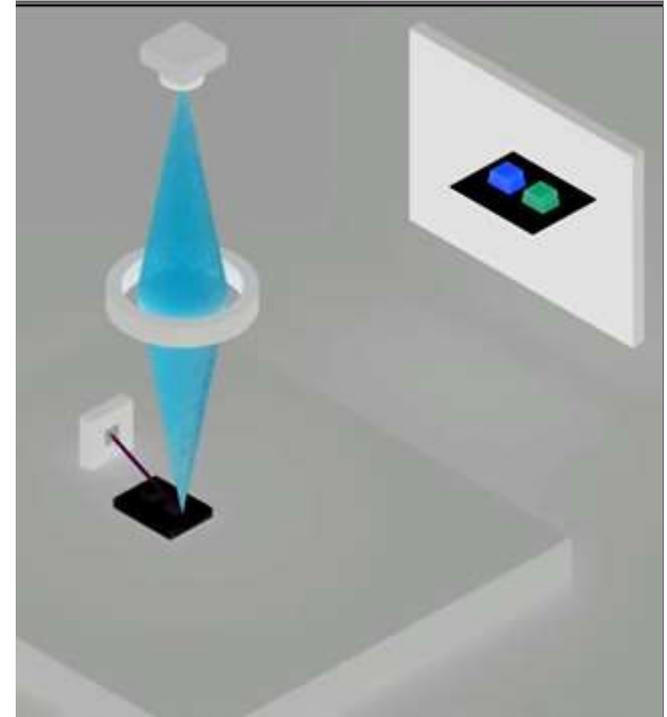
## ❖ Principe de fonctionnement

- ❖ Un échantillon très mince est placé sur le parcours des électrons.
- ❖ Un faisceau d'électrons est produit, accéléré, puis concentré sur l'échantillon grâce aux lentilles
- ❖ Le faisceau **traverse l'échantillon** qui le modifie selon sa forme et sa nature
- ❖ Le faisceau est ensuite agrandi par d'autres lentilles, puis détecté par un écran fluorescence ou autres.



# Microscope électronique à balayage

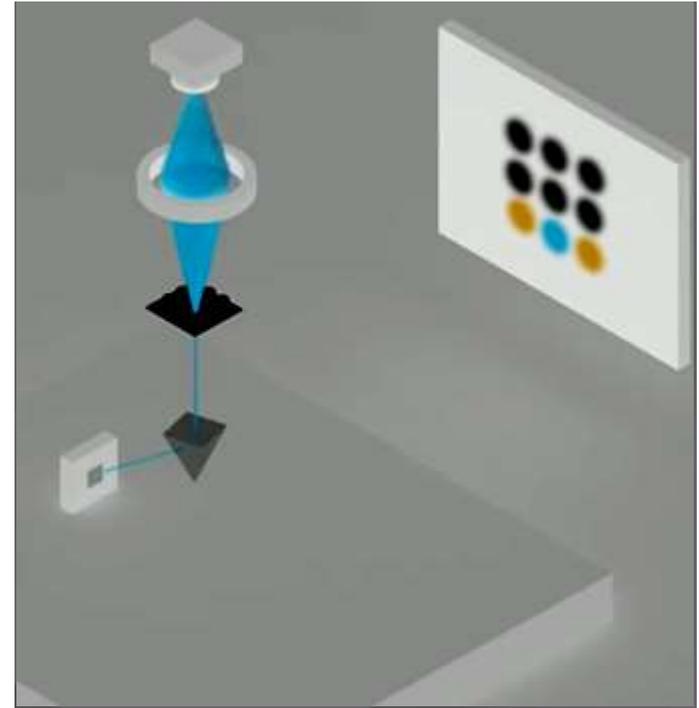
- ❖ Le MEB permet de visualiser des objets en relief.
- ❖ **Principe de fonctionnement**
- ❖ **1<sup>er</sup> variante**
- ❖ Un échantillon est placé sur la fin du parcours des électrons.
- ❖ Un faisceau d'électrons est produit, accéléré, puis concentré sur l'échantillon grâce aux lentilles.
- ❖ L'échantillon émet des électrons secondaires qui sont ensuite détectés.
- ❖ Le nombre d'électrons détectés dépend des variations de la surface de l'échantillon.
- ❖ Le faisceau **balaie la surface de l'échantillon**.
- ❖ La variation des nombre d'électrons diffusés et détectée, permet de reconstituer la **topographie** de la surface.
- ❖ **2<sup>ème</sup> variante**
- ❖ Le faisceau peut ioniser les atomes pour qu'ils émettent des RX.
- ❖ L'énergie des RX émis et détectée, suite à un nouveau balayage, permet de déduire la **nature** chimique du composé.



# M. électronique à balayage en transmission

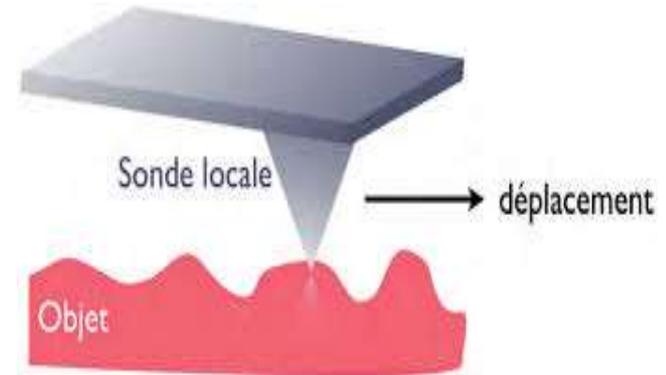
## ❖ Principe de fonctionnement

- ❖ Un échantillon très mince est placé sur le parcours des électrons.
- ❖ Un faisceau d'électrons est focalisé en un point particulier de l'échantillon et pas sur toute la surface.
- ❖ Le faisceau transmis est détecté. Un balayage de la surface permet de visualiser l'image agrandie de l'échantillon.
- ❖ Les caractéristiques du faisceau transmis en différents points de l'échantillon, peuvent être exploiter, en mesurant par exemple la perte d'énergie des électrons par prisme magnétique afin de caractériser les différentes zones de l'échantillon.



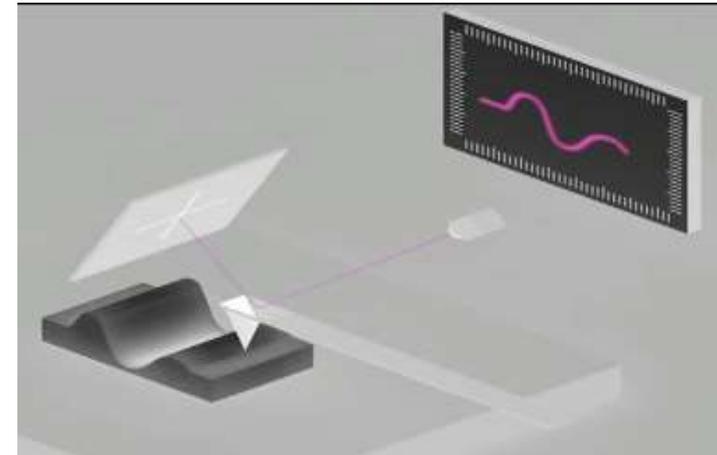
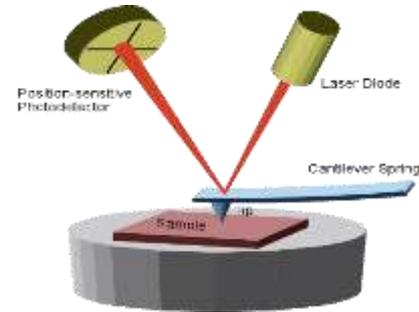
# Microscope à sonde locale

- ❖ La microscopie à sonde locale est une technique de microscopie permettant de **mesurer** ou **modifier** les propriétés de surface de la matière ainsi que de **cartographier** le relief (nanotopographie), en balayant la surface à imager à l'aide d'une pointe très fine (la pointe est idéalement un cône se terminant par un seul atome).
- ❖ Le pouvoir de résolution obtenu par cette technique permet d'observer jusqu'à des atomes, ce qui est physiquement impossible avec un microscope optique, quel que soit son grossissement.
- ❖ La microscopie en champ proche est donc devenue en quelques décennies un outil indispensable pour la recherche scientifique, notamment dans le développement des nanotechnologies et l'industrie des semi-conducteurs.
  
- ❖ **Types**
- ❖ On distingue principalement trois types de microscopies :
  - A. Microscope à force atomique**
  - B. Microscope à effet tunnel**



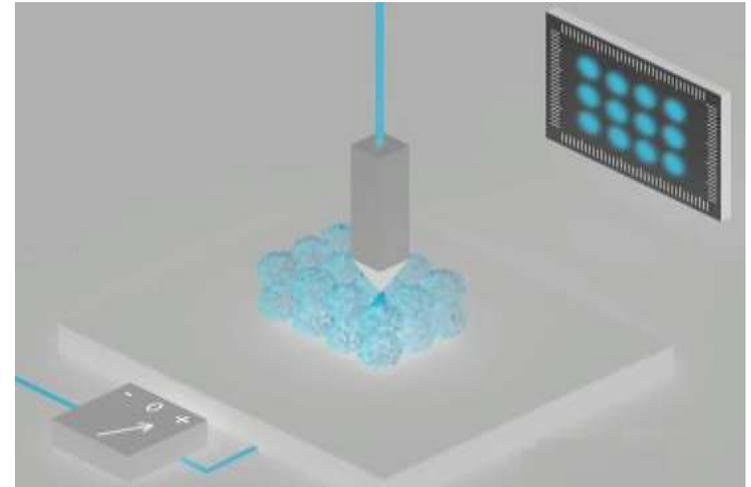
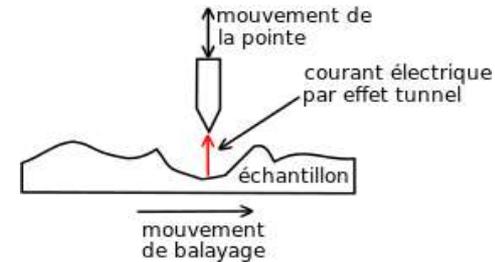
# Microscope à force atomique

- ❖ Le microscope à force atomique est un type de microscope à sonde locale permettant de visualiser la **topographie** de la surface d'un échantillon jusqu'à des résolutions atomiques.
- ❖ Le MFA permet de balayer la surface d'un échantillon grâce à une **pointe très fine**, positionnée à l'extrémité libre d'un micro-levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à un tube piézoélectrique.
- ❖ Un système optique utilisant un laser pour détecter la déviation de la pointe.
- ❖ Le microscope à force atomique peut aussi mesurer la force exercée par la surface sur la pointe, il devient donc l'un des appareils fondamentaux pour les recherches **tribologiques**.
- ❖ En utilisant des pointes magnétiques ou électriques permettent de mesurer les propriétés magnétiques et électriques de la surface.



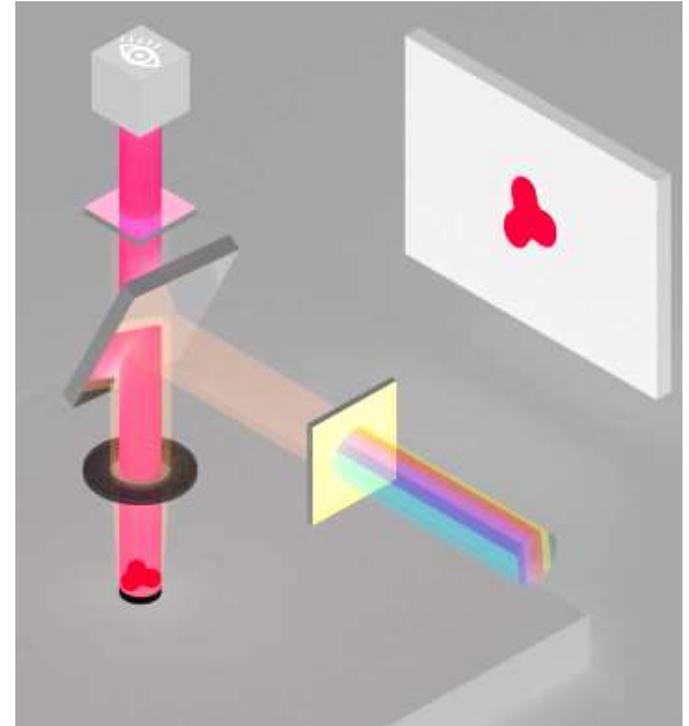
# Microscope à effet tunnel

- ❖ un STM (Scanning Tunneling Microscopy) utilise une pointe mobile très pointue (idéalement terminée par un unique atome) qui va servir à scanner la surface.
- ❖ Le principe consiste à déplacer la pointe au-dessus de la surface du film (à l'aide de céramiques piézo-électriques) en maintenant le courant tunnel constant par un dispositif d'asservissement.
- ❖ La distance pointe-échantillon reste **constante** et l'enregistrement des déplacements verticaux de la pointe reproduit alors fidèlement la topographie de la surface.
- ❖ Un STM peut renseigner les propriétés électroniques locales du matériau, en mesurant le courant de la pointe en fonction de la tension électrique.



# Microscope à fluorescence et confocal

- ❖ Le microscope à fluorescence permet de détecter la présence et la localisation de molécules fluorescentes dans un échantillon.
- ❖ Le microscope confocal est une variante permettant de détecter et de réaliser des images de l'échantillon à trois dimensions avec une bonne résolution.
- ❖ Dans ces microscopes, l'échantillon contient des molécules fluorescentes. Celles-ci sont excitées par un faisceau lumineux et leur fluorescence est alors détectée.
- ❖ Dans le microscope confocal, l'excitation est focalisée en un point précis de l'échantillon puis balayée dans tout le volume, permettant ainsi la reconstruction d'une image à trois dimensions.



# Chapitre III : Méthodes thermiques d'analyse

# Méthodes d'analyse thermique

- ❖ **Analyse thermique**
- ❖ L'analyse thermique désigne toute technique de mesure où le changement d'une propriété d'un échantillon est lié à une variation de température imposée.
  
- ❖ **Méthodes d'analyse thermique**
- ❖ Les méthodes d'analyse thermique permettent d'étudier le comportement des matériaux soumis à des variations de température sous divers environnements (gazeux, contrainte mécanique).
- ❖ Dans la pratique, on peut distinguer :
  - A. les cas où est enregistrée une grandeur suite à une évolution imposée de la température au cours du temps (échelons, rampes, sinusoïdes, et c...)
  - B. les cas où une température constante est imposée.
- ❖ Ces différentes techniques rendent possible l'identification des propriétés physiques des matériaux au cours de leur cycle de vie.
- ❖ Généralement ces techniques restent les outils de base de toute investigation en physico-chimie. Leur mise en œuvre est relativement simple. Ce qui les rend très accessibles dans l'industrie pour des contrôles de routine.

# Méthodes d'analyse thermique

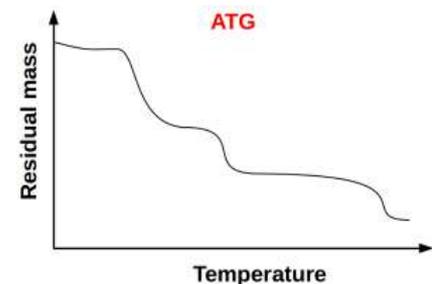
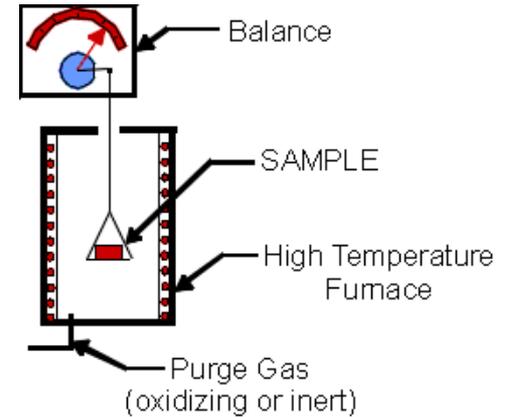
- ❖ Les principales techniques utilisées sont les suivantes :
- ❖ **Méthodes associées à une variation de masse**
- ❖ Analyse thermique directe.
- ❖ Analyse thermique différentielle.
- ❖ L'analyse thermogravimétrique.
- ❖ Calorimétrie ( isotherme , adiabatique )
- ❖ **Méthodes associées à un changement de dimension**
- ❖ L'analyse dilatométrique
- ❖ Analyse thermomécanique TMA, DMA



# Analyse thermogravimétrique

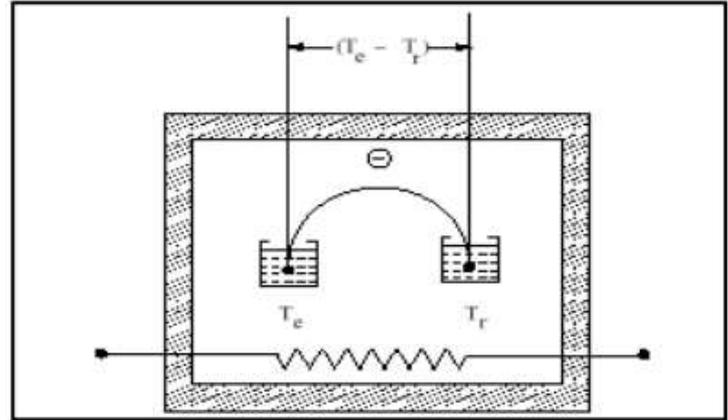
## ❖ Définition

- ❖ La ATG consiste à mesurer la variation de masse d'un matériau en fonction du temps et de la température.
- ❖ Pour cela, un appareil dispose d'une balance de grande précision. L'échantillon de quelques mg est placé dans un creuset sur la canne de mesure. La canne est placée dans un four dans lequel circule un gaz de balayage (azote, argon, air, oxygène, etc.).
- ❖ L'ATG permet d'observer les effets de décomposition thermique, d'évaporation, de réduction, de désorption, de sublimation, d'oxydation, d'absorption, etc. L'ATG permet de qualifier la stabilité thermique de composés. Elle permet également de déterminer les températures auxquelles ont lieu des réactions chimiques. Elle permet aussi de doser certains composés volatils dans un échantillon solide.



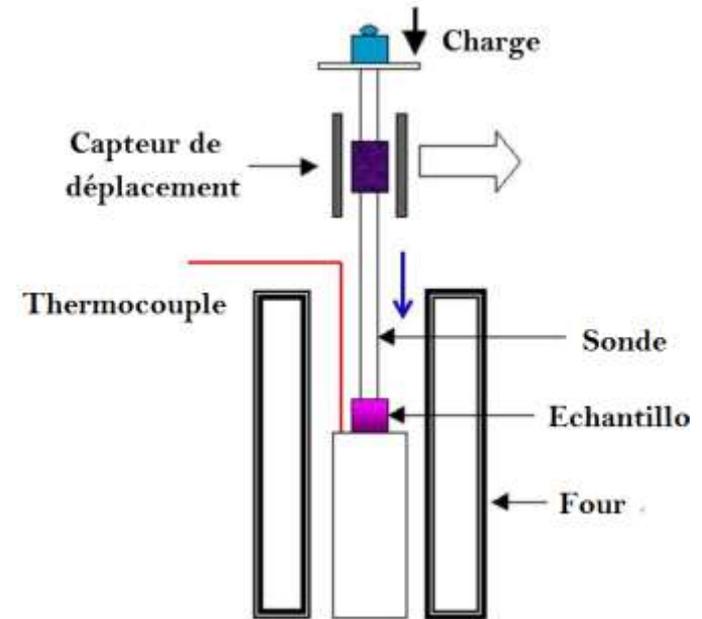
# Analyse thermo-différentielle

- ❖ L'analyse thermique différentielle (ATD), est une technique d'analyse thermique qui consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié.
- ❖ **Principe**
- ❖ On impose le même profil de température (le plus souvent linéaire) à l'échantillon et à la référence.
- ❖ On mesure à l'aide d'un couple différentielle relié aux bornes d'un enregistreur, la différence de température entre l'échantillon et la référence.
- ❖ L'évolution d'une propriété physique judicieusement choisie, avec la température permet de:
  - A. Déterminer les points de transformations
  - B. Tracer les diagrammes de phases



# Analyse thermo-mécanique

- ❖ Analyse thermo-mécanique, en abrégé TMA, est une méthode d'analyse où les variations dimensionnelles des solides, des liquides ou des pâtes, sont mesurées en fonction de la température ou du temps sous une certaine résistance mécanique.
- ❖ **Applications**
- ❖ Mesure du coefficient de dilatation en dilatométrie ;
- ❖ Détection des transitions (transition vitreuse, ramolissement, fusion, décomposition, etc.) ;
- ❖ Tenue thermomécanique ;
- ❖ Gonflement ;
- ❖ Fluage (déformation en partie irréversible d'un matériau mesurée en fonction du temps sous charge appliquée constante) ;
- ❖ Contrôle de revêtements ;
- ❖ Température de frittage (de céramiques, par exemple) ;



# Dilatométrie

- ❖ La dilatométrie est l'étude des variations dimensionnelles d'un matériau solide en fonction de la température et du temps.
- ❖ Elle consiste à étudier les variations de la longueur d'une éprouvette en fonction de la température.
- ❖ **Applications**
- ❖ Les applications de cet appareil sont nombreuses : alliages métalliques, céramiques, verres, polymères, etc.
- ❖ Le dilatomètre permet de mesurer le coefficient de dilatation  $\alpha$  d'un matériau. Concrètement c'est la pente de la courbe dilatation en fonction de la température. On peut également mesurer la température de frittage d'une céramique, on observe dans ce cas un fort retrait à la température de frittage.

