

Cours de chimie générale

Thème 4

Etat solide

Module: 1441 Chimie & Matériaux

Support de cours de Pr. Oksana Banakh

Mise à jour 2025

Contenu du thème 4

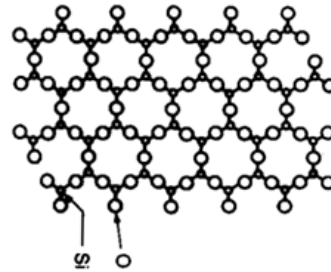
<i>I. Les solides cristallins et amorphes</i>	3
1. Matériaux monocristallins	3
2. Matériaux polycristallins	4
3. Matériaux amorphes	5
<i>II. Réseaux cristallins</i>	5
4. Réseau cristallin	5
5. Sept types de mailles cristallines	6
6. 14 types de réseaux cristallins (réseaux Bravais)	6
7. Trois réseaux les plus courants.....	7
8. Empilement des atomes.....	8
9. Caractéristiques de la maille cubique primitive (cP)	8
10. Caractéristiques de maille cubique centrée (cl).....	9
11. Caractéristiques de maille cubique faces centrées	10
12. Caractéristiques de maille hexagonale compacte (hc).	11
<i>III. Sites interstitiels</i>	16
13. Sites interstitiels tétraédriques	16
14. Sites interstitiels octaédriques	16
15. Exemple d'application : Traitement thermochimique de durcissement	16
<i>IV. Plans cristallins</i>	17
16. Indices de Miller (hkl).....	17
17. Exemple d'application des plans cristallins	19
<i>V. Défauts cristallins</i>	21
18. Défauts ponctuels : lacunes, interstitiels et atomes en substitution	21
19. Exemples de défauts ponctuels.....	22
20. Défauts linéaires : dislocations	23
21. Les dislocations et la déformation plastique.....	24
22. Défauts bidimensionnels : joints de grains.....	25
23. Défauts bidimensionnels : joints interphases	26
24. Défauts bidimensionnels : défauts d'empilement.....	26
25. Défauts à trois dimensions : précipités et inclusions	27
26. Résumé des défauts	29
<i>VI. Quatre types de solides cristallins</i>	30
27. Solides ioniques	30
28. Solides covalents.....	32
29. Propriétés des solides covalents	34
30. Propriétés des solides métalliques	34
31. Différents types d'alliages	35
32. Solides moléculaires	36
33. Propriétés des solides moléculaires.....	36
34. Résumé des 4 types de solides.....	37
Réponses aux exercices.....	37
Questions d'auto-contrôle (travail autonome).....	42

I. Les solides cristallins et amorphes

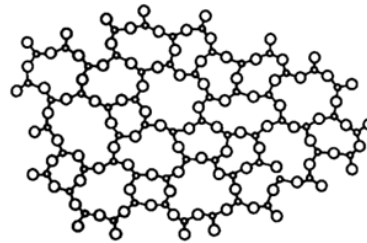
Les **solides** peuvent être cristallins ou amorphes.

Un solide cristallin a une structure ordonnée, répétitive en 3D; ses atomes ou ions occupent des positions bien déterminées (exemples: métaux, alliages, minéraux, céramiques).

SiO₂ (quartz)



SiO₂ (verre)



Un solide amorphe n'a pas une telle structure.
Sa structure est désordonnée (exemples : verres, plastiques).

1. Matériaux monocristallins



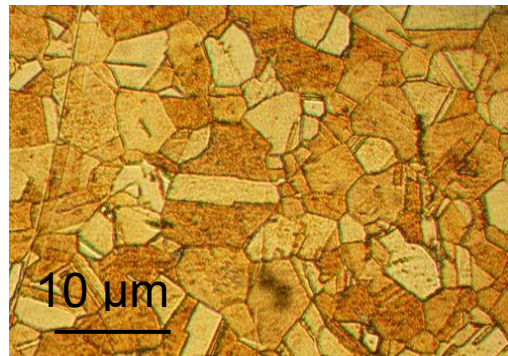
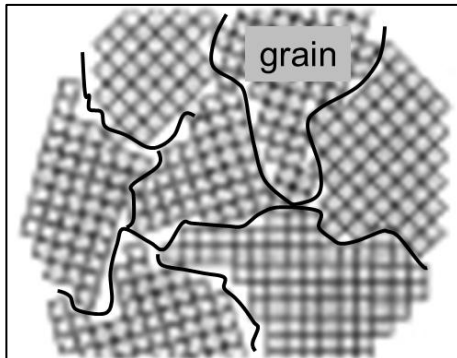
Dans un **matériau monocristallin** l'arrangement des atomes est régulier dans toutes les directions et à grande échelle (sur une distance de quelques mm, cm ou m).

Ces matériaux peuvent être naturels (minéraux) ou synthétiques

Exemples & utilisation industrielle :

- **Quartz (SiO₂)**: dans les montres électroniques pour ses propriétés piézoélectriques
- **Saphir, corindon (Al₂O₃)**: pierres semi-précieuses; dans les meules de polissages; glaces de montres
- **Zircone (ZrO₂)**: pierres semi-précieuses
- **Silicium (Si)**: horlogerie (spiraux), composants micro-électroniques, cellules photovoltaïques
- **Diamant (C)**: outils de coupe; scies; pierres précieuses

2. Matériaux polycristallins



Dans un **matériau polycristallin** l'arrangement d'atomes est régulier seulement à petite échelle, à l'intérieur d'un grain (qui a une distance de quelques nm à quelques µm). Cet arrangement s'interrompt aux joins des grains (la frontière entre les grains).

On appelle aussi ces matériaux nano- ou microcristallins.

Les matériaux polycristallins sont uniquement synthétiques, obtenus par moulage ou frittage

Exemples & utilisation industrielle :

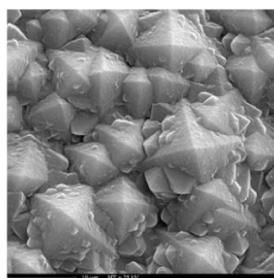
- **Carbure de silicium (SiC)**: abrasif (pâtes de polissage)
- **Alumine (Al₂O₃)**: composants en céramique, abrasif (sablage, tribofinition)
- **Zircone (ZrO₂)**: composants en céramique
- **Métal dur (WC)** : outils d'usinage

Exemple du carbone

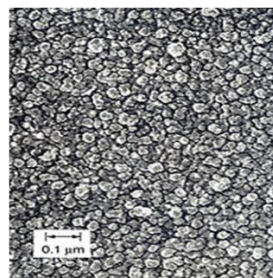
Le carbone existe comme matériau mono-, poly-, nanocristallin et amorphe.



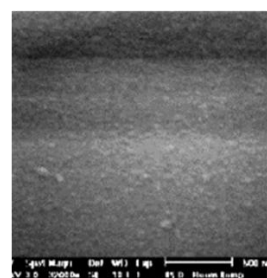
diamant monocristallin



diamant polycristallin



carbone nanocristallin



carbone amorphe

Images au microscope électronique (vue de surface)

Ces différentes formes du même matériau (le carbone), n'ont pas les mêmes propriétés !

- Le **diamant monocristallin** existe uniquement comme matériau massif.

- Le **diamant polycristallin** peut exister en forme de matériau massif et en couche mince
- Le **carbone nanocristallin** et le **carbone amorphe** existent uniquement en couches minces (quelques microns d'épaisseur)

3. Matériaux amorphes

La plupart des **solides amorphes** possèdent les liaisons **covalentes**, comme des **verres** (des matériaux à base de SiO_2) et la plupart des **polymères** (plastiques)

Bien que les matériaux métalliques sont en majorité cristallins, les ingénieurs en matériaux ont réussi de fabriquer les **métaux amorphes** (ou les **verres métalliques**). P.ex. Fe-Ni-P-B.



II. Réseaux cristallins

4. Réseau cristallin

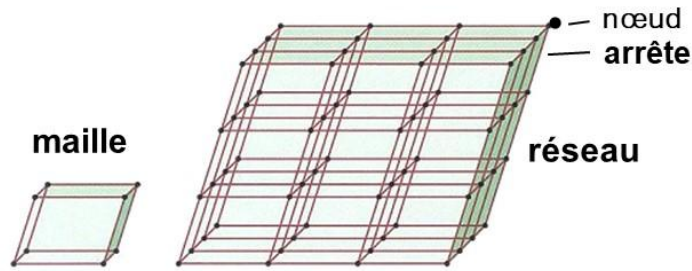
Un cristal (solide cristallin) forme un **réseau ordonné** tridimensionnel.

Le réseau cristallin est formé des **plans cristallins**.

La plus petite cellule du réseau cristallin qui se répète dans 3D s'appelle **une maille**.

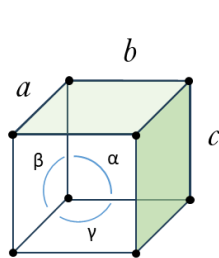
Elle est formée **d'arrêtes** et de **nœuds**.

Selon le type du solide cristallin, le **nœud** du réseau peut contenir **un atome**, **un ion** ou **une molécule**. On peut y trouver également une **lacune** (absence de l'atome) ou un **atome étranger** (impureté)

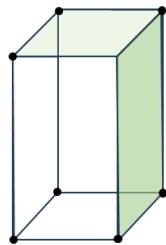


5. Sept types de mailles cristallines

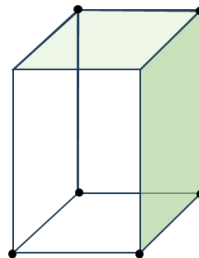
Les 7 structures cristallines sont définies par la longueur de leur arrêtes, **a, b, c**, et les angles entre ces arrêtes (**alpha, beta, gamma**).



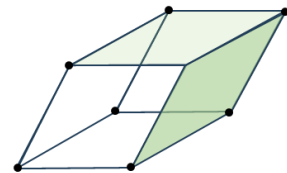
Cubique
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



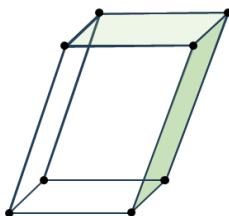
Quadratique
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



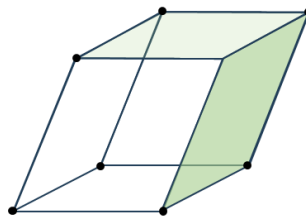
Orthorhombique
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



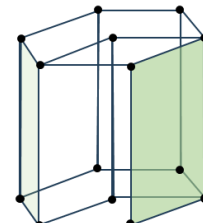
Rhomboédrique
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



Monoclinique
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$



Triclinique
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



Hexagonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

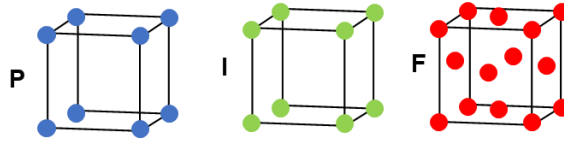
6. 14 types de réseaux cristallins (réseaux Bravais)

Les réseaux peuvent être de 4 sortes:

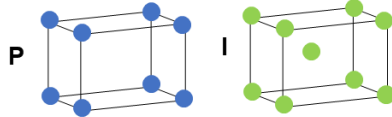
- **primitif (P)**
- **centré (I)**: un atome additionnel situé au centre de la maille
- **une face centrée (C)**: un atome additionnel situé au centre de chacune de deux faces opposées
- **toutes faces centrées (F)**: un atome additionnel situé au centre de toutes les six faces

De ces 7 mailles combinés avec 4 sortes (P, I, C, F) dérivent **14 types de réseaux cristallins (réseaux de Bravais)**

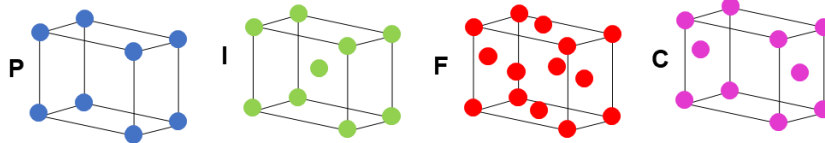
Cubique
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



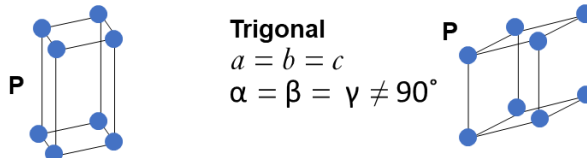
Quadratique
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



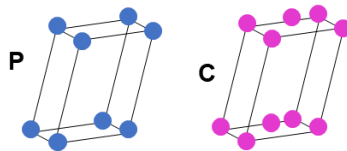
Orthorhombique
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



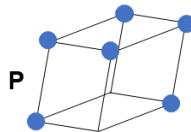
Hexagonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ$
 $\gamma = 120^\circ$



Monoclinique
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$
 $\beta \neq 90^\circ$

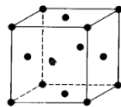
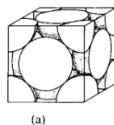
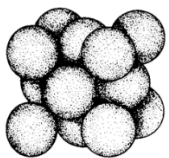


Triclinique
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

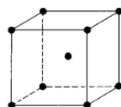
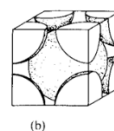
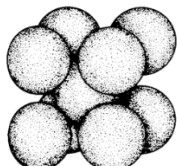


4 types de réseau
P Primitif
I Centré
F toutes faces centrée
+ 7 systèmes cristallins
= 14 réseaux de BRAVAIS

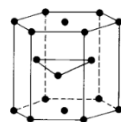
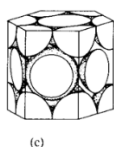
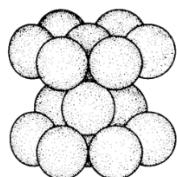
7. Trois réseaux les plus courants



Cubique face centré (CFC): **Cu, Ag, Au, Ni**

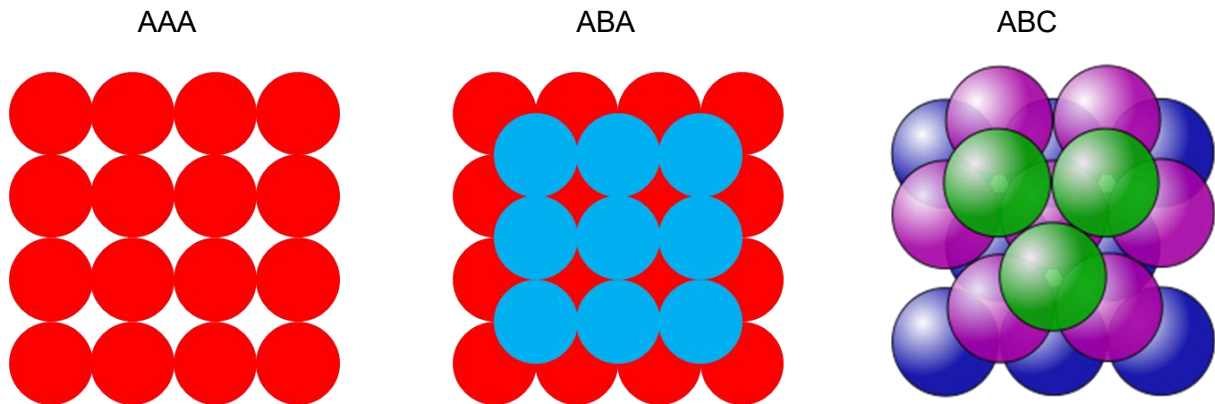


Cubique centré (CC): **α -Fe, Cr, V, W**



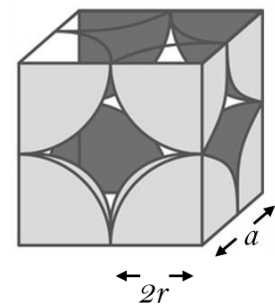
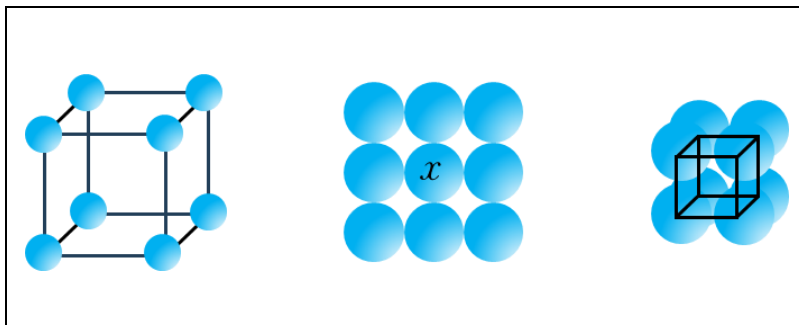
Hexagonal compact (HC): **Mg, Ca, Sr, Ti**

8. Empilement des atomes



9. Caractéristiques de la maille cubique primitive (cP)

Exemple : CsCl



Maille cubique simple
 $a = 2r$

La maille cP comporte 1 nœud (atome):

chaque des 8 atomes dans les coins compte pour 1/8:

$$8 * 1 / 8 = 1 \text{ nœud / maille}$$

Nombre de coordination (voisins immédiats) =

Facteur de compacité (rapport volume des atomes / volume de maille) = 0.52 (52%)

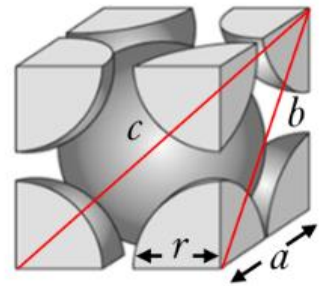
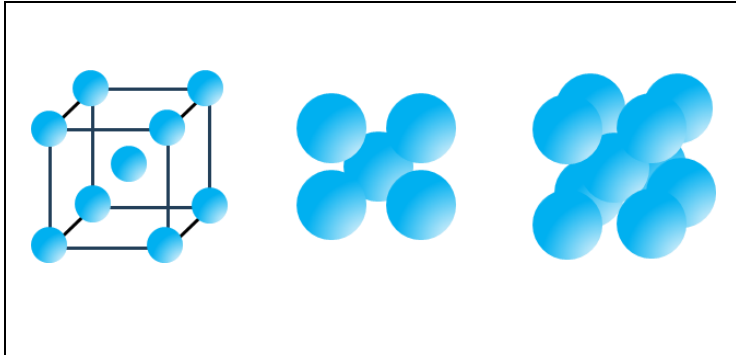
Paramètre de maille

Empilement des atomes :

10. Caractéristiques de maille cubique centrée (cc)

cc en français ou **bcc** = body-centred cubic (in English)

Exemples : α -Fe, Cr, Li, Na, K



Maille cubique centrée I

La maille cc comporte 2 nœuds :

chaque atome dans les coins compte pour 1/8
(chaque atome est partagé par 8 mailles
élémentaires différents) et l'atome central compte
pour 1 :

$$8 * 1 / 8 + 1 = 2 \text{ atomes / maille}$$

Nombre de coordination (voisins immédiats)=8

Facteur de compacité (rapport volume des
atomes / volume de maille)=**0.68 (68%)**

Paramètre de maille:

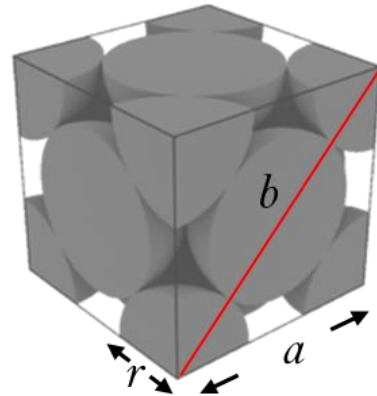
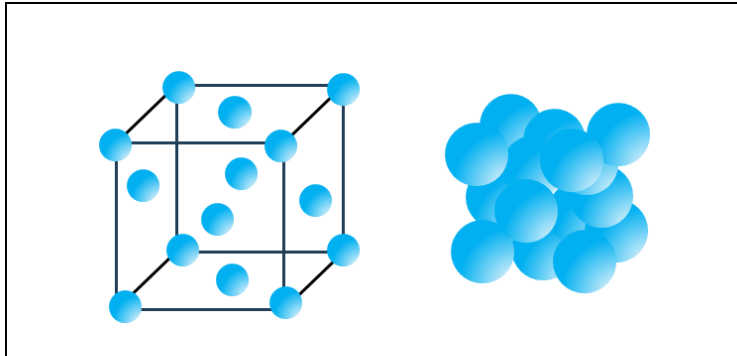
Empilement des atomes:

Exemple de calcul : Calculez le facteur de compacité de la maille cubique centrée (cc)

11. Caractéristiques de maille cubique faces centrées

cfc en français ou **fcc** = face-centred cubic (in English)

Exemples : NaCl, diamant, Si, Au, Cu, Fe (à 912°C)



La maille **cfc** possède **4 nœuds (atomes)**

$8 * 1 / 8 + 6 * 1 / 2 = 4$ atomes / maille:

- les 8 nœuds aux 8 sommets sont partagés chacun entre 8 autres mailles ;
- les 6 nœuds aux centres des 6 faces du cube sont partagés chacun entre 2 mailles.

Nombre de coordination (voisins immédiats) =

Facteur de compacité (rapport volume des atomes / volume de maille)=**0.74 (74%)**

Paramètre de maille:

Empilement des atomes:

12. Caractéristiques de maille hexagonale compacte (hc).

hcp= hexagonal close-packed (in English)

Exemples : Zn, Co, Al

La maille **hcp** possède **6 nœuds**

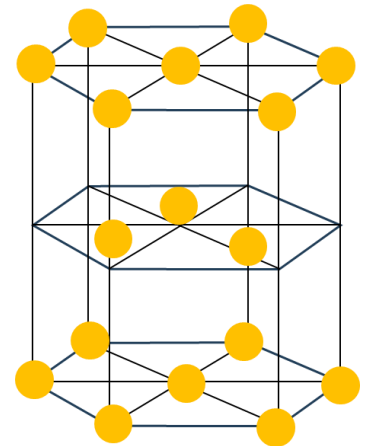
$12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$ nœuds/maille :

- les 12 nœuds aux 12 sommets sont partagés chacun entre 6 autres mailles ;
- les 2 nœuds au centre de 2 faces du hexagone sont partagés chacun entre 2 mailles
- les 3 nœuds au centre appartiennent à 1 maille

Nombre de coordination (voisins immédiats)=12

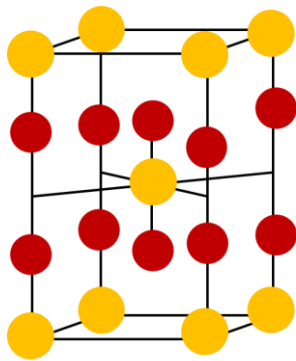
Facteur de compacité (rapport volume des atomes / volume de maille)=0.74 (74%)

Empilement des atomes:

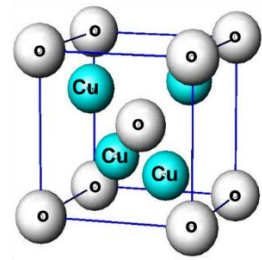
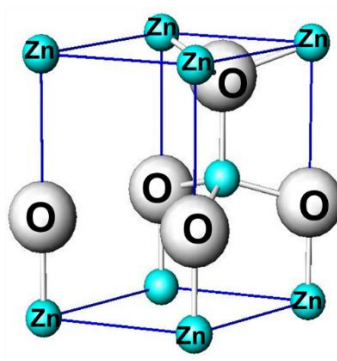


1. Exercice : Nombre d'atomes par maille

En comptant le nombre d'atome par maille, déterminez la formule des composés suivants :



 fluor
 xénon



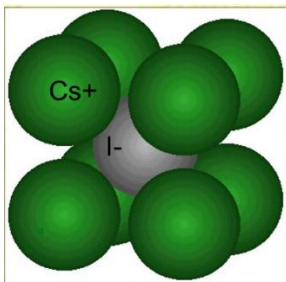
2. Exercice : Facteur de compacité

L'iodure de césium (CsI) cristallise dans le système cubique représenté ci-dessous :

Les rayons des cations et anions sont respectivement

$R_c = 0.167 \text{ nm}$ et $R_a = 0.219 \text{ nm}$

Calculer le facteur de compacité de cette structure.



3. Exercice : Calcul de la masse volumique

Le diamètre atomique d'un atome de nickel est de 0.2492 nm. Le nickel cristallise selon une structure CFC. Calculez la masse volumique du nickel sachant que la masse molaire du nickel vaut 58.71 g/mol.

4. Exercice : Calculs cristallographiques

Le cuivre, de masse volumique 8920 kg/m³, cristallise dans le système **cfc**.

- Démontrez le lien entre le a et r dans le système cfc.
- Calculez le paramètre de maille du cuivre (a , en nm) puis en déduire le rayon atomique du cuivre (r , en nm)
- L'argent cristallise dans le même type de réseau que le cuivre. Quelle est l'indice de coordination d'un atome d'argent dans ce réseau cristallin ?
- Considérez un plan cristallin passant par au moins 3 atomes d'argent situés aux centres des faces du cube. Dessinez ce plan et donnez les indices de Miller relatif à ce plan.
- On considère l'alliage cuivre-argent dont la structure est également cubique faces centrées. Les atomes d'argent remplacent les atomes de cuivre situés aux sommets de la maille élémentaire.

Déterminez la nouvelle valeur de l'arête de cette maille (a'). Rayon atomique de l'argent 144 pm.

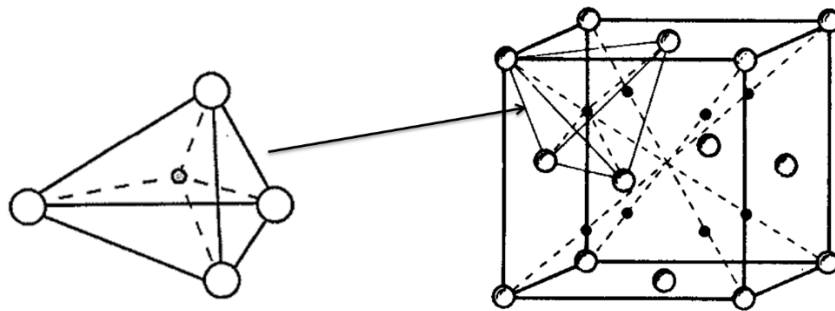
- Combien d'atomes d'argent et combien d'atomes de cuivre contient une maille élémentaire de cet alliage ? Basés sur cette information, calculez le pourcentage massique en argent de l'alliage et déterminez sa masse volumique.

III. Sites interstitiels

13. Sites interstitiels tétraédriques

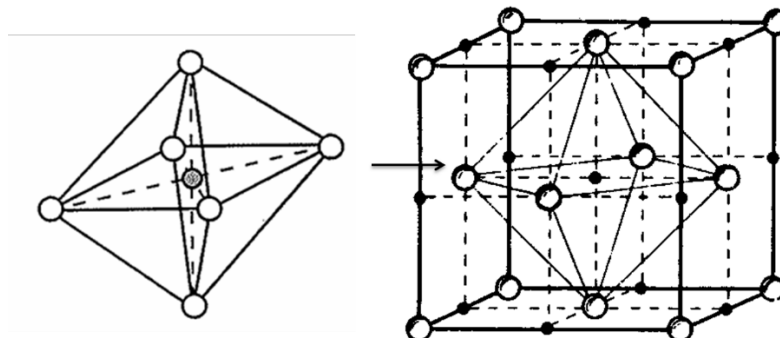
Dans les réseaux cristallins, les espaces vides situés entre les atomes constituent les **sites interstitiels** qui peuvent loger les atomes de petite taille (H, B, C, N)

Sites tétraédriques sont formés de 4 atomes (points noirs).
Dans une maille **CFC** il y a 8 sites tétraédriques



14. Sites interstitiels octaédriques

Sites octaédriques sont formés de 6 atomes (points noirs).
Dans une maille **CFC** il y a 4 sites octaédriques



Ces sites interstitiels existent aussi dans les mailles CC et HCP.

15. Exemple d'application : Traitement thermochimique de durcissement

But: effectuer un traitement thermochimique (carburation, nitruration) afin d'occasionner un durcissement superficiel (20-1000 μm en profondeur) des aciers et autres alliages.

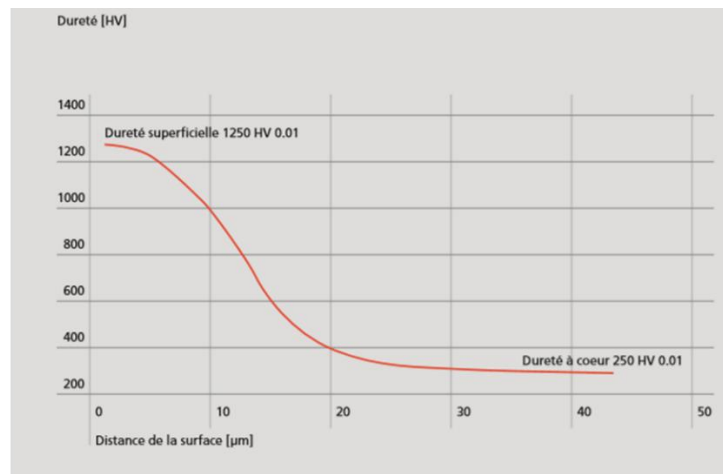
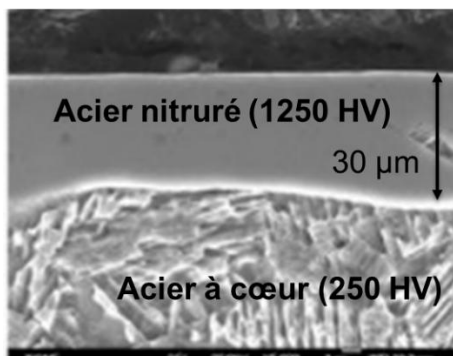
Application: le traitement de durcissement des pièces assujetties au frottement et à l'usure par abrasion (automobile, aéronautique, mécanique)



Comment ça marche ? On chauffe le matériau de base à haute T (500-1200°C) dans une atmosphère des gaz tels que CH_4 , C_2H_2 , NH_3 afin de diffuser des atomes de petite taille (C, N) **dans des sites interstitiels du cristal** du matériau de base.

Explication du phénomène :

Dans le cas de $\alpha\text{-Fe}$ (structure CC), les atomes interstitiels de petite taille comme C ou N entrent dans les sites octaédriques. La diffusion de ces atomes dans les sites interstitiels provoque un léger gonflement du cristal et, par conséquent, crée des **contraintes internes**. La création des contraintes internes résulte en une **augmentation de la dureté** du matériau à la surface. Le matériau à cœur reste tendre et ductile, tandis que sa surface devient dure.



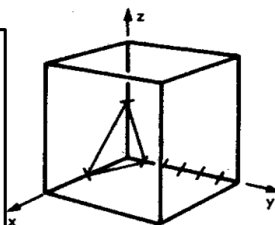
IV. Plans cristallins

16. Indices de Miller (hkl)

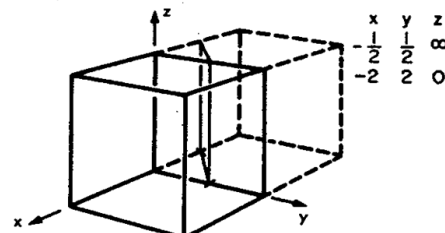
Dans un cristal, les rangées 2D d'atomes constituent les plans cristallins. Pour désigner les plans d'un cristal, on utilise les **indices de Miller (hkl)**

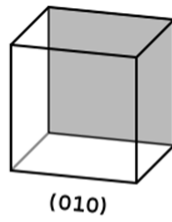
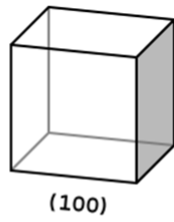
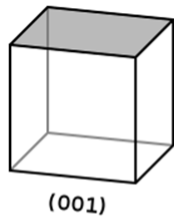
Pour trouver les indices de Miller:

- Prendre la mesure algébrique de l'intersection du plan avec l'axe x,y,z
- Prendre l'inverse de ces 3 nombres
- Les multiplier par un rationnel afin d'obtenir 3 nombres entiers

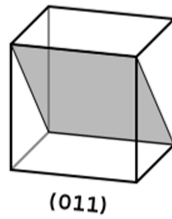
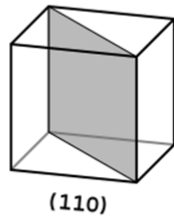
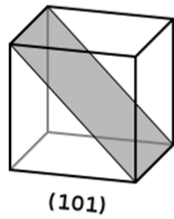


Abcisses des intersections	$\frac{x}{2}$	$\frac{y}{6}$	$\frac{z}{2}$
Leurs inverses	2	6	2
Les trois entiers les plus petits dans le même rapport	1	3	1
D'où l'indexation	(131)		

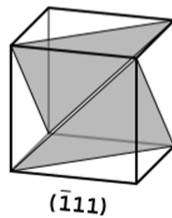
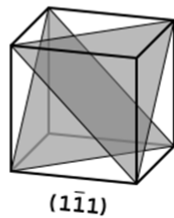
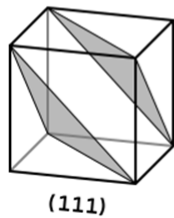




Nom générique $\{100\}$



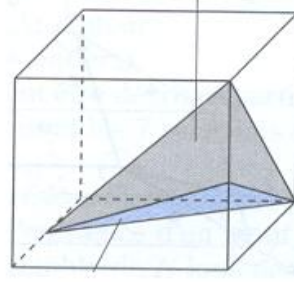
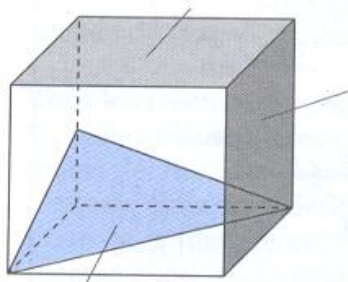
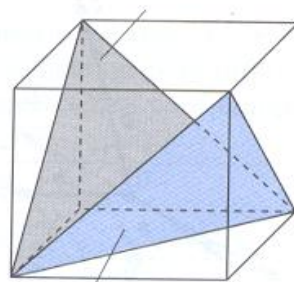
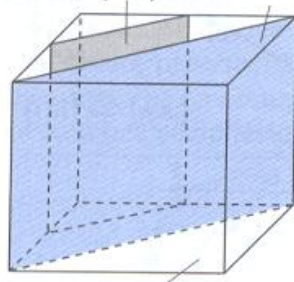
Nom générique $\{110\}$



Nom générique $\{111\}$

Les indices (100), (010), (001) sont de la même famille et portent un nom générique $\{100\}$.

5. Exercice : Donnez les indices de Miller des plans cristallins



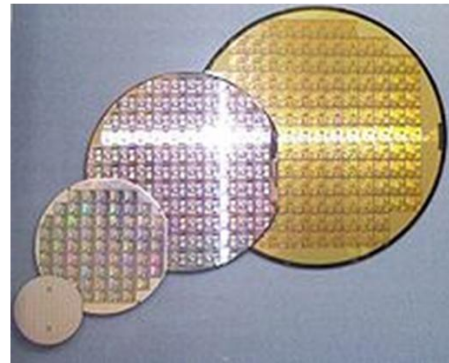
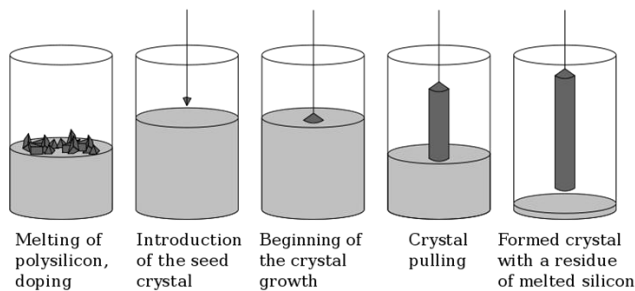
6. Exercice : Densité des plans cristallins

1. Donnez 2 raisons pour lesquelles la masse volumique d'or (structure cubique faces centré) est plus grande que la masse volumique de tantale (structure cubique centré).
2. Dans un cristal type cubique centré quel plan est plus dense, (110) ou (100)?
3. Dans un cristal type cubique faces centrée quel plan est plus dense, (111) ou (110) ?

17. Exemple d'application des plans cristallins

Le silicium (wafer), est le support pour la fabrication des microcircuits et les MEMS (micro-electro-mechanical systems).

Silicium wafer est fabriqué à partir d'un monocristal, orienté selon une direction cristalline donnée, coupé et poli. L'orientation du cristal est responsable de son anisotropie (dépendance des propriétés en fonction de la direction cristalline).



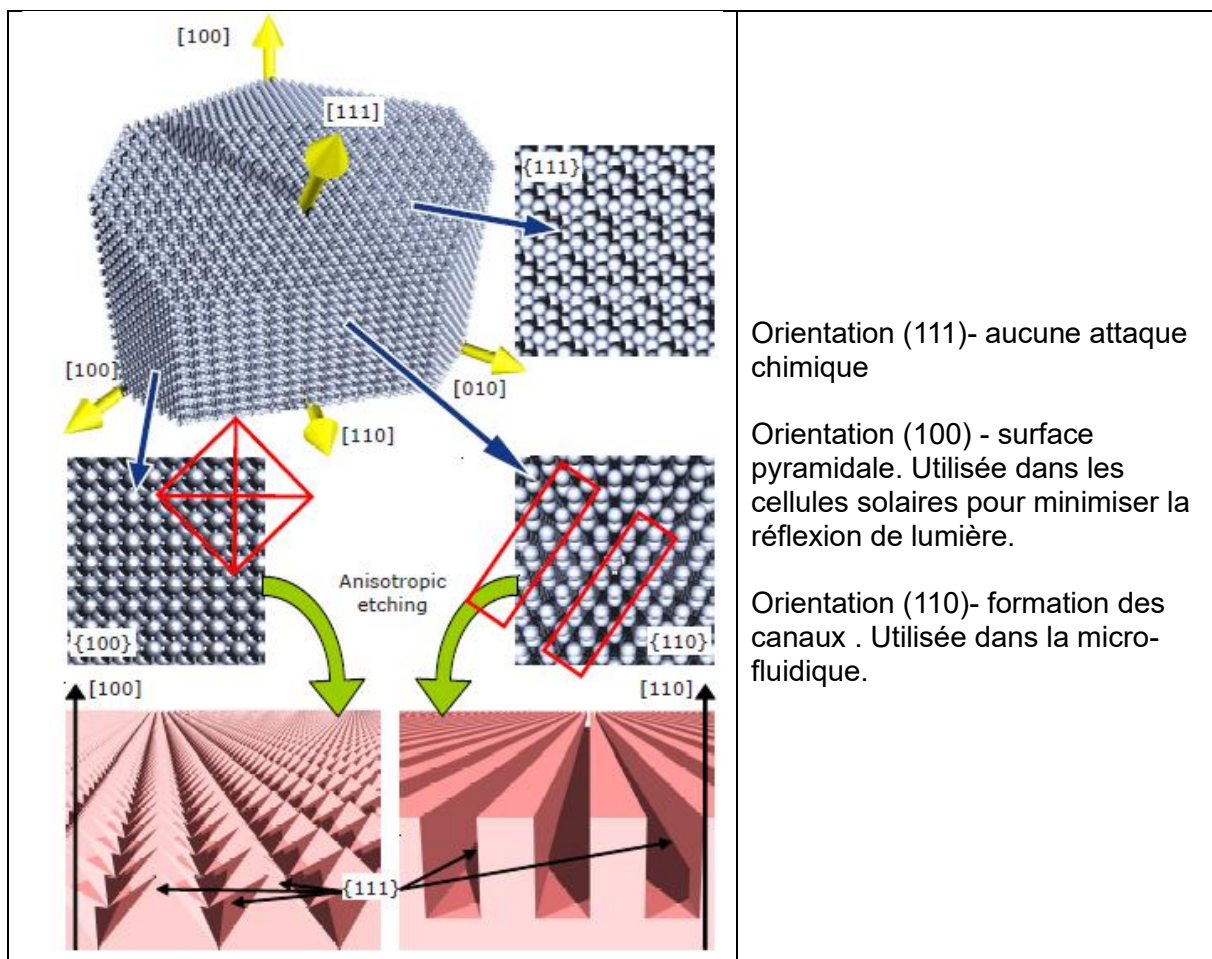
Après la fabrication des wafers en Si, on effectue l'attaque chimique.

L'attaque est **anisotrope**, cela veut dire qu'elle dépend de l'orientation du cristal selon un certain plan cristallin.

Le wafer orienté selon le plan (**111**) ne subit aucune attaque chimique.

Le wafer orienté selon le plan (**100**) après l'attaque chimique offre la possibilité de fabriquer les diffuseurs de lumière car la surface du wafer est en forme de pyramides (appliqué dans les écrans de liseuses, par exemple).

Le wafer orienté selon le plan (**110**) après l'attaque chimique offre la possibilité de fabriquer des canaux micrométriques (appliqué en microfluidique).



V. Défauts cristallins

Le **cristal réel** a un arrangement atomique qui s'écarte localement de la structure du **cristal idéal**, en raison de la présence de **défauts** dans la structure cristalline. Ceux-ci peuvent modifier de manière considérable les propriétés (mécaniques, optiques, électriques) des matériaux.

Les défauts de structure dans les cristaux sont de 4 types :

1. **Les défauts ponctuels** qui sont de l'ordre de grandeur du volume d'un atome (atome étranger, lacune)
2. **Les défauts linéaires ou dislocations**, qui sont des perturbations de la structure du cristal situées le long d'une ligne ou d'une rangée réticulaire.
3. **Les défauts bidimensionnels** (ou défauts plans) qui mettent en jeu des imperfections situées dans des plans séparant deux cristaux (grains).
4. **Les défauts tridimensionnels** (volumiques)

18. Défauts ponctuels : lacunes, interstitiels et atomes en substitution

Il existe 3 types de défauts ponctuels : **les lacunes**, **les atomes interstitiels** et **les atomes substitutionnels**.

Comme tous les défauts, les défauts ponctuels déforment le réseau et génèrent un **champ de contrainte** dans le cristal qui englobe un volume plus grand que celui du défaut même.

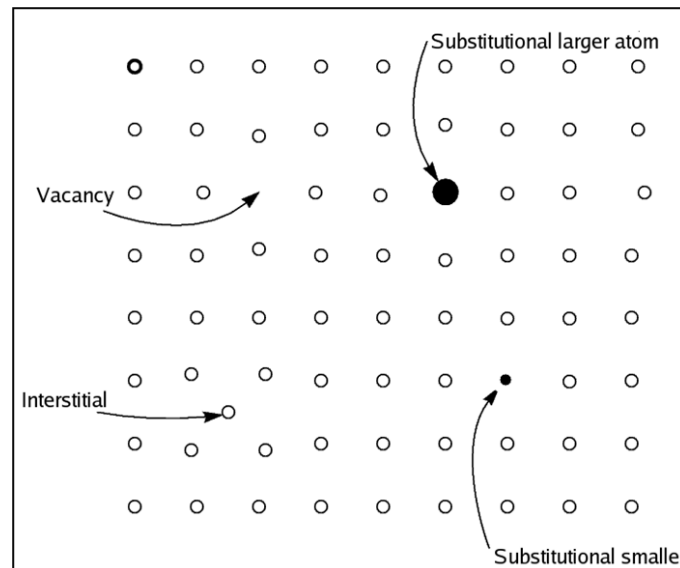
La lacune (*vacancy, in English*), c'est l'absence d'un atome en site normal

Les lacunes constituent un type de défaut ponctuel très important car elles facilitent le déplacement des atomes du cristal avec l'augmentation de la température. Ce phénomène, appelé la **diffusion**, contrôle dans une large mesure le comportement des matériaux à haute température (traitements thermiques).

La concentration de lacunes augmente exponentiellement avec l'augmentation de la température. On obtient également une concentration en lacunes plus élevée en irradiant le matériau avec des radiations ionisantes (rayons γ par exemple).

L'atome interstitiel (*interstitial, in English*) apparaît lorsqu'un atome étranger de petite taille s'insère dans les espaces vides du réseau cristallin. Lorsqu'un atome constitutif du cristal est placé en insertion, on a affaire à un auto-interstitiel

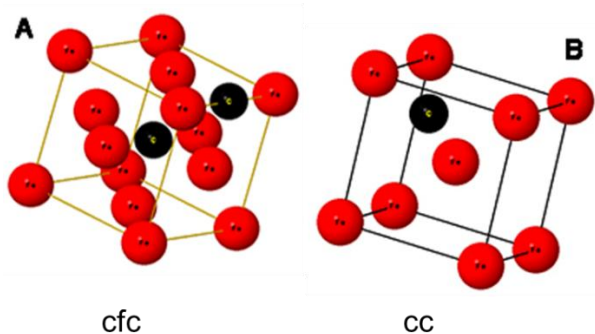
L'atome en substitution (*substitutional, in English*) apparaît lorsque la position régulière d'un atome constitutif du cristal est occupée par un atome étranger.



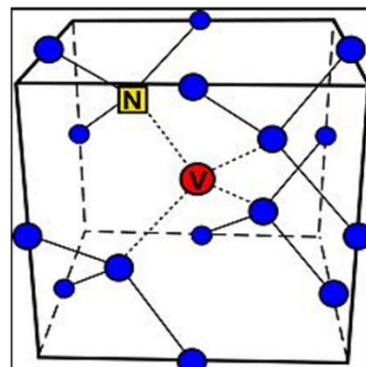
19. Exemples de défauts ponctuels

1. Dans le cas de la solution d'insertion du carbone dans le fer lors de la formation des aciers, la solubilité dépend fortement de la structure cristalline. Les différentes phases de l'acier ont les duretés différentes
2. Les défauts ponctuels influencent les propriétés mécaniques, optiques, électriques, magnétiques des matériaux. On peut citer les centres NV (combinaison d'un interstitiel d'azote, **N**, et d'une lacune, **V**) du diamant qui donnent naissance à la fluorescence.

Différentes phases de Fe-C

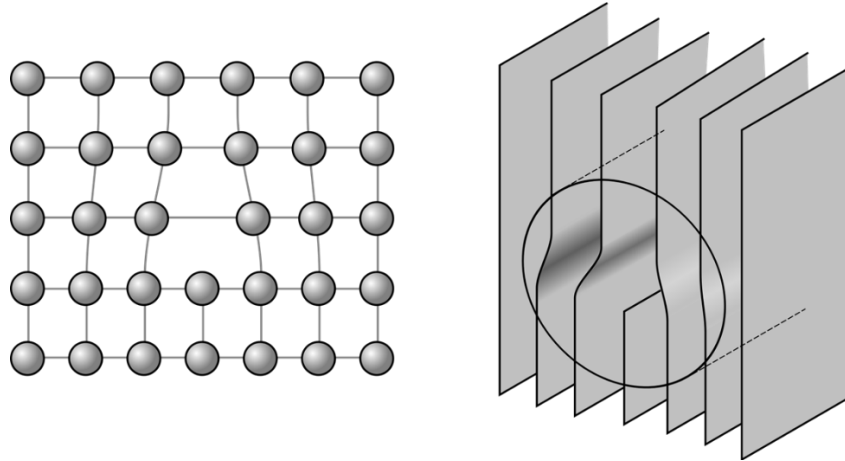


Une lacune et un interstitiel (N) dans le cristal de diamant



20. Défauts linéaires : dislocations

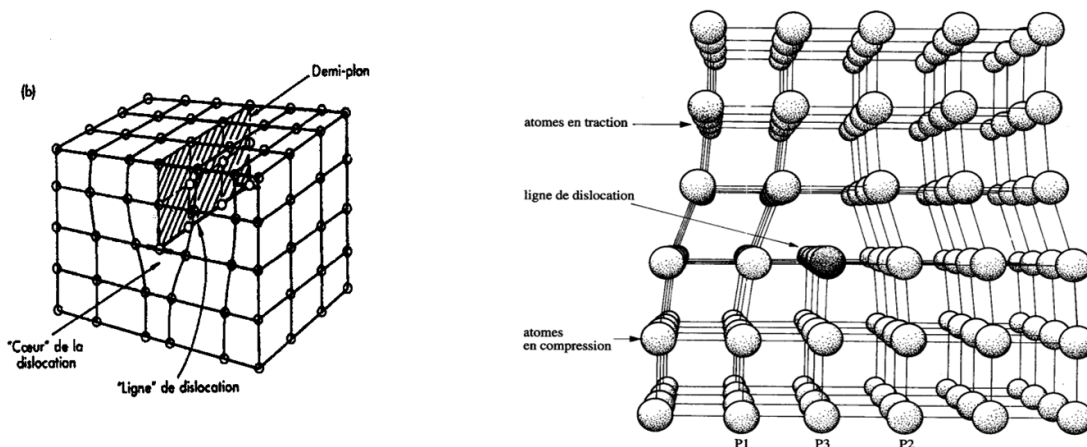
Les **dislocations** sont des perturbations de la structure du cristal situées le long d'une ligne ou d'une rangée réticulaire.



On crée une **dislocation coin** dans un bloc de matériau en insérant un plan supplémentaire (plan hachuré, fig.), qui est un demi-plan atomique, dont la bordure inférieure est la ligne **P3**, la ligne de dislocation. Une dislocation coin est formée par le bord d'un demi-plan atomique supplémentaire qui s'insère comme un coin dans le cristal ; le symbole $\perp$ est son abréviation courante.

Dans une dislocation coin, les régions situées près du plan supplémentaire sont en compression tandis que les régions situées de l'autre côté du plan de glissement sont en traction. Ce champ de contrainte augmente l'énergie du cristal.

Les dislocations se déplacent facilement. Lorsqu'elles se déplacent, le cristal se déforme. Les dislocations permettent la déformation plastique des matériaux.



Pour mieux comprendre les dislocations, regardez les vidéos suivantes sur internet :

[Bubble Raft: motion of dislocations, recovery & recrystallisation – YouTube](#)

[Experiments with the Bubble Model of Metal Structure 1952 - Sir Lawrence Bragg, W.M Lomer, J.F. Nye - Bing video](#)

[Dislocation glide - Bing video](#)

[Dislocations and Plastic Deformation - Bing video](#)

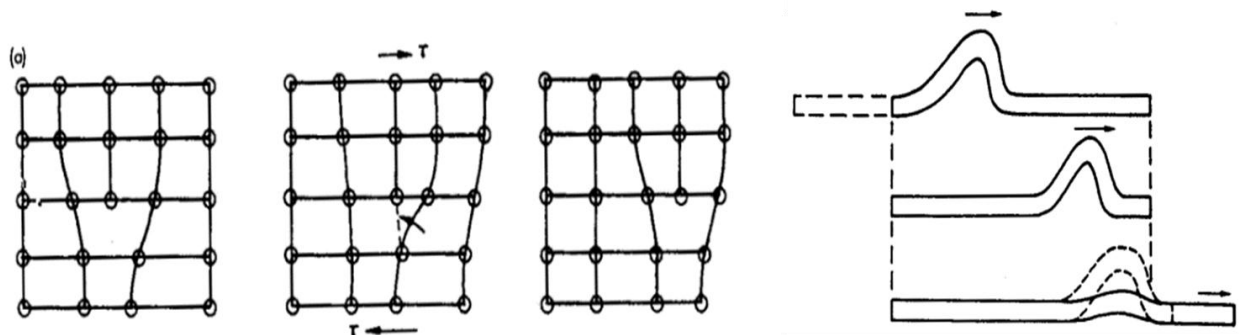
[Understanding Metals - YouTube](#)

21. Les dislocations et la déformation plastique

Le **déplacement des dislocations** produit la **déformation plastique**.

La figure à gauche montre le déplacement d'une dislocation coin dans un cristal. Les liaisons atomiques du cœur de la dislocation se brisent et se reforment pour permettre le mouvement de la dislocation.

Ce mouvement de dislocation est analogue à la façon dont on déplace un lourd tapis dans une grande pièce (à droite): simplement en déplaçant des plis le long du tapis - ce qui est bien plus facile que de déplacer tout le tapis d'un coup.

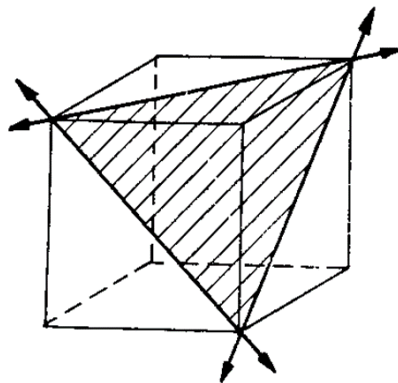


- Les dislocations glissent toujours sur des **plans cristallographiques simples**.

Exemple 1:

Dans les cristaux CFC, les dislocations glissent sur les plans $\{111\}$, et donc la déformation plastique des cristaux CFC se produit par cisaillement parallèlement aux plans $\{111\}$.

- Les directions de glissement sont les **directions denses** des réseaux cristallins, car elles correspondent aux distances interatomiques les plus courtes.

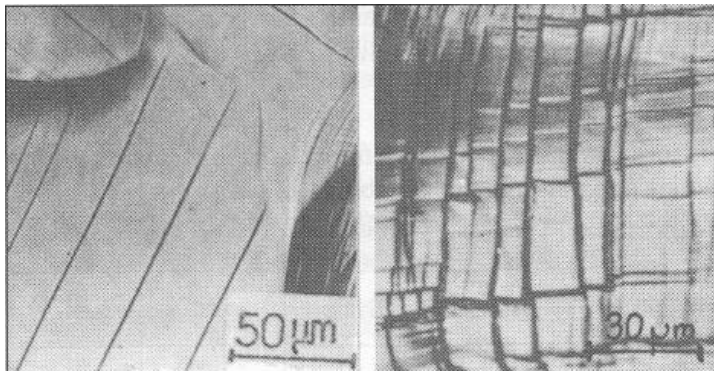


Exemple 2 :

Dans le cas d'un **monocristal (ou d'un grain)**, la déformation plastique par glissement va produire à la surface du métal des marches d'escalier visibles au microscope optique sous forme de lignes parallèles. Si plusieurs systèmes de glissement se déclenchent, il apparaît plusieurs familles de lignes parallèles.

Dans le cas du **polycristal**, chaque grain ayant une orientation cristalline différente aura un comportement différent pour la même sollicitation macroscopique. Pour maintenir la cohésion entre grains, on peut montrer qu'il faut au moins 5 systèmes de glissement indépendants. La

plupart des métaux ont ces 5 systèmes, avec pour exception le système hexagonal : pour cette raison, les métaux hexagonaux ont une ductilité très faible à température ambiante (ex. du Ti).

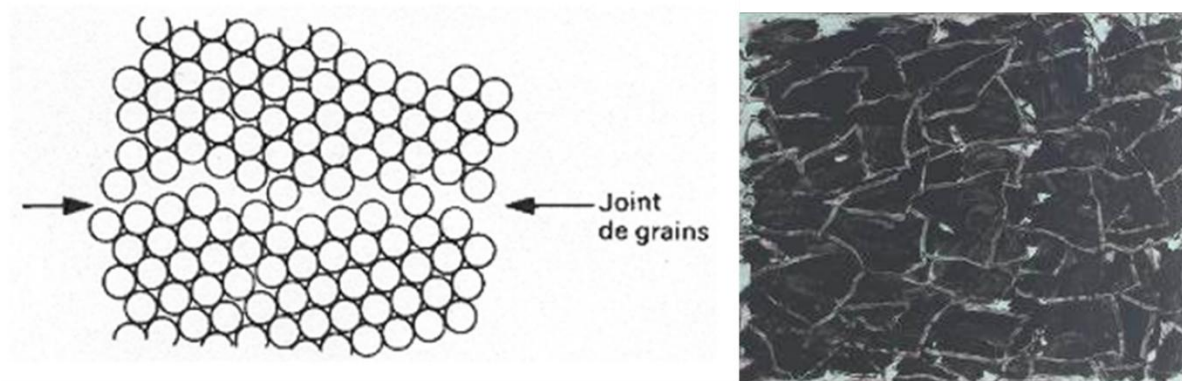


Visualisation par microscope optique du glissement simple (gauche) et multiple (droite)

22. Défauts bidimensionnels : joints de grains

Les matériaux polycristallins sont formés d'un grand nombre de cristaux (ou grains) répartis au hasard et juxtaposés.

La limite d'un grain est appelée le **joint de grains** ; elle représente une discontinuité dans l'empilement des atomes.

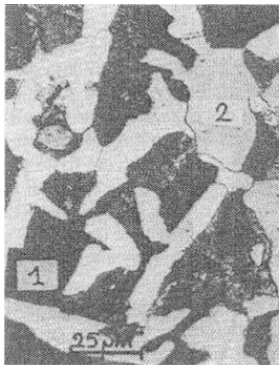


Les joints de grains ont **des propriétés spécifiques** :

- Le nombre de liaisons interatomiques plus faible. Densité du matériau 50% plus faible
- Le joint de grains est un obstacle au mouvement des dislocations. Plus il y a des joints, plus la **dureté** est importante
- Le joint de grains est un obstacle au mouvement des électrons (les matériaux polycristallins conduisent moins bien, la **conductance électrique** y est diminuée)
- La diffusion est beaucoup plus rapide dans le joint que dans les grains adjacents. Cela résulte en une plus grande **sensibilité à la corrosion**

- Le joint des grains favorise la dissolution d'atomes d'impuretés (P, S) aux joints de grains. Les atomes tendent à migrer (phénomène appelé ségrégation) aux joints de grains. Cela résulte en une plus grande **sensibilité à la fissuration** (acier de la coque du Titanic p.ex.).

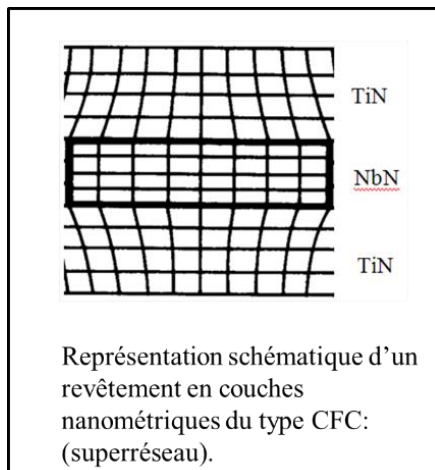
23. Défauts bidimensionnels : joints interphases



1 - Cementite (Fe_3C)
2 - Ferrite

Quand un alliage métallique contient un élément d'alliage au-delà de sa limite de solubilité, il va se séparer en deux phases qui sont reliées ensemble par des **joints interphases** avec des propriétés spécifiques

Acier biphasé observé par microscopie optique

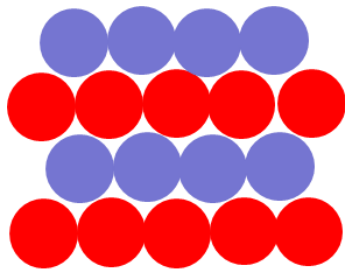


L'empilement de couches d'épaisseur de quelques nanomètres (plus de 1000 couches empilées) permet d'obtenir des duretés extrêmement élevées ($\cong 5500$ HV) alors que chaque couche individuelle n'a que l'environ 2000 HV de dureté.

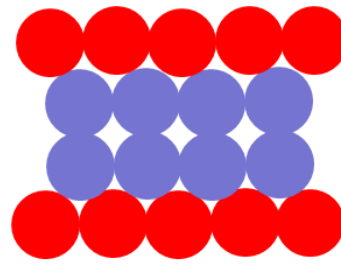
Ces revêtements nanostructurés possèdent également une grande ténacité car chaque interface cohérente permet de dévier une microfissure potentielle. Une fissure a donc beaucoup de peine à se propager dans un tel matériau.

24. Défauts bidimensionnels : défauts d'empilement

Si un cristal est composé des plans d'atomes A, B et C avec une séquence d'enchaînement ABCABCABC, ce défaut correspond à une anomalie dans l'alternance des plans (plan supplémentaire ou plan manquant). Le **défaut d'empilement** peut représenter par exemple l'enchaînement ABCABCACAB



ABAB



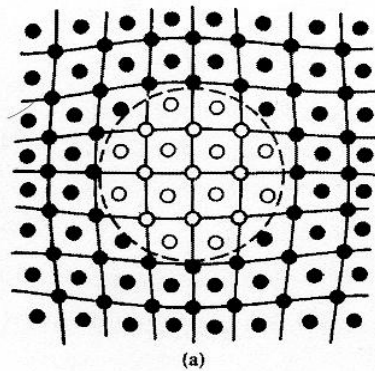
ABBA

25. Défauts à trois dimensions : précipités et inclusions

On a un **défaut à 3 dimensions** 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.

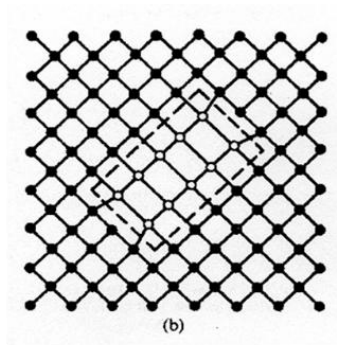
La partie étrangère du cristal peut être 1) **un précipité** ou 2) **une inclusion**.

- 1) Les **précipités** sont de petites particules de seconde phase (p.ex. Fe_3C) qui se sont formées entre le métal de base (Fe) et un élément d'alliage (C) dans l'acier.

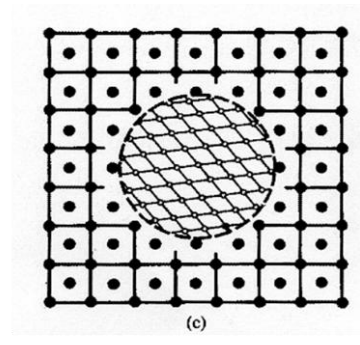


Types de précipités :

a) **Précipités cohérents** présentent la même structure cristallographique que la matrice. Les réseaux cristallins de la matrice et des précipités sont semblables, et leurs paramètres cristallins peuvent être légèrement différents. Cela entraîne des distorsions élastiques à l'interface matrice-précipité; ces distorsions interagissent fortement avec le champ élastique des dislocations provoquant un durcissement du matériau.



Les **précipités semi-cohérents** (b) ne présentent de cohérence cristallographique avec la matrice que sur certains plans.



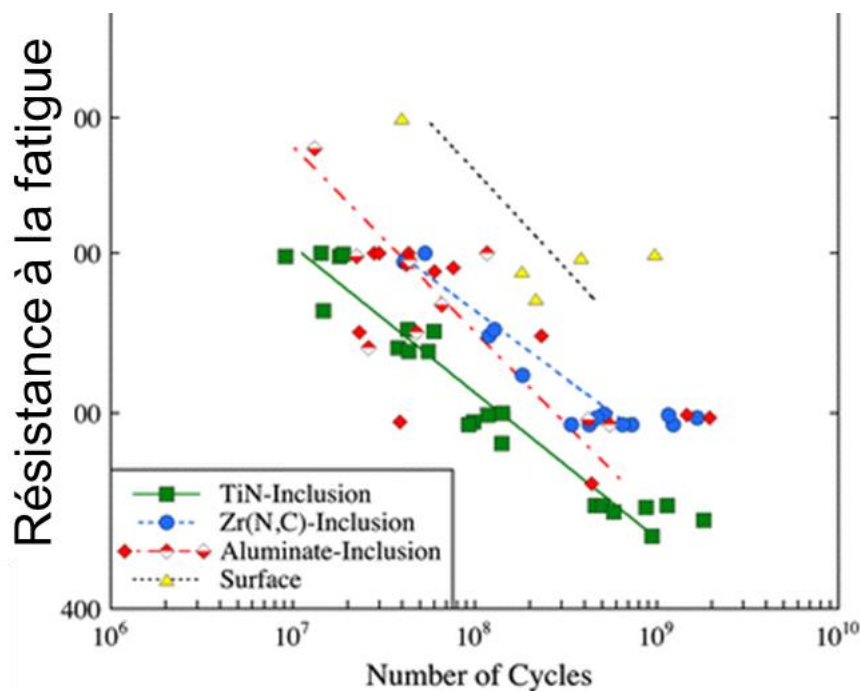
Les **précipités incohérents** (c) n'ont aucune relation cristallographique avec la matrice. La taille des précipités et la distance entre eux ont une très grande influence sur les propriétés mécaniques

La partie étrangère du cristal peut être en forme d'une **inclusion** :

2) Les **inclusions** sont des "saletés" dans le métal, qui proviennent de son élaboration à l'état liquide ; ce sont le plus souvent des oxydes, des sulfures ou des silicates. Les inclusions ne contiennent pas les atomes du matériau de base.

Les inclusions sont toujours incohérentes.

Les inclusions, souvent ségrégués sur les joints des grains, fragilisent la matière (exemple du Titanic, les inclusions de S et P dans l'acier)



Diminution de la résistance en fatigue d'un acier en présence d'inclusions.

Les inclusions de TiN sont particulièrement néfastes.

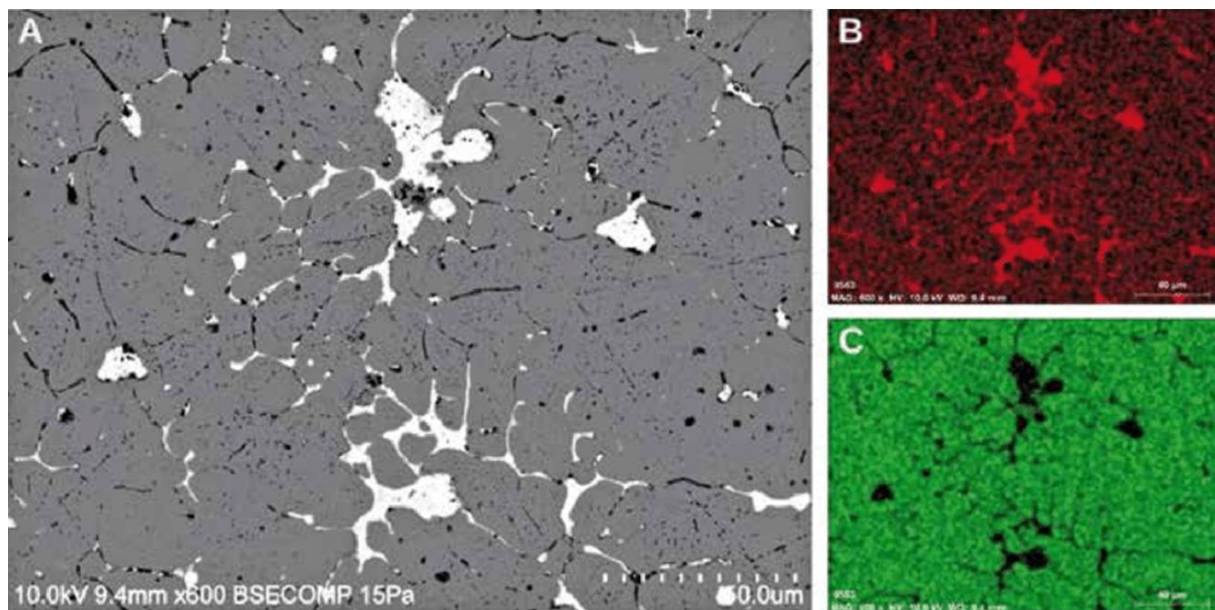


Image par la microscopie électronique montrant la présence des **inclusions de Pb** dans le laiton (Cu-Zn) ; b) mappe de distribution de Pb; c) mappe distribution du Cu.

26. Résumé des défauts

Type	Schéma	Conséquences
1. Lacune Atome interstitiel Atome en substitution		
2. Dislocation		

Type	Schéma	Conséquences
3. Joints de grain Joints de phase Défaut empilement		
4. Inclusion Précipité		

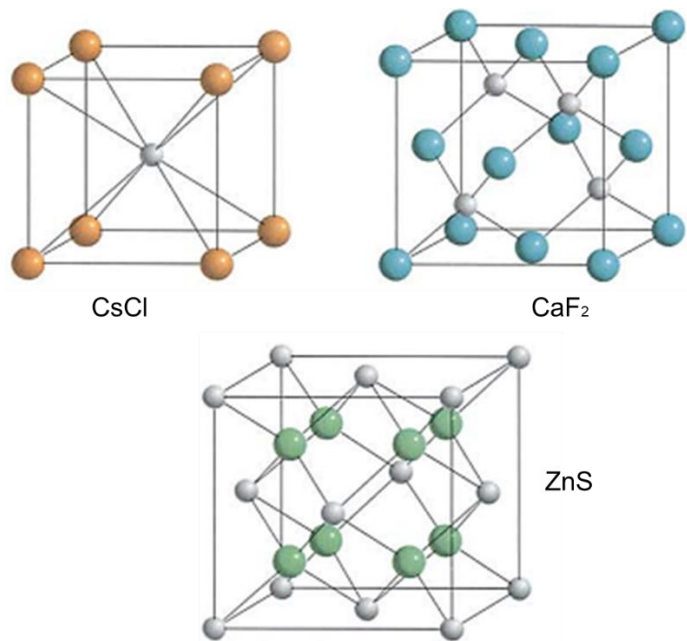
VI. Quatre types de solides cristallins

On reconnaît **4 types de solides cristallins** en fonction du type des liaisons chimiques dans le solide

Liaisons dans le solide	Type de solide / Exemples

27. Solides ioniques

Les **solides ioniques** (naturels ou synthétiques) font partie des **matériaux céramiques**.



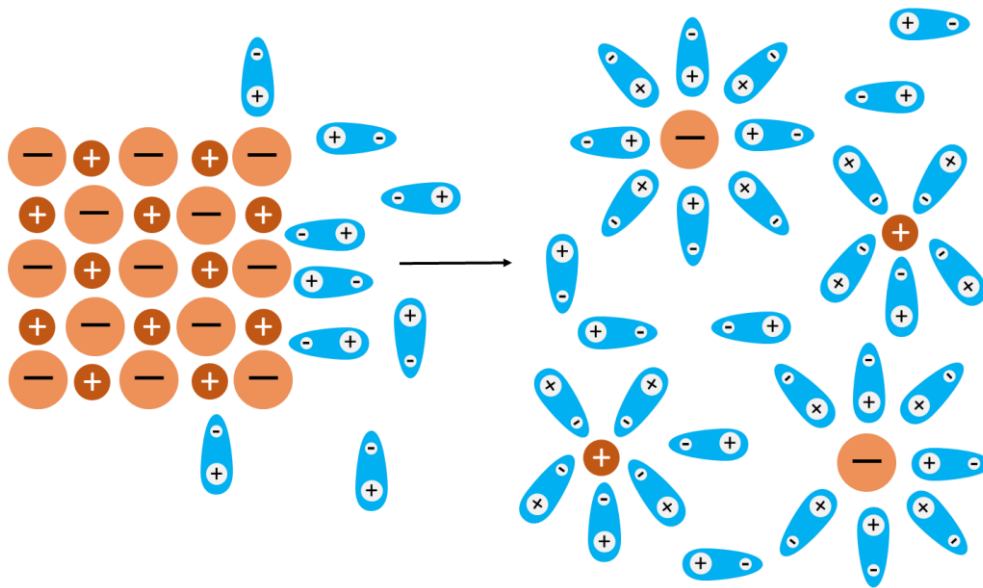
Exemples	Nœud du cristal: atome, ion, molécule	Solubilité dans H ₂ O*	Point de fusion	Résistance électrique	Propriétés mécaniques (dureté, malléabilité)

Les réponses se trouvent au §34

****Explication de la solubilité dans H₂O des solides ioniques.***

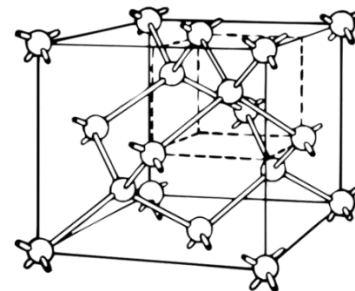
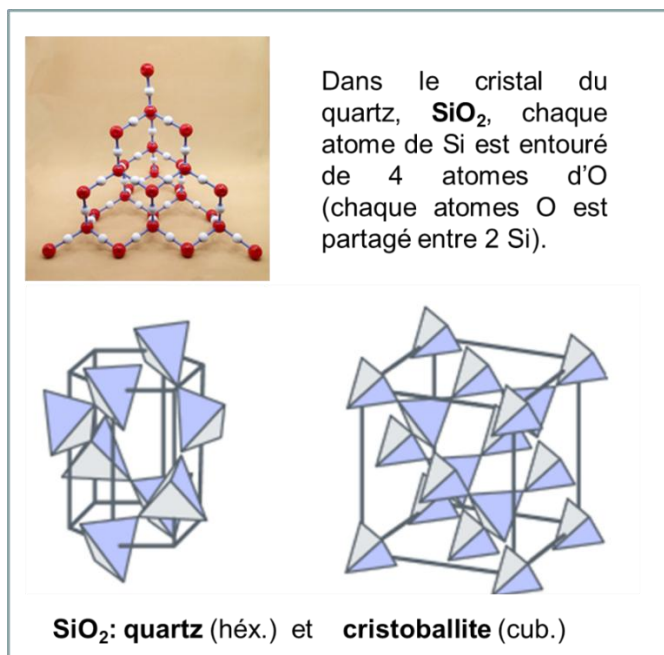
Certains solides ioniques sont solubles dans l'eau (NaCl, MgSO₄), d'autres pas (Al₂O₃).

Ceux qui sont solubles conduisent l'électricité (grâce aux **charges mobiles** qui, dans ce cas, sont des **ions**). Ce type de la conductivité s'appelle « ionique ».



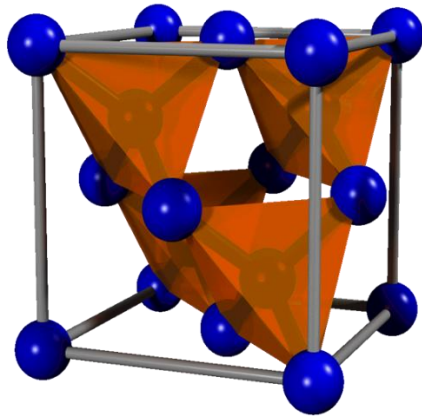
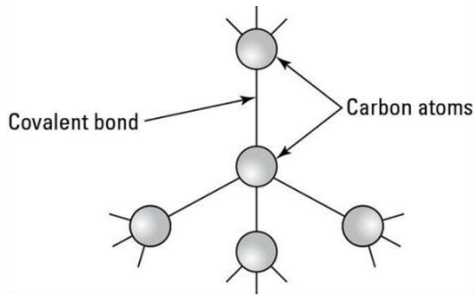
Dissolution du sel de cuisine (NaCl) dans H_2O

28. Solides covalents



Diamant
(C, Ge, Si, etc.)

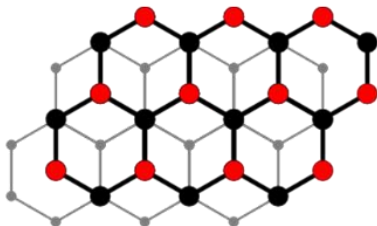
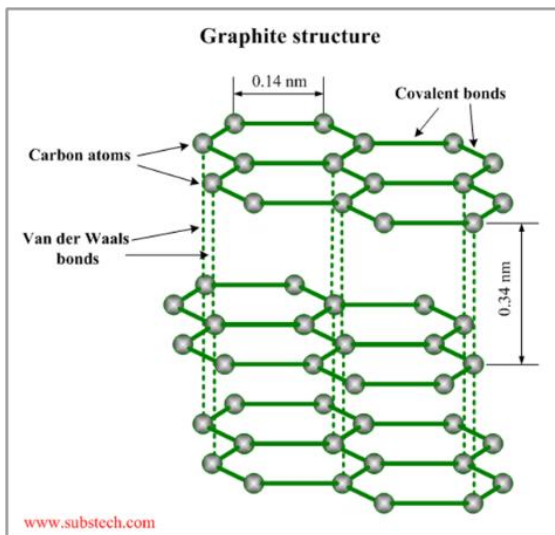
Exemple : Diamant (un solide covalent « classique »)



Les propriétés du diamant

- Réseau CFC (12 atomes) + 4 atomes suppl. dans les 4 sites tétraédriques
- 4 liaisons C-C covalentes simples en tétraèdre
- Optiquement transparent
- Fort isolant électrique
- Dureté 10'000 HV (très élevée)
- $T_{fusion}=3550^{\circ}\text{C}$ (très élevée)

Exemple : Graphite (un solide covalent « atypique »)



Le **graphite** est constitué de feuillets hexagonaux (C_6) non compacts, nommés **graphènes** (séparés d'environ 0,336 nm le long de la direction de l'axe Z). Dans chaque feuillet, les 6 atomes de C sont liés par les **liaisons covalentes fortes**.

Entre les feuillets les **liaisons sont faibles** (van der Waals), ce qui expliquerait le **clivage** et la **faible dureté** (20 HV) du graphite.

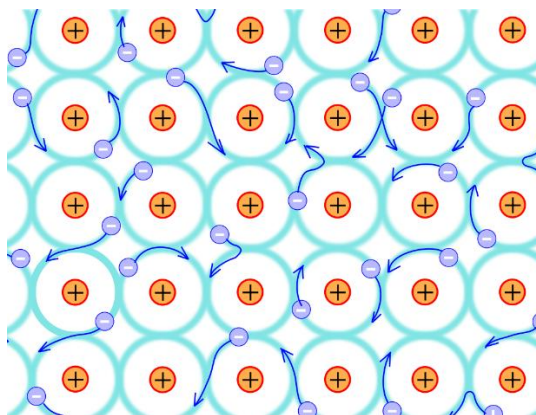
L'existence d'une faible concentration des électrons libres entre les feuillets du graphite explique une **relativement bonne conductance électrique et thermique** pour un non-métal (cependant, elle est moindre que pour des métaux)

29. Propriétés des solides covalents

Exemples	Nœud du cristal: atome, ion, moléc.	Solubilité dans H ₂ O	Point de fusion	Résistance électrique	Propriétés mécaniques (dureté, malléabilité)
C (diamant) C (graphite) Si Ge SiO ₂ SiC BN BC					

Les **solides covalents** (naturels ou synthétiques) font partie des **matériaux céramiques**.

30. Propriétés des solides métalliques



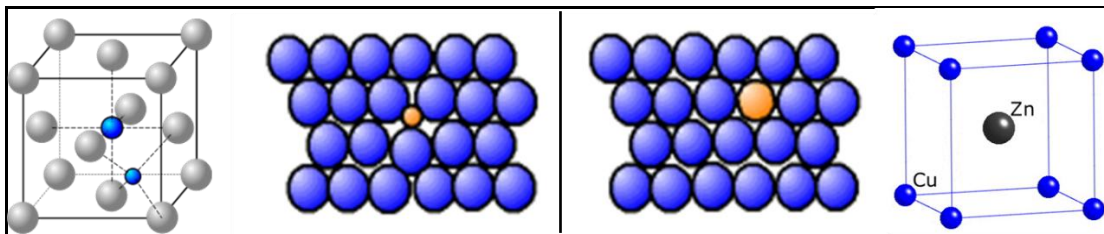
Exemples	Nœud du cristal: atome, ion, moléc.	Solubilité dans H ₂ O	Point de fusion	Résistance électrique	Propriétés mécaniques (dureté, malléabilité)
Métaux purs Alliages					

31. Différents types d'alliages

1) Alliage homogène (une seule phase) forme une solution solide

Pour obtenir un alliage homogène, il faut qu'il y ait une miscibilité totale entre les éléments d'alliage. Il y a 2 possibilités :

- Les 2 éléments d'alliage sont solubles l'un dans l'autre quelles que soient leurs proportions respectives.
- La concentration de l'élément d'alliage est inférieure à la limite de solubilité.
- Un élément d'addition qui forme une solution solide avec le métal de base peut être localisé soit dans les sites interstitiels formés des atomes de l'élément majoritaire (en **insertion**), soit à la place des atomes du métal majoritaire (en **substitution**).



Acier austénitique
Fe-C

solution solide
interstitielle

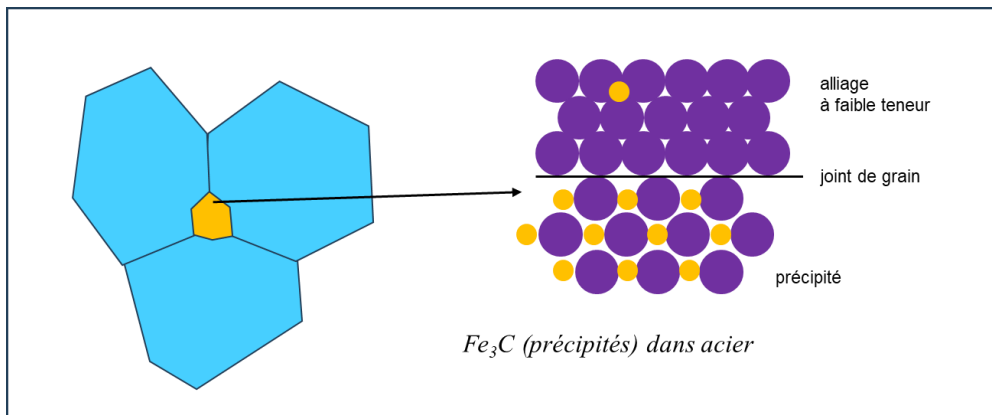
solution solide
par substitution

Laiton Cu-Zn

Alliage hétérogène (2 phases ou plus): lorsque la teneur en élément d'alliage augmente, on peut avoir la formation de 2 phases :

- une phase contenant peu d'éléments d'alliage,

- et une phase à forte teneur en éléments d'alliage. Les cristallites à forte teneur sont appelés « précipités ».

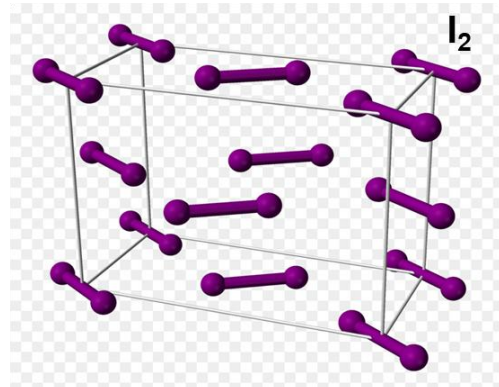
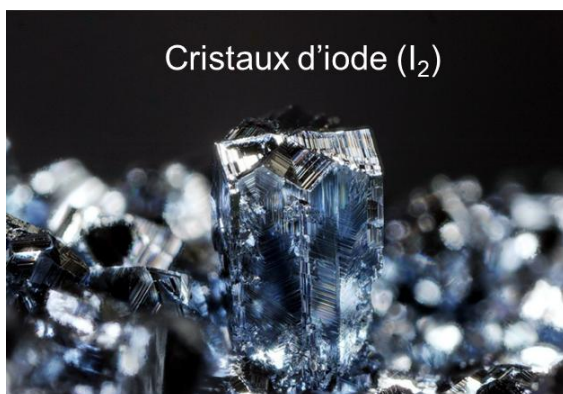


32. Solides moléculaires

Quelles sont les liaisons entre les deux atomes d'iode (I) dans une molécule I_2 ?

.....

Quelles sont les liaisons entre deux molécules I_2 ?



33. Propriétés des solides moléculaires

Exemples	Nœud du cristal: atome, ion, moléc	Solubilité dans H_2O	Point de fusion	Résistance électrique	Propriétés mécaniques (dureté, malléabilité)
I_2 (iode) S_8 (soufre)					

Les **solides moléculaires** ne sont pas intéressants pour les ingénieurs 😞

34. Résumé des 4 types de solides

Solides	Exemple	Nœud	Liaison	Propriétés physiques
Ionique	NaCl CaCO ₃ MgO	ion	ionique	Le point de fusion élevé Ils sont durs, mais fragiles Ne conduisent pas l'électricité, ni la chaleur Leurs solutions peuvent conduire l'électricité, mais uniquement s'ils sont solubles dans l'eau
Covalent	Si, C (diamant, graphite) SiO ₂ , BN	atome	covalente	Le point de fusion élevé Dureté élevée, fragiles Ne sont pas dissouts dans l'eau
Métallique	Métaux purs et alliages (acier, laiton)	cation	métallique	Le point de fusion élevé (W) à faible (In) La conductance électrique et thermique élevée Ils sont malléables et ductiles. Leur dureté peut être élevée (W) ou faible (Au) et dépend de la géométrie du cristal
Moléculaire	I ₂ , S ₈ , P ₄	molécule	Van der Waals	Le point de fusion bas (env. 200°C) La résistance électrique élevée Ne se dissolvent pas dans l'eau

Réponses aux exercices

1. Exercice : Nombre d'atomes par maille

En comptant le nombre d'atome par maille, déterminez la formule du composé d'un fluorure de xénon (le rapport Xe:F).

Pour Xe : $8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2$ atomes/maille ;

pour F : $8 \times \frac{1}{4} + 2 \times 1 = 4$ atomes/maille.

Le rapport d'atomes Xe:F=2:4 ou 1:2, donc sa formule est XeF₂.

En comptant le nombre d'atome par maille, déterminez les formules empiriques des composés suivants.

1) Pour **Zn** : $8 \cdot \frac{1}{8} + 1 \cdot 1 = 2$ atomes/maille ;
 pour **O** : $4 \cdot \frac{1}{4} + 1 \cdot 1 = 2$ atomes/maille;
 Zn:O=1:1, la formule ZnO

2) Pour **Cu** : $4 \cdot 1 = 4$ atomes/maille ;
 pour **O** : $8 \cdot \frac{1}{8} + 1 \cdot 1 = 2$ atomes/maille;
 Cu:O=2:1, la formule Cu₂O

2. Exercice : Facteur de compacité

L'iodure de césium (CsI) cristallise dans le système cubique représenté ci-dessous :

Les rayons des cations et anions sont respectivement

$R_c = 0.167$ nm et $R_a = 0.219$ nm

Calculer le facteur de compacité de cette structure.

Le facteur de compacité, **f**, est le rapport entre le volume de tous les atomes (ions) de la maille et le volume de la maille, V

$$f = \frac{\frac{4}{3} \pi (r_a^3 + r_c^3)}{a^3}$$

La maille du cristal contient 2 ions, ($8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2$): 1 cation (c) et 1 anion (a)

Dans le numérateur, on mettra ($V_a + V_c$)

Afin de trouver le paramètre de maille (a), on procède par le calcul similaire à celui fait pour la maille **cl** composée de mêmes atomes (voir page précédente):

$$2r_a + 2r_c = a\sqrt{3} \quad \text{donc} \quad a = \frac{2(r_a + r_c)}{\sqrt{3}}$$

$$f = \frac{\pi\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{(0.219 \cdot 10^{-9})^3 + (0.167 \cdot 10^{-9})^3}{(0.386 \cdot 10^{-9})^3} \quad \boxed{=0.717}$$

3. Exercice : Calcul de la masse volumique

Le diamètre atomique d'un atome de nickel est de 0.2492 nm. Le nickel cristallise selon une structure CFC. Calculez la masse volumique du nickel sachant que la masse molaire du nickel vaut 58.71 g/mol.

- 1) On calcule la masse d'un atome de nickel (en divisant la masse molaire par le nombre d'Avogadro, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$)

$$m_{Ni} = 58.71 / 6.022 \cdot 10^{23} = 9.75 \cdot 10^{-26} \text{ g} = 9.75 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$$

- 2) Dans la maille CFC on a 4 atomes donc la masse d'une maille vaut $4 m_{Ni}$.

- 3) On calcule le paramètre de maille, a , grâce au rayon atomique, R : $4R_s = a\sqrt{2}$

$$a = \frac{4R_s}{\sqrt{2}} = \frac{2D_s}{\sqrt{2}} = \frac{2 \cdot 0.2492}{\sqrt{2}} = 0.352 \text{ nm}$$

- 4) Le volume d'une maille cubique : $V = a^3$

$$V_{\text{maille}} = (0.352 \cdot 10^{-9})^3 = 4.36 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

- 5) La masse volumique est le rapport de la masse de maille sur le volume de maille

$$\rho = \frac{4m_A}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 \cdot 9.75 \cdot 10^{-26}}{4.36 \cdot 10^{-29}} = 8945 \text{ kg/m}^3 \text{ (soit } 8.945 \text{ g/cm}^3 \text{)}$$

4. Exercice : Calculs cristallographiques

Le cuivre, de masse volumique 8920 kg/m^3 , cristallise dans le système **cfc**.

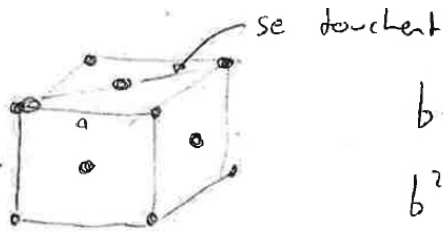
- g) Démontrez le lien entre le a et r dans le système cfc.
- h) Calculez le paramètre de maille du cuivre (a , en nm) puis en déduire le rayon atomique du cuivre (r , en nm)
- i) L'argent cristallise dans le même type de réseau que le cuivre. Quelle est l'indice de coordination d'un atome d'argent dans ce réseau cristallin ?
- j) Considérez un plan cristallin passant par au moins 3 atomes d'argent situés aux centres des faces du cube. Dessinez ce plan et donnez les indices de Miller relatif à ce plan.
- k) On considère l'alliage cuivre-argent dont la structure est également cubique faces centrées. Les atomes d'argent remplacent les atomes de cuivre situés aux sommets de la maille élémentaire.

Déterminez la nouvelle valeur de l'arête de cette maille (a'). Rayon atomique de l'argent 144 pm.

- l) Combien d'atomes d'argent et combien d'atomes de cuivre contient une maille élémentaire de cet alliage ? Basés sur cette information, calculez le pourcentage massique en argent de l'alliage et déterminez sa masse volumique.

Calcul cristallographique.

a)



$$b = 4r$$

$$b^2 = 2 \cdot a^2 \Rightarrow 16r^2 = 2a^2 \Rightarrow a = \sqrt{8r^2} = \sqrt{8}r$$

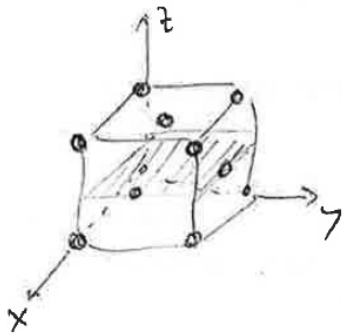
$$b) \text{ \# atome/maille} = 4 \Rightarrow m_{\text{maille}} = \frac{\text{\#at./maille} \cdot M_{\text{at}}(\text{Cu})}{N_A} = \frac{4 \cdot 64}{6.02 \cdot 10^{23}} = 4.22 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

$$V_{\text{maille}} = \frac{m_{\text{maille}}}{\rho} = \frac{4.22 \cdot 10^{-22}}{8.92} = 4.73 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 = a^3$$

$$a = \sqrt[3]{V_{\text{maille}}} = 3.61 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad r = \frac{a}{\sqrt{8}} = 1.27 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

c) chaque atome a 12 voisins proches :

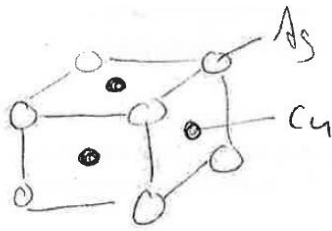
Nombre de coordination = 12



plan (002)

$$d) a^2 + a^2 = b^2 \quad b = 2R_{\text{Cu}} + 2R_{\text{Ag}} = a \cdot \sqrt{2}$$

$$a = \frac{2(R_{\text{Cu}} + R_{\text{Ag}})}{\sqrt{2}} = 3.84 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$



e) 3 atomes de Cu et 1 atome de Ag

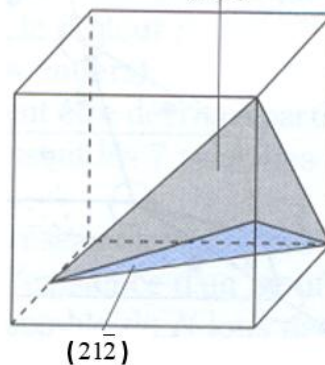
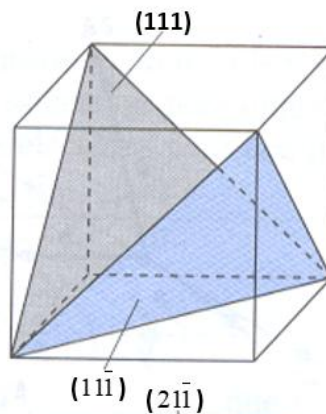
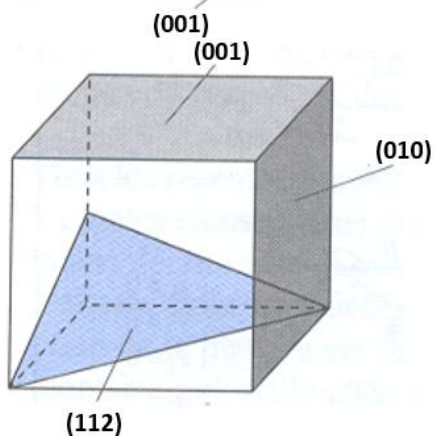
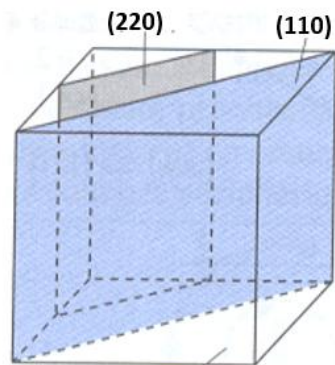
$$M_{\text{maille}} = \frac{3 \cdot 64 + 1 \cdot 108}{6.02 \cdot 10^{23}} = 4.96 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

$$M_{\text{At. Ag}} = \frac{108}{6.02 \cdot 10^{23}} = 1.79 \cdot 10^{-22} \text{ g} \quad w_{\text{Ag}} = \frac{M_{\text{At. Ag}}}{M_{\text{maille}}} = 0.36 = 36\%$$

$$V_{\text{maille}} = a^3 = \text{de (d)} (3.84 \cdot 10^{-10})^3 = 5.66 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 = 5.66 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$$

$$\rho = \frac{M_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4.96 \cdot 10^{-22}}{5.66 \cdot 10^{-25}} = 8.75 \text{ g/cm}^3$$

5. Exercice : Donnez les indices de Miller des plans cristallins



6. Exercice : Densité des plans cristallins

1. Donnez **2** raisons pour lesquelles la masse volumique d'or (structure cubique faces centré) est plus grande que la masse volumique de tantale (structure cubique centré).

Réponse : la masse de l'atome d'Au est plus élevée que celle de l'atome de Ta et la densité d'empilement (facteur de compacité) est plus élevée (0.74) par rapport à celle de Ta (0.68).

2. Dans un cristal type cubique centré, quel plan est plus dense (110) ou (100)? Dans un cristal type cubique faces centrée, quel plan est plus dense (111) ou (110)?

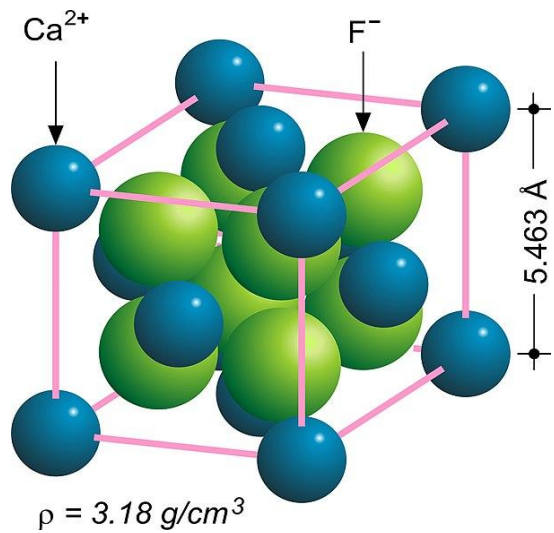
Réponse : dans un cristal ci le plan (110) est plus dense que (100).

Dans un cristal cF, le plan (111) est plus dense que (110).

Questions d'auto-contrôle (travail autonome)

1. Quelle est la différence entre les matériaux cristallin et amorphe? Citez des exemples
2. Quelle est la différence entre des matériaux monocristallin et polycristallin? Citez des exemples. Par quels procédés sont-ils obtenus?
3. Quelle est la différence entre le réseau cristallin et la maille cristalline?
4. Dans quels endroits d'un cristal la concentration des lacunes est la plus forte?
5. Quelles conséquences (positives et négatives) ont les **joints de grains** sur les propriétés physiques des matériaux polycristallins (dureté, sensibilité à la corrosion, fragilité, conductance électrique)

6. De quelle propriété mécanique des métaux les dislocations sont-elles responsables? Qu'est ce passe-t-il lors du déplacement des dislocations?
7. Est-ce que les dislocations existent dans des matériaux céramiques? Si oui, pourquoi ces matériaux ne sont pas facilement déformables?
8. La dureté du cuivre microcristallin (taille de grains 10 μm) sera plus forte ou plus basse comparée à celle du cuivre nanocristallin (taille de grains 10 nm). Pourquoi?
9. Pt-Pd est un alliage homogène (une seule phase type cfc)? A votre avis, la dureté de l'alliage Pt-Pd contenant 20% Pd sera plus grande ou plus faible comparée à la dureté du Pt pur? Pourquoi?
10. Ci-dessous la structure de la fluorite, un minéral de la composition chimique CaF_2 . Ce matériau est utilisé pour la fabrication des lentilles optiques, à l'image ci-dessous. Les ingénieurs de Knight Optical (UK) fabriquent les lentilles à partir d'un monocristal CaF_2 en faisant la découpe de celui-ci avec une scie en diamant, suivi d'un polissage mécanique. Ils ont remarqué que les lentilles fabriquées à partir de monocristaux de provenance de Shanghai se polissent plus facilement que celles fabriquées à partir d'un monocristal d'un fournisseur suédois (pourtant le prix suédois est 1.6x plus cher). Quelle pourrait être l'origine de cette différence ? Supposons que la pureté chimique du CaF_2 est la même dans les 2 cas.



11. Le paramètre de maille (lattice constant, en anglais) des alliages Cu-Ag en fonction du pourcentage d'argent dans l'alliage est représenté ci-dessous. Ces alliages possèdent la même structure cubique face centrée quel que soit le pourcentage d'argent. Expliquez l'augmentation du paramètre de maille avec le pourcentage d'argent.

