

1 Introduction

- ☆ Un cristal est par définition un solide produisant une figure discrète de diffraction des rayons X (englobe les quasi-cristaux) ce qui exclue les verres.
- ☆ Il existe quatre catégories de cristaux : métalliques (100-800 kJ/mol), ioniques (200-800 kJ/mol), covalents (200-800 kJ/mol) et moléculaires (5-30 kJ/mol). Les cristaux ioniques, covalents et moléculaires sont fragiles et de dureté variable et faiblement conducteurs (à l'exception du graphite). Les cristaux métalliques sont tenaces (résistance traction opposé de fragile), malléables (déformation sans rupture), ductiles (laminage) et conducteurs.
- ☆ Un cristal parfait est la répétition infinie d'une maille (parallélépipède en 3D) associée à un motif. La maille est l'unité de pavage d'un réseau. Un réseau est un ensemble périodique de points appelés nœuds qui se déduisent les uns des autres par translation. Une maille ayant les propriétés de symétries du réseau est appelée maille conventionnelle (maille primitive dans le cas d'un seul nœud présent dans la maille).
- ☆ Dans le modèle du cristal parfait, les atomes (ou les ions) sont modélisés comme des sphères dures^a

^a. Ce modèle permet de rendre compte d'une distance minimale et d'une interaction négligeable au delà de cette distance entre atomes ou ions. Ce modèle ne rend pas compte de la force d'interaction entre atomes ou ions : les sphères sont tangentes dans le cas d'atomes ou dans le cas d'ions de signe de charge opposés, sans savoir l'énergie qu'il faut pour pouvoir les séparer.

Limites du modèle du cristal parfait : Les cristaux réels ne sont pas infinis, les effets de bords peuvent avoir une influence sur ses propriétés. Les défauts suivants ne sont pas non plus pris en compte :

Défaut ponctuel		Défaut linéaire
Lacune	Atome interstitiel	Dislocation
Défaut surfacique		Défaut volumique
Défaut d'orientation	Joint de grain	Macle

Définition 1 - coordinence, population, compacité, tangence

- ☆ La coordinence d'un atome (ou d'un ion) au sein d'un réseau cristallin est le nombre de plus proches voisins que possède cet atome (ou cet ion).
- ☆ La population est le nombre de motifs dans la maille.
- ☆ La compacité est le rapport entre le volume occupé par les atomes (ou les ions) du cristal, modélisés comme des sphères dures, et le volume du cristal.
- ☆ Lorsque les atomes (ou les ions) sont modélisés dans les cristaux comme des sphères dures, un contact entre celles-ci est appelé une tangence entre atomes (ou ions).
- ☆ Les paramètres de maille sont les longueurs et angles caractérisant la maille. Pour une maille cubique, il n'y a qu'un seul paramètre de maille caractérisant la maille (longueur = hauteur = profondeur et angles fixés à 90°).

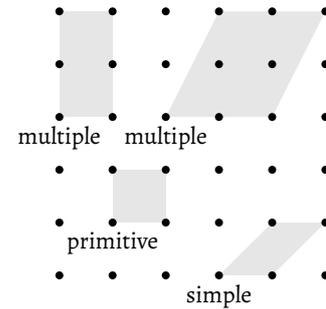


FIG. 24.1 – Nœuds (points) réseau (ensemble infini des nœuds) et mailles (unité de pavage du réseau).

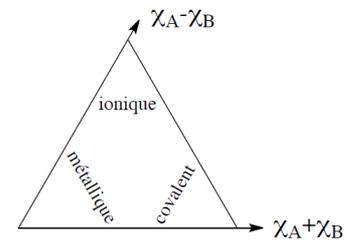
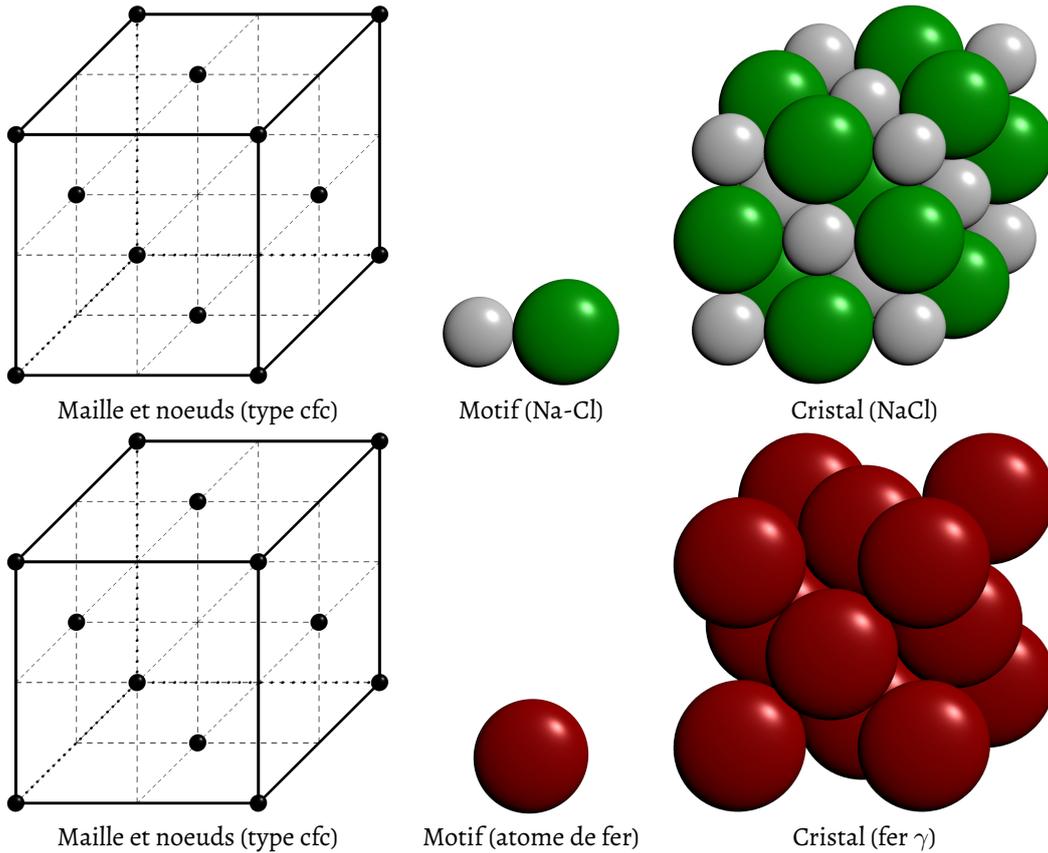
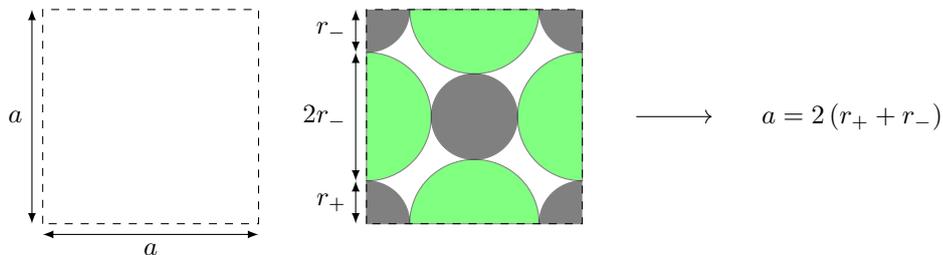


FIG. 24.2 – Triangle de Ketelaar. Le type de liaison entre deux éléments chimiques A et B se déduit par la différence et la somme de leurs électronégativités.



Dans l'exemple ci-dessus, la maille de type cubique face centrée est commune à deux cristaux différents : seul le motif change. Le type de motif a un impact sur la tangence entre atomes.

- Pour NaCl, cristal ionique, les espèces sont quasiment à l'état d'ions, il n'y aura aucun contact entre ions de même signe. La tangence se fait entre Na et Cl, par exemple le long des arêtes de la maille. En notant r_+ le rayon de l'ion sodium et r_- le rayon de l'ion chlorure, le paramètre de maille noté a vaut alors $2(r_+ + r_-)$.

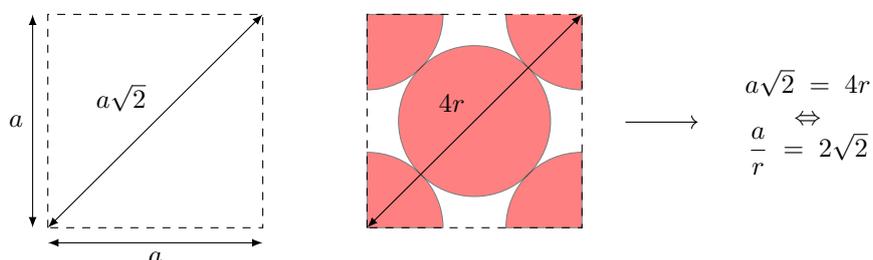


La coordonnée de 6 pour chaque ion se déduit de la figure : chaque élément Na et Cl a 6 voisins.

La population de la maille : comme il y a 4 noeuds¹ dans une maille conventionnelle de cfc, il y a donc 4 éléments Cl et 4 éléments Na.

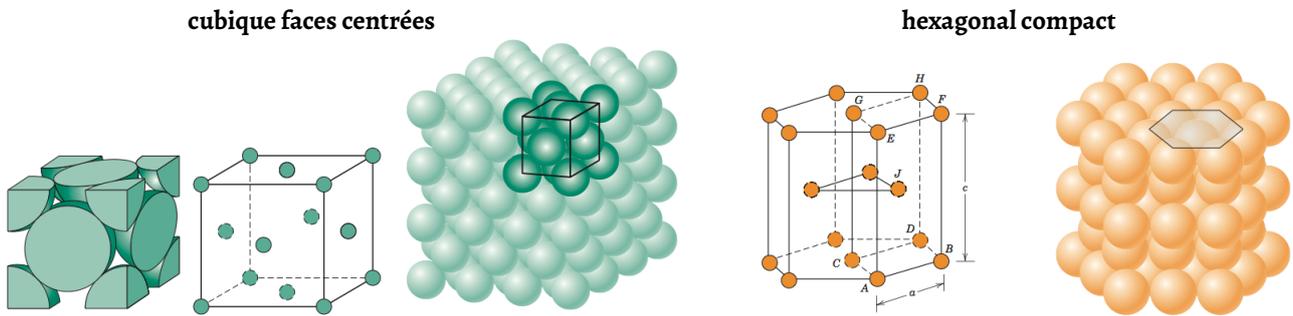
La compacité C vérifie par définition : $C = \frac{4\pi}{3} \frac{(r_-^3 + r_+^3)}{a^3}$ soit $C = \frac{2\pi}{3} \frac{(1 + x^3)}{(1 + x)^3}$ avec $x = \frac{r_-}{r_+}$ le paramètre cristallin.

- Pour la variété allotropique γ du fer (forme stable du fer entre 912°C et environ 1400°C), le motif est l'atome modélisé comme sphère dure. Le tangence entre atomes se fait suivant la diagonale d'une face ayant une longueur de $a\sqrt{2}$ avec a le paramètre de maille. En notant r rayon de la sphère r , le paramètre de maille vérifie : $a\sqrt{2} = 4r$.



2 Assemblages compacts

2.1 Maille conventionnelle



Propriété 1 - Structures compactes : cristaux métalliques

- ☆ Deux assemblages : cubique faces centrées (A,B,C) ou hexagonal compact (AB)
- ☆ Coordinnence = 12
- ☆ Nombre de nœuds par maille = 4 (cfc) ou 6 (hc)
- ☆ Compacité = $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0,74$

2.2 Sites interstitiels

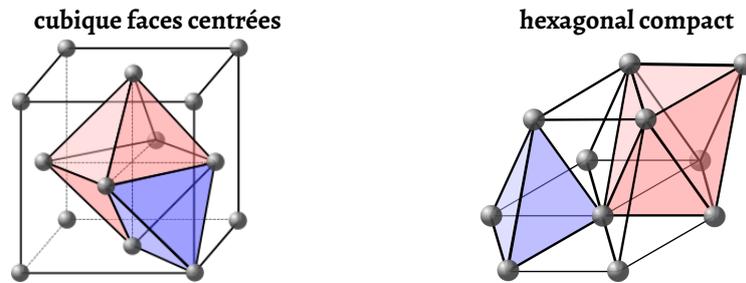


FIG. 24.3 – Sites octaédriques en rouge et octaédriques en bleu

Propriété 2 - Maille cfc

Pour une maille cfc :

- ☆ Nombre de sites octaédriques : 4 (1 au centre + 12 sur chaque arête)
- ☆ Nombre de sites tétraédriques : 8

2.3 Cristaux métalliques compacts

Exemples :

- ☆ hexagonal compact : Mg, Ca, Ti, Co, Be
- ☆ cubique faces centrées : Al, Ni, Cu, Ag, Au, Fe (forme γ)

Exercice 24.1

Le paramètre de maille de l'austénite (forme γ du Fer) est de 359 pm. Dans cette configuration, un atome de fer est présent sur chaque noeud d'une maille conventionnelle cfc. En faisant l'hypothèse des sphères dures, déterminer l'expression et la valeur :

1. Du rayon de la sphère dure modélisant l'atome de fer.
2. Du rayon maximale d'une sphère dure dans un site octaédrique.
3. Du rayon maximale d'une sphère dure dans un site tétraédrique.