

Chap.1. Rappels sur la Structure cristalline

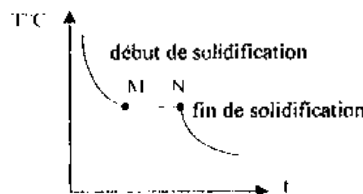
La cristallographie est une science qui étudie les cristaux i.e leur formation, croissance, forme extérieure, structure interne et propriétés physiques de la matière cristallisée. Le mot cristal à son origine grecque qui veut dire glace.

1- Corps cristallin et corps amorphe :

Les corps qui nous entourent apparaissent sous 3 états : un état solide, état liquide et état gazeux.

Etat solide : le solide possède un volume propre et à une forme propre il est indéformable ou peu déformable. Du point de vue atomique les molécules sont disposées de façon régulière suivant les 3 directions : état ordonné on parle de vrai solide ou **solide cristallin**.

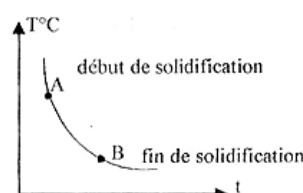
- Un corps cristallins présente une température de fusion nettement déterminée
- Un corps cristallins présente un palier en température qui marque le début et fin de solidification (cristallisation)



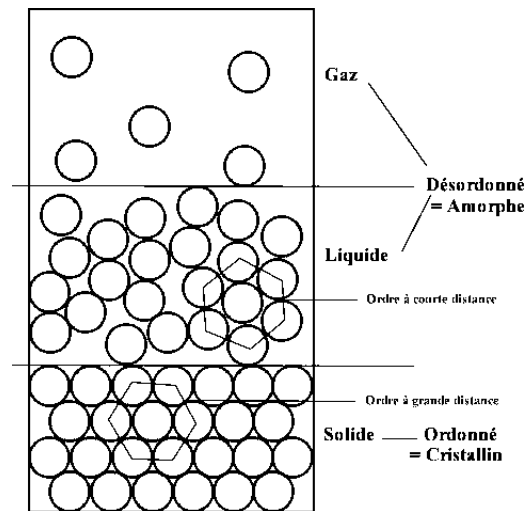
Etat liquides et état gazeux : le liquide prend la forme du récipient qui les contient et les gaz occupent le volume attribué. Du point de vue atomique les molécules sont disposées de façon aléatoire ou irrégulière

Solide amorphe (ou vitreux) : correspond à un assemblage d'atomes présentant une distribution chaotique des atomes ce qui donne une structure interne désordonnée (comme un liquide). L'état amorphe ne peut résulter que de processus complexes nécessitant un refroidissement extrêmement rapide. Ils sont assimilés à des liquides figés comme les verres ou certains polymères. L'absence de structure réticulaire caractérise le corps amorphe n'ont pas de forme géométrique naturelle, Les corps amorphes sont caractérisés par :

- L'absence d'une température de fusion nettement déterminée.
- le refroidissement des corps amorphes se traduit par une courbe décroissante et continue
- L'isotropie (mêmes propriétés dans les différentes directions) surtout les propriétés physiques.



Remarque : Ces deux états cristallin et amorphe peuvent s'obtenir à partir d'une même espèce chimique (exemple : pour un magma d'une même espèce l'état de cristallisation est lié à la vitesse de refroidissement).



Un cristal : est défini comme étant un corps solide qui a une structure réticulaire et se composant d'atomes (ions) répartis suivant une succession déterminée qui se produit périodiquement dans les trois dimensions. On distingue deux cristaux :

Le cristal parfait : cristal théorique, avec une répétition périodique tridimensionnelle.(modèle mathématique)

Le cristal réel : cristal à structure est polycristalline constituée de plusieurs monocristaux parfaits liés entre eux de façon irrégulière et qui comporte de nombreux défauts.

Les corps cristallins sont caractérisés par les propriétés suivantes :

- Ils sont caractérisés par une certaine anisotropie (les propriétés physiques ne sont pas les mêmes dans les différentes directions), l'anisotropie peut être constatée à l'échelle macro et microscopique.

Un matériau cristallin peut présenter soit :

- Un monocristal (cristal unique) par exemple le cristal de quartz, quartz, pierres précieuses ou diamant, de calat etc.
- Un polycristal ou une agglomération de petits cristaux ces monocristaux n'apparaît plus au niveau macroscopique Comme les métaux et les alliages métalliques de même que les céramiques.

Les cristaux sont caractérisés par des faces planes, des arêtes rectilignes et des sommets tels : $F + S = A + 2$

F : faces, S : sommets, A : arêtes.

Dans le cas des métaux, les cristaux de l'agrégat sont appelés **grains** et les frontières entre ces cristaux **joints de grains**.

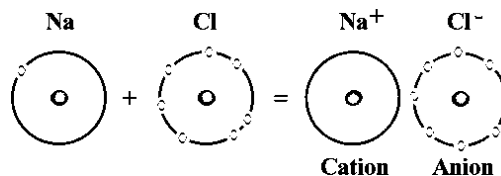
Structure cristalline : c'est l'arrangement des atomes dans un cristal.

La disposition des atomes ou des groupes d'atomes dans un solide cristallin, ou une structure cristalline, dépend de plusieurs facteurs, en particulier du type de liaison entre les atomes et du nombre de premiers voisins (nombre d'atomes en contact avec un atome pris comme origine), ou nombre de coordinence, que chaque atome peut accepter. En fonction du degré d'interaction entre les atomes, un des trois états peut se former : gaz, liquide ou solide.

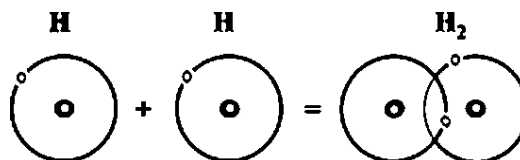
2- Arrangement structural dans les solides cristallins :

Certains gaz (Ne, Ar, Kr, Xe) ont tous, sur leur couche périphérique, 8e- et sont chimiquement inertes. Donc si la molécule possède <8e- : Les atomes réagissent pour obtenir ces 8 e- pour acquérir la configuration électronique du gaz rare le plus voisin. Les atomes réagissent soit par :

- **perte ou gain d'électrons : liaison ionique**, (Chlorure de sodium : NaCl). La liaison ionique est basée sur le transfert effectif d'un à plus d'un électron de la couche périphérique du **métal fort** (donneur) sur la couche périphérique du **non-métal fort** (accepteur). la combinaison ionique est une combinaison constituée d'un cation (cf. glossaire) et d'un anion



- **mise en commun d'électrons : liaison covalente**, (Carbone C2 ou H2). Elle est basée sur un échange bilatéral d'un à plus d'un électron célibataire entre les deux non-métaux concernés, ayant la même électronégativité, chacun d'eux étant à la fois donneur et à la fois accepteur d'électron. La liaison réalise un compromis entre les forces d'attraction noyaux-électrons et les forces de répulsion entre noyaux

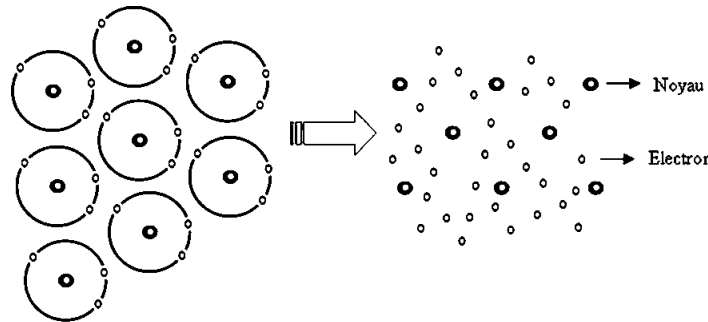


- **cas intermédiaires (covalent + ionique)** sont des liaisons extrêmes, Le modèle de liaison le plus répandu et notamment en chimie organique est intermédiaire entre ces deux extrêmes : c'est la liaison covalente polaire ou

polarisée ou hétéropolaire. Elle est partiellement covalente et partiellement ionique.

Liaison métallique : La liaison métallique concerne des atomes possédant un faible nombre d'électrons sur la couche externe, le cas des métaux (Fer). Ces électrons sont faiblement liés au noyau et ils peuvent facilement en être arrachés. Les atomes sont alors transformés en ions positifs. Les électrons arrachés aux atomes sont mis en commun entre tous ces atomes. Ils constituent un « nuage » ou « gaz » électronique qui assure la cohésion de l'ensemble

Tous ces atomes ont perdu au moins un électron. Comme le cristal est neutre (ils restent dans le cristal, ils ne peuvent pas en sortir sinon le cristal devient positif et attire les e^-). La liaison métallique est donc un ensemble d'ions $+$. Chaque charge $+$ est entourée par une charge $-$. La liaison est très intense, plusieurs eV (environ 5 eV).



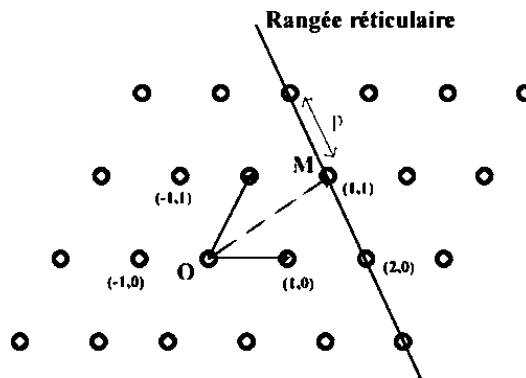
Liaisons de Van der Waals ou liaison *moléculaires* (eau) : Ce sont des interactions de faibles intensités entre atomes ou molécules. Ce sont des liaisons électriques mais ce sont des liens physiques entre molécules. Elles sont faibles mais suffisantes pour créer un état liquide.

3- Le réseau cristallin :

3-1- Le cristal parfait :

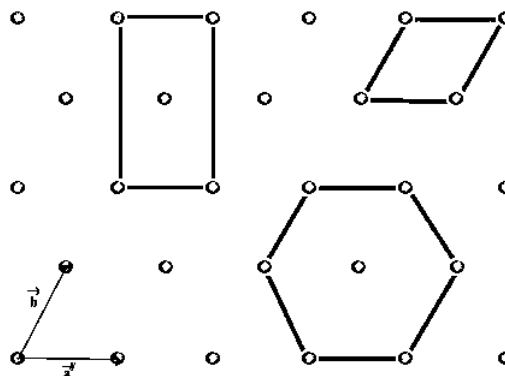
Le cristal idéal ou parfait (le cristal réel diffère mais peu) est constitué d'une répartition régulière des atomes, des ions ou des molécules suivant les trois dimensions de l'espace et l'arrangement régulier des atomes s'étend pratiquement à l'infini.

Un cristal peut être décrit à l'aide d'une entité mathématique, **le réseau**, et d'un contenu matériel, **le motif**. « L'assemblage » constitue le cristal.



- Le réseau est défini par l'ensemble des points M, ceux-ci formant les nœuds du réseau, occupés ou non par des atomes. La localisation des nœuds est déterminée par un système vectoriel.
- Une rangée réticulaire est définie par une droite passant par minimum deux nœuds.
- p est appelé paramètre de la rangée réticulaire et correspond à la distance entre deux nœuds de la rangée réticulaire.

Mailles élémentaires : est tout polyèdre ayant pour sommets des nœuds du réseau, et tel que l'empilement de polyèdres tous identiques au premier puisse remplir tout l'espace sans vide ni recouvrements de matière



Pour compter le nombre de nœuds « contenus » dans une maille élémentaire, il faut tenir compte du fait que les sommets du polyèdre appartiennent simultanément à un nombre p de mailles adjacentes; chacun d'eux comptera donc pour $1/p$ nœud.

Une maille élémentaire contient toujours un nombre entier N de nœuds.

Le motif : Le motif d'un cristal (métallique) est donc les atomes contenus dans une maille élémentaire le cristal résultant de la répétition tridimensionnelle de ce motif suivant les translations du réseau associé.

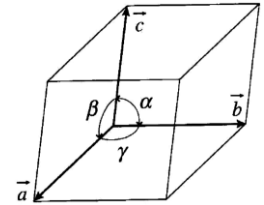
Le motif se situe en des points équivalents de l'espace appelés **NŒUDS**.

L'ensemble des nœuds constitue le **RESEAU** dont l'unité de pavage est une structure parallélépipédique nommé **MAILLE**.

$$\text{CRISTAL} = \text{RESEAU} + \text{MOTIF}$$

La Maille : unité de base parallélépipédique à partir de laquelle on peut engendrer tout le cristal uniquement par des translations. Elle est définie par une origine et 3 vecteurs de base (a, b, c) ou 6 scalaires ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$).

$$a = \|\vec{a}\|, b = \|\vec{b}\|, c = \|\vec{c}\|, \alpha = (\vec{b}, \vec{c}), \beta = (\vec{a}, \vec{c}), \gamma = (\vec{a}, \vec{b})$$



La translation de cette maille permet d'obtenir la figure périodique du réseau et les nœuds se déduisent les uns des autres par translation de vecteur :

$$\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \quad (m, n, p) \in \text{Entiers relatifs.}$$

Suivant la répartition des nœuds dans la maille, il existe 4 modes de réseau : primitif (P), centré (ou Intérieur I), faces centrées (F), bases centrées (S). On dénombre alors 14 réseaux dits de Bravais (système cristallin + mode de réseau).

3-2- Structures compactes : Empilements des sphères

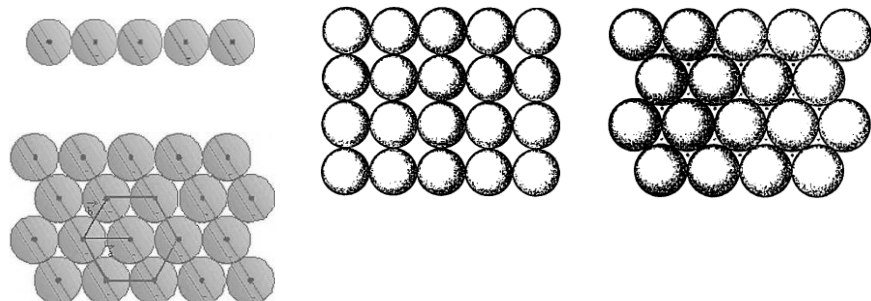
Empilement de sphères identiques de façon à ce que le volume inoccupé (situé entre les sphères) soit le plus faible possible. Certains atomes ne s'empilent pas correctement et cela introduit des défauts.

Les structures CFC et HC peuvent être présentées d'une autre manière en considérant des empilements de sphères identiques et indéformables, figurant les atomes. Comment disposer ces sphères de façon à obtenir le maximum de compacité (le moins de vide), c'est-à-dire à minimiser le volume de vide entre les sphères ?

Empilement 1D



Empilement à 2D

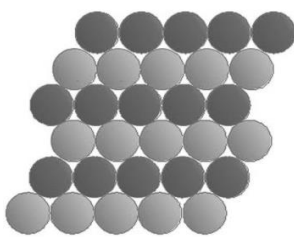


- Les sphères dans un premier plan (A) de manière à ce que la place perdue soit la plus faible possible. En posant les sphères sur les cavités définies par trois sphères du plan A.

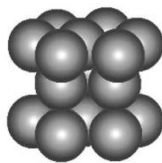
- On obtient le deuxième plan (B). Du fait de la dimension des sphères, seule une cavité sur deux sera occupée.
- Pour placer le troisième plan (C), on pose les sphères sur les cavités laissées par les sphères du plan B.

On est alors conduit à deux types d'empilement différents :

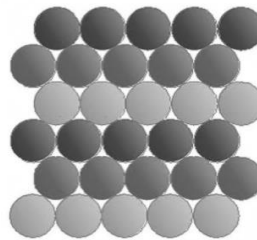
- {ABA} : le plan C est identique au plan A. On obtient une structure dite hexagonale compacte notée **h.c.**
- {ABC} : le plan C est différent du plan A (ce n'est que le quatrième plan qui sera identique au plan A). On obtient une structure dite cubique à faces centrées notée **c.f.c.**



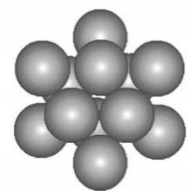
(a)



(b)



(a)



(b)

Empilement ABAB de sphères et structure cristalline correspondante (structure hexagonale compacte HC)

Empilement ABCABC de sphères et structure cristalline correspondante (structure cubique à faces centrées CFC).

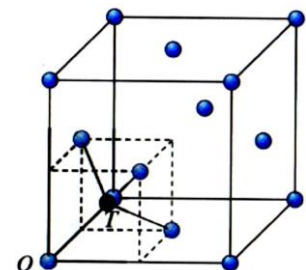
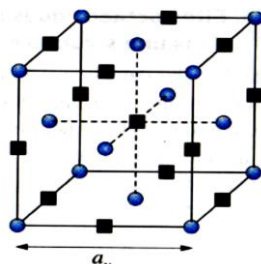
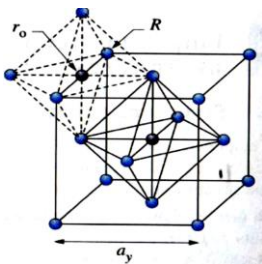
Sites interstitiels du c.f.c:

Dans les structures compactes étudiées, il reste de l'espace inoccupé entre les sphères qui constitue les sites interstitiels. On trouve :

- Des cavités situées au centre d'un tétraèdre régulier défini par 4 sphères en contact : on parle de **sites tétraédriques**.
- Des cavités situées au centre d'un octaèdre régulier défini par 6 sphères en contact : on parle de **sites octaédriques**.

Dans la structure c.f.c :

- Les sites octaédriques se localisent au centre du cube et au milieu des arêtes.



- Le site tétraédrique coïncide avec les centres des huit cubes d'arête $a/2$ que contient le cube d'arête a .

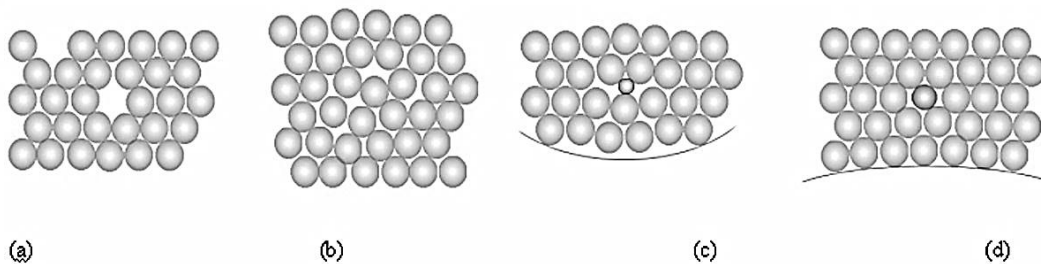
4- Cristal réel :

Un cristal comporte des défauts (défauts de réseau) qui sont peu nombreux mais ont une importance considérable puisqu'ils déterminent un grand nombre de propriétés importantes des solides cristallins, telles que les propriétés plastiques.

Il existe quatre sortes de défauts cristallins :

- défauts ponctuels
- défauts linéaires
- défauts plans
- défauts à trois dimensions.

4-1. Défauts ponctuels : entraîne un défaut autour d'un point, mais les voisins sont également perturbés. Introduire un atome, c'est introduire une force. Ces défauts ponctuels entraînent donc des défauts autour d'un point

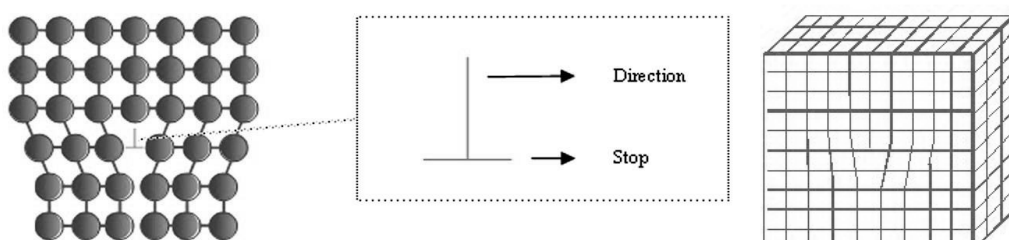


(a) lacune, (b) autointersticiel (atome en excès entre les sites), (c) hétérointersticiel, (d) atome de remplacement (Atome étranger de substitution : solution solide de substitution).

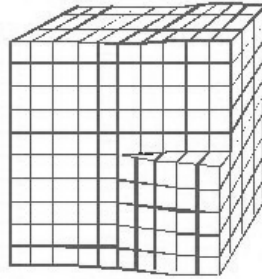
4-2. Défauts linéaires : sont appelés dislocations.

Il y a deux types : la dislocation coin et la dislocation vis.

Dislocation coin (ex : coin de bucheron) : Une dislocation coin correspond à la présence d'un demi-plan atomique inséré dans le réseau cristallin qui se termine par une ligne de dislocation (ligne de dislocation perpendiculaire à la feuille, signalée par un T). Comme une rangée supplémentaire s'enfonçant dans le cristal.



Dislocation vis : elle transforme l'ensemble des plans atomiques qui lui sont perpendiculaires en une rampe hélicoïdale (lorsqu'on parcourt le circuit autour d'une dislocation, on se retrouve une marche « plus haut » ou « plus bas »). C'est le résultat d'un mouvement de cisaillement.

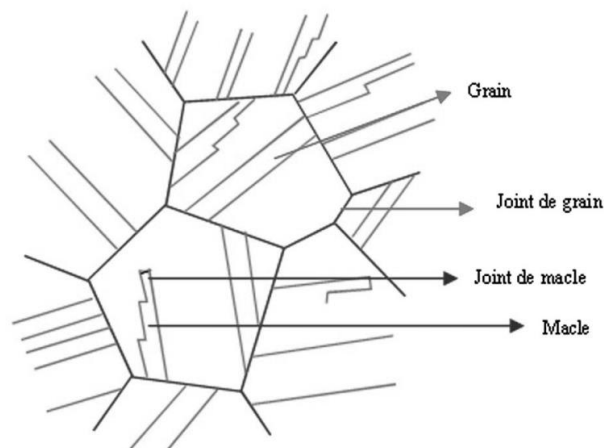


Importance des dislocations : Sous l'effet des contraintes, les dislocations se déplacent si c'est permanent ça provoque la déformation plastique des matériaux. Les dislocations jouent donc un rôle primordial dans les propriétés mécaniques des matériaux. Le déplacement s'arrête lorsqu'il arrive au « bord » du cristal c-à-d au joint de grains. Le joint de grains est donc un piège à dislocation.

4-3. Défauts plans : Appelles défauts à deux dimensions elles comprennent les joints de grains, (les joints de) macles, les sous-joints et les parois d'antiphase.

Les joints de grains : est la surface qui sépare deux cristaux d'orientations différentes dans un agrégat polycristallin. Elle joue le rôle de barrière au mouvement des dislocations et peut en émettre dans certaines conditions. Les joints de grains interviennent dans les problèmes de déformation plastique et dans les mécanismes de durcissement.

Les macles : sont des défauts dans l'ordre d'empilement des couches denses d'atomes. Une macle est une partie d'un grain symétrique du reste du grain (ou cristal mère) par rapport à un plan cristallographique. Le joint de macle sépare deux parties du grain d'orientation symétriques



Au cours de la solidification d'un métal liquide ou de la recristallisation d'un solide, l'ordre des plans peut s'inverser : par-dessus une couche A, par exemple, il y aura une couche C au lieu d'une couche B, ce qui produit une faute d'empilement. L'empilement global des couches devient alors CABACBAC ... Le plan A est le plan de maclage, et la partie maclée du cristal (CBAC ...) est l'image miroir de la partie non maclée, le plan de maclage faisant office de plan miroir.

Les défauts d'empilement ont des incidences sur les propriétés mécaniques.

4-4. Défauts à trois dimensions : survient quand une partie du cristal est remplacée par un volume d'un composé différent ; la différence est de nature chimique et peut ou non être accompagnée de différences cristallographiques. La partie étrangère du cristal est soit un précipité, soit une inclusion.

Les précipités sont de petites particules de seconde phase qui se sont formées entre le métal de base et un élément d'alliage.

Les inclusions sont des « impuretés » dans le métal, qui proviennent de son élaboration à l'état liquide ; ce sont le plus souvent des oxydes, des sulfures ou des silicates.

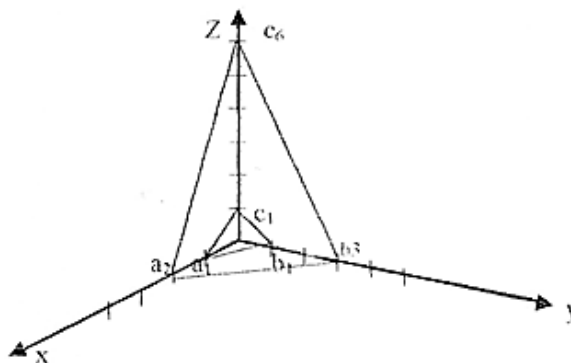
La taille des précipités et la distance entre eux ont une très grande influence sur les propriétés mécaniques.

5- plans ou faces cristallographiques :

On peut déterminer la position dans l'espace de chaque face cristallographique au moyen de trois nombres entiers. Pour cela, on prend comme axes de coordonnées trois arêtes de la maille élémentaire et comme unité de longueur les modules de trois vecteurs de base de la maille Z ,

- En 1838 Weiss proposa à déterminer dans l'espace, l'orientation de chaque face cristalline d'un trièdre de référence à l'aide de trois caractéristiques numériques p , d , et r .

Exemple :



Ainsi les faces du prisme dans le système d'axes de coordonnées ox, oy, oz par a_1, b_1, c_1 , et a_2, b_3, c_6 , on obtient :

Oa_1, Ob_1, Oc_1 où le rapport $p : q : r = 1$.

a_2, b_3, c_6 où le rapport $p : q : r = 2 : 3 : 6$

les indices de Weiss des deux faces sont : $(1,1,1)$ pour la première face et $(2,3,6)$, pour la deuxième face.

- Miller a remplacé les caractéristiques numériques de Weiss p, q, r par leur inverse $1/p, 1/q, 1/r$, on obtient 3 fractions inférieures à l'unité et dont les rapports réciproques sont exprimés par trois nombres entiers premiers entre eux appelés indices de Miller et notés (hkl) .

Exemple :

$h = 1/p, k = 1/q$ et $l = 1/r$ donc (111) pour le premier plan et $(1/2 \ 1/3 \ 1/6)$ pour le deuxième.

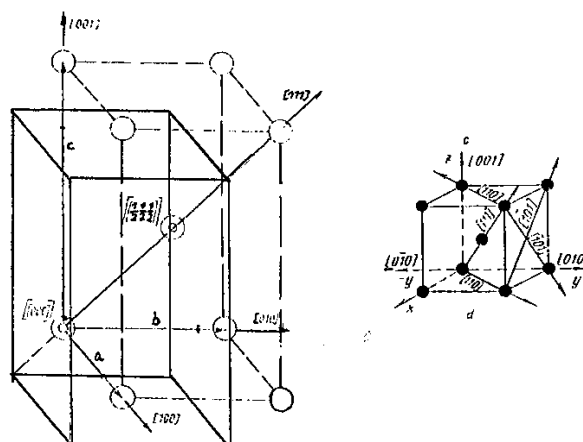
Remarque :

- Les indices de faces ou de plans sont toujours mis entre parenthèses sans séparation.
- Un indice négatif par exemple $(-h)$ est désigné par $(\bar{h})$.
- Un plan parallèle à un axe le coupe à l'infini, son indice de Miller (valeur réciproque) correspond à cet axe est $1/\infty = 0$.
- Une famille de plans (hkl) est désignée par une accolade $\{hkl\}$.

6- Indices de directions

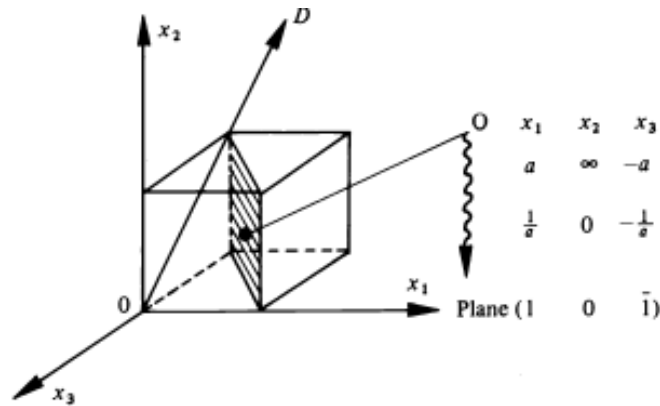
On entend par direction cristallographique, la ligne droite qui joint au minimum $2n$ nœuds. Pour déterminer les indices de direction dans un système d'axes de coordonnées :

- on choisit la ligne parallèle à la direction et qui passe par l'origine.
- on détermine les coordonnées du nœud le plus proche, les nombres ainsi déterminés sont appelés indices cristallographiques de direction et sont notés $[uvw]$.
- Les droites de direction sont toujours perpendiculaires aux plans qui ont leurs mêmes indices.



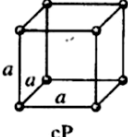
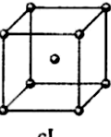
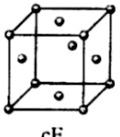
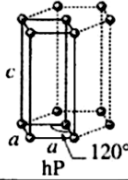
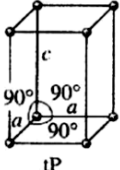
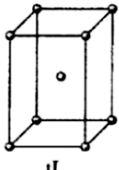
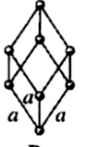
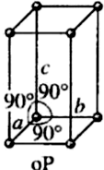
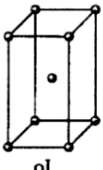
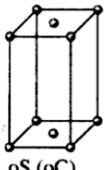
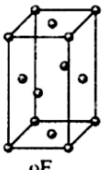
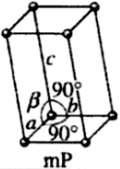
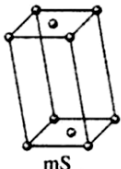
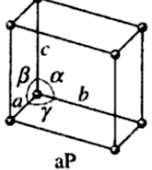
Une direction cristallographique est caractérisée par une ligne droite émanant de l'origine du système de référence et en passant par la position de un atome. Il est désigné par les coordonnées de cet atome exprimées en termes des distances interatomiques.

Exemple : la direction OD est exprimée par $\langle 01\bar{1} \rangle$.



7- Phénomène d'Allotropie : Lorsqu'un corps pur peut exister à l'état solide sous plusieurs variétés cristallines

Exemples : On retrouve ce phénomène pour tous types de cristaux : métalliques (Fe_α , Fe_γ), ioniques (diverses variétés de ZnS), covalents (carbone graphite et diamant) et moléculaires (nombreuses variétés de glace suivant les conditions de température et de pression). Ces divers cristaux sont décrits de la même façon :

système cristallin	primitif (P)	centré (I)	bases centrées (S)	faces centrées (F)
cubique : $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	 cP	 cI		 cF
hexagonal : $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2$ $\gamma = \pi/3$	 hP			
quadratique ou tétragonal : $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	 tP	 tI		
rhomboédrique : $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$	 R			
orthorhombique : $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	 oP	 oI	 oS (oC)	 oF
monoclinique : a, b, c quelconques $\alpha = \gamma = \pi/2$ $\beta \neq \pi/2$	 mP		 mS	
triclinique ou anorthique : a, b, c et α, β, γ quelconques.	 aP			