

## SEANCE 4

**Objectifs :** Savoir identifier les mailles cristallines, comparer la densité et la compacité des structures cristallines, différencier les alliages d'insertion et des alliages de substitution

**Consignes/Activités d'introduction :** lire les notes du cours, connaître les caractéristiques des mailles cristallines des solides en général et des métaux en particulier, comprendre les principes de calcul de compacité et de tangence des atomes.

### Contenu : Chapitre 2 Structure cristalline

Les réseaux de Bravais, les empilements cubique et hexagonale, les vides interstitiels

#### Activités :

1. Rechercher les caractéristiques de symétrie de chaque maille cristalline,
2. Déterminer le nombre des atomes appartenant à chaque maille,
3. Calculer la compacité,
4. Prévoir la possibilité de formation des alliages de d'insertion et des alliages de substitution.
5. Identifier les vides interstitiels et leurs dimensions.

## 2.1 Notion de cristallographie

La plupart des matériaux solides sont organisés avec une répétition tridimensionnelle d'un motif de base. Dans ce chapitre on va présenter des structures cristallines métalliques parfaites.

### 2.1.1 Définitions

On va commencer par les éléments vers les réseaux.

**Motif :** un atome, une molécule, un ion mono- ou polyatomique, contenu d'une maille.

**Nœud :** tout point d'un réseau, correspondant au sommet d'un parallélépipède.

**Maille :** c'est l'ensemble des nœuds, si en pavant tout l'espace par répétition périodique de cette maille, on retrouve tous les nœuds du réseau, cette maille est dite maille simple, si elle ne permet de retrouver qu'une fraction des nœuds du réseau, elle est dite maille multiple d'ordre  $n$  (Figure 1).

Une maille simple ne contient qu'un nœud en propre. Lors du calcul du nombre de nœuds appartenant en propre à une maille, il faut tenir compte du fait qu'un nœud peut être commun à  $p$  mailles de sorte qu'il appartient que pour  $1/p$  à la maille considérée.

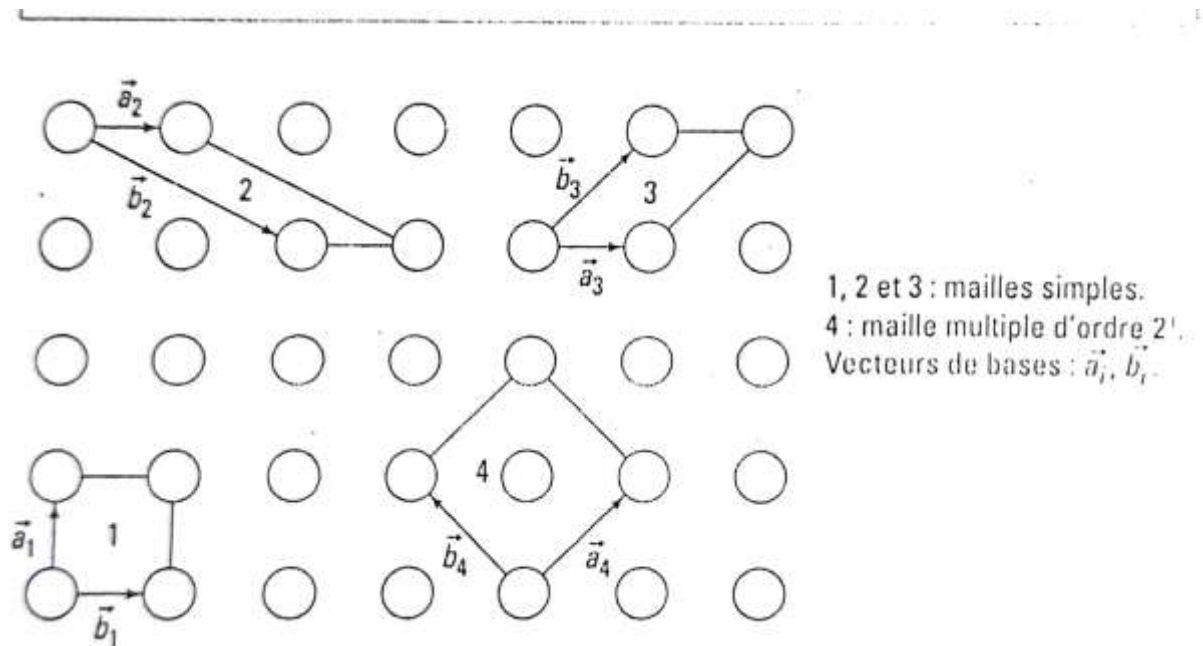


Figure 1. : Réseau de nœuds bidimensionnels

**Réseau** : un réseau est constitué par une infinité, triplement périodique, de points se déduisant les uns des autres par translations qui sont des combinaisons linéaires  $u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$  de trois vecteurs non coplanaires  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ , dans lesquelles les nombres  $u, v, w$  sont des entiers positifs ou négatifs.

La connaissance du réseau cristallin et du motif d'une maille permet de décrire la structure d'un cristal : réseau + motif = structure.

**Coordinance d'un atome** : est un nombre de plus proche voisins.

**Rangée réticulaire** : toute droite passant par deux nœuds. Cette droite contient une infinité de nœuds.

**Plan réticulaire** : tout plan passant par trois nœuds, ce plan contient une infinité de nœuds.

## 2.2 Les réseaux Bravais

Les cristaux naturels sont décrits par les quatorze réseaux de Bravais, caractérisés par leur symétrie propre. Ces réseaux sont classés dans sept systèmes :

Système	$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$	Exemples
triclinique	$a \neq b \neq c ; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$	
monoclinique	$a \neq b \neq c ; \alpha = \gamma = \pi/2 \neq \beta$	
orthorombique	$a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	$\text{Fe}_3\text{C}, \text{U}_\alpha$
quadratique	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	$\text{Sn}_\beta$ , martensite, des aciers...
hexogonal	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = \pi/2 ; \gamma \neq 2\pi/3$	Zn, Mg, Be,...
rhomboédrique	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$	As, Sb, Bi,...
cubique	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	Fe, Cu, Al, Ni, Pb,...

A partir de ces sept systèmes, on montre que l'on peut avoir pour certains, plusieurs répartitions :

- P : primitive (la maille contient un seul nœud) :  $1=8 \times 1/8$  ;
- I : intérieurement centrée (la maille contient deux nœuds) :  $2=8 \times 1/8 + 1$  ;
- C : deux faces centrée (la maille contient deux nœuds) :  $2=8 \times 1/8 + 2 \times 1/2$  ;
- F : toutes faces centrées (la maille contient quatre nœuds) ;  $4=8 \times 1/8 + 6 \times 1/2$ .

Système	Réseau	Système	Réseau
Cubique	P, I, F	Orthorhombique	P, I, C, F
Hexagonal	P	Monoclinique	P, C
Quadratique	P, I	Triclinique	P
Rhomboédrique	P		

## 2.3 Empilements dans les cristaux métalliques

Le métal est un réseau tridimensionnel d'ions positifs baignant dans un gaz électronique. On assimile les cations métalliques à des sphères qui forment des empilements à compacité élevée.

### 2.3.1 Empilement hexagonal compact

La structure est obtenue par superposition des différentes couches A B A:

- Dans la couche A, toutes les sphères sont tangentes ; chaque sphère est au centre d'un hexagone de côté  $2R$ ,
- Dans la couche b, on pose les sphères dans les creux de la couche précédente, chaque sphère étant tangente à six autres sphères,
- Dans la couche suivante, on dispose les sphères pour qu'elles soient à la verticale de la couche A : on obtient un empilement de type ABAB... dans lequel chaque sphère est tangente à douze autres sphères.

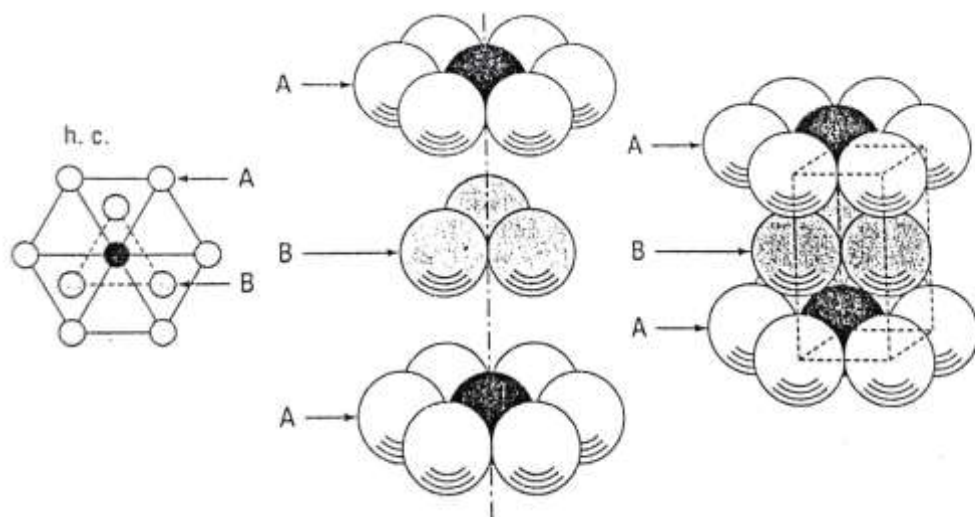


Figure 2. : Obtention d'une structure h.c.

**Coordinnence : 12**

**Représentation** : prisme droit à base hexagonale

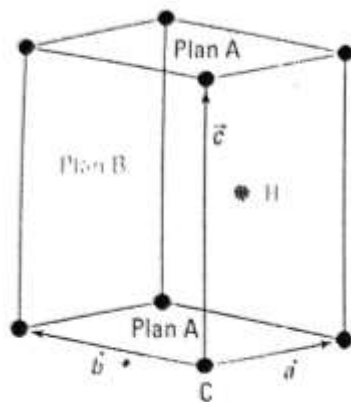
**Nombre d'atomes propres** : aux sommets un nœud est commun à 6 mailles, d'où :  $12 \times \frac{1}{6} = 2$ , dans la couche B, le nœud n'est partagé avec aucune autre maille :  $3 \times 1 = 3$ , aux centres des faces un nœud est commun à 2 mailles d'où :  $2 \times \frac{1}{2} = 1$ .

Au total :  $12 \times \frac{1}{6} + 3 \times 1 + 2 \times \frac{1}{2} = 6$

Maille h.c. : 6 atomes (motifs) dans la maille usuelle.

### 2.3.1.1 Représentation

On peut représenter le système hexagonal de façon simplifiée par un prisme droit à base losange. Cette maille contient 2 atomes et permet de reconstituer le prisme droit à base hexagonale.



Vecteurs de base :  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ .

Origine C, la boule H en projection sur le plan A est au centre de gravité du triangle.

Cette maille contient :

$$8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ motifs ou atomes.}$$

Figure 3. : Prisme droit à base losange

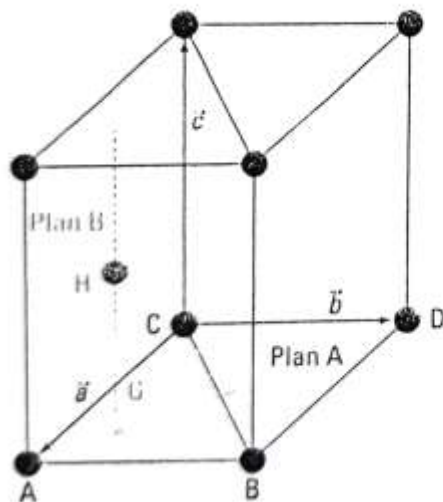


Figure 4. : Maille élémentaire,  
prisme droit à base losange

$$\|\vec{a}\| = \|\vec{b}\| = 2R$$

$$\widehat{ACD} = 120^\circ; \widehat{ACB} = 60^\circ$$

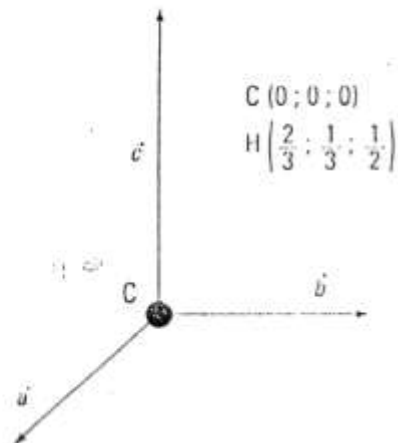


Figure 5. : Maille la plus simple  
pour décrire la structure h.c.

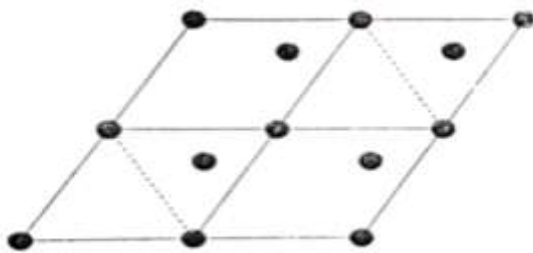


Figure 5. : Vue, suivant l'axe  $\vec{c}$ , de quatre losanges.  
Le côté de l'hexagone a comme valeur  $2R$

### 2.3.1.2 Caractéristique géométrique : valeur du rapport

Le triangle ABC est équilatéral, donc  $AG = a \frac{\sqrt{3}}{3}$ .

Le triangle AHG est rectangle en G :  $AG^2 + GH^2 = AH^2$ .

Or,  $HA = 2R = a$  et  $HG = \frac{c}{2}$ .

D'où  $HG = a \sqrt{\frac{2}{3}}$ .

$$c = 2a \sqrt{\frac{2}{3}} = 1,633a$$

### 2.3.1.3 Compacité de l'empilement h.c.

Par définition, la compacité  $\zeta$  désigne le rapport du volume des atomes à celui de la maille. Dans la maille élémentaire qui contient deux atomes, le volume des atomes est :

$$V_a = 2 \times \frac{4}{3} \pi R^3 = \pi \frac{a^3}{3}.$$

Le volume de la maille est  $V_m = a \frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{a}{2} \times 2 \times 2a \sqrt{\frac{2}{3}} = a^3 \sqrt{2}.$

$$\zeta = \frac{V_a}{V_m} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74.$$

Dans un empilement hexagonal compact, la compacité est de 74%. Cette compacité est la plus grande qui l'on puisse obtenir en empilant des boules de même rayon.

De nombreux métaux cristallisent suivant le système h.c. : Mg, Sc, Ti, Zn.

### 2.3.2 Empilement cubique à faces centrées (c.f.c.)

#### 2.3.2.1 Obtention

L'empilement des sphères est identique au précédent pour les couches A et B. Pour la couche C, les atomes sont à la verticale des trous laissés libres lors de l'établissement de la couche B. La coordinence est 12.

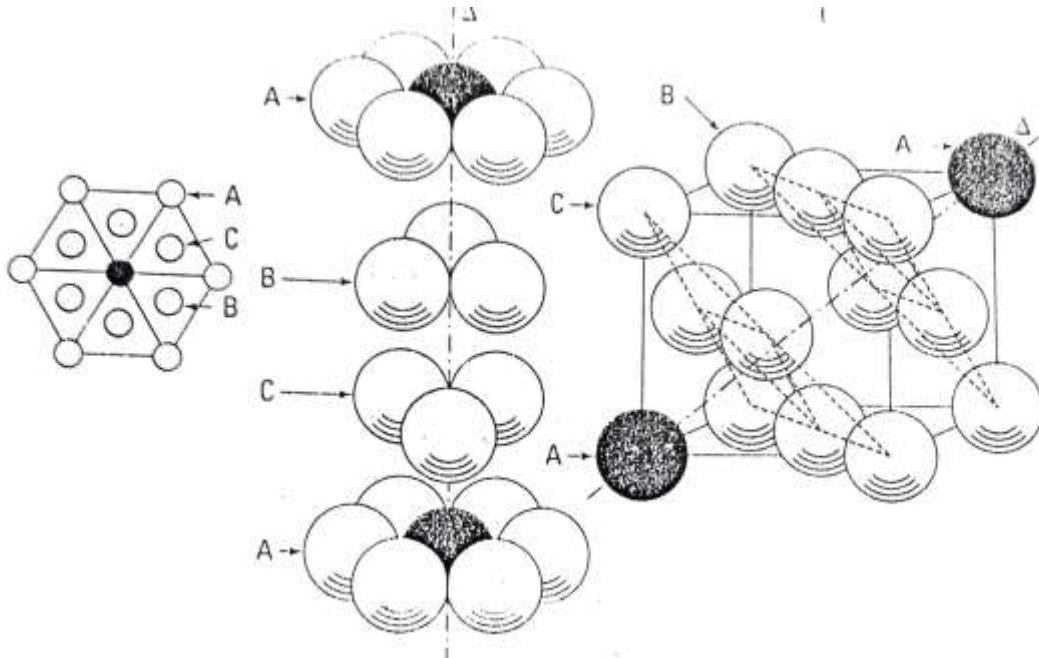


Figure 7. : Obtention d'une structure c.f.c.

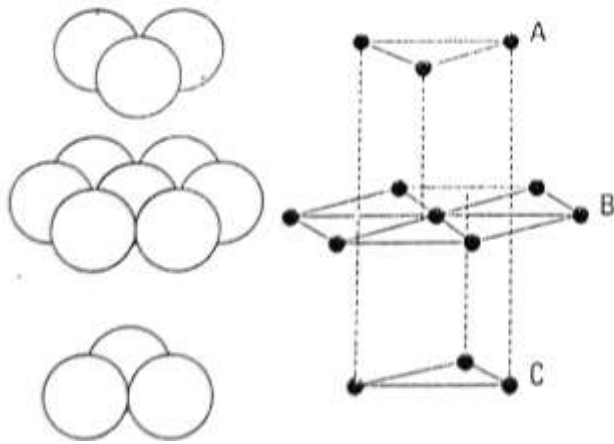


Figure 8. : Mise en évidence de la coordinnence de 12

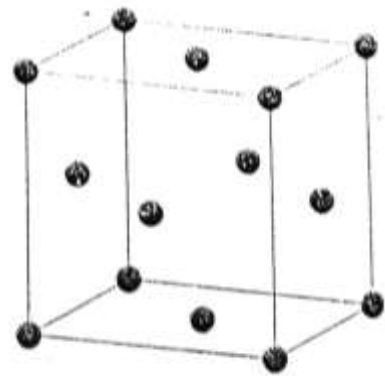


Figure 9. : Représentation conventionnelle de la maille c.f.c.

### 2.3.2.2 Nombre d'atomes appartenant en propre à la maille c.f.c.

Considérons la figure 9 :

- Huit atomes aux sommets communs à huit mailles, donc comptant seulement pour 1/8,
- Six atomes au centre des faces, communs à deux mailles, donc comptant seulement pour 1/2.
- Au total :  $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$

### 2.3.2.3 Compacité $\zeta$

Les atomes sont tangents suivant la diagonale d'une face :  $4R = a\sqrt{2}$

Volume des atomes  $V_a = 4 \times (4/3)\pi R^3$

Volume de la maille  $V_m = a^3$

$$\zeta = \frac{V_a}{V_m} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0.74$$

### 2.3.3 Empilement cubique centré (c.c.)

L'obtention d'un empilement c.c. est donnée par la figure 10.

La coordinnence est de 8.

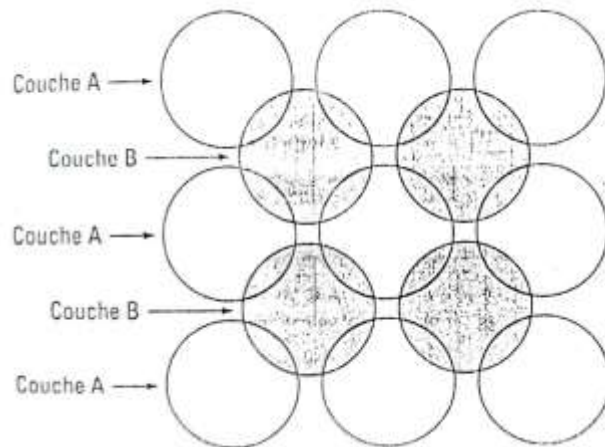


Figure 10. : Obtention d'un empilement c.c.

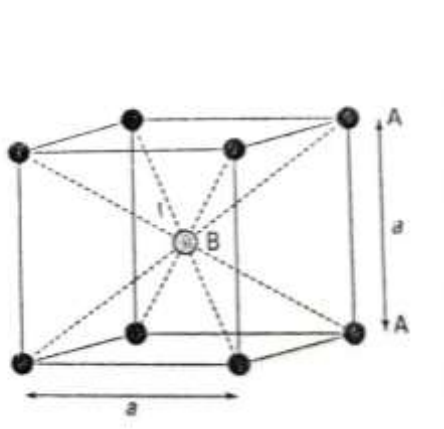


Figure 11. Maille usuelle cubique centrée, montrant la coordinence 8

### 2.3.3.1 Nombre d'atomes

Aux sommets du cube :  $8 \times 1/8 = 1$  ; au centre : 1. Total : 2, deux atomes par maille.

### 2.3.3.2 Compacité $\zeta$

Les atomes sont tangents suivant la diagonale principale du cube.

$$\text{Volume des atomes : } V_a = 2 \times \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{\pi a^3 \sqrt{3}}{8}.$$

$$\text{Le volume de la maille est } V_m = a^3. \text{ D'où } \zeta = \frac{V_a}{V_m} = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} \approx 0,68.$$



## 2.4 Modes d'empilement des différents métaux

	1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	Li	Be																	
	157	112																	
	Na	Mg																	
	191	160																	
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge					
	235	197	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137	153	139					
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb				
	250	215	182	160	147	140	135	134	134	137	144	152	167	158	161				
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po			
	272	224	188	159	147	141	137	135	136	139	144	155	171	175	182				

Hexagonal compact (h.c.)

Cubique à faces centrées (c.f.c.)

Cubique centré (c.c.)

Autre

Mode d'empilement

Symbole

Rayon en pm

Figure 12. : Classification structurale des métaux

## 2.5 Sites interstitiels dans les structures cristallines

Les vides dans les empilements h.c. et c.f.c. représentent 26%. L'espace non occupé par les atomes correspond à des petites cavités appelées sites interstitiels.

Pour les sites interstitiels de l'empilement c.f.c. on distingue :

- Les sites tétraédriques T : au centre d'un tétraèdre ;
- Les sites octaédriques O : au centre d'un octaèdre.

### 2.5.1 Les sites tétraédriques T

Ils sont situés au centre des tétraèdres définis par un sommet et les centres des trois faces correspondant à ce sommet (figure 13).

Il y a 8 sites T appartenant en propre à la maille usuelle c.f.c.

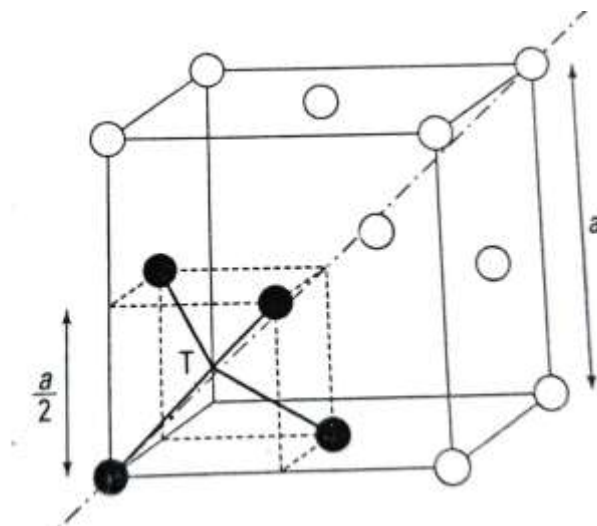


Figure 13. : Site T au centre d'un petit cube d'arête  $a/2$

### 2.5.2 Sites octaédriques O

Les sites sont situés au centre des octaèdres définis par les centres des six faces du cube, ou par deux sommets sur la même arête et les centres des faces définissant cette arête.

Il y a  $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$  sites o appartenant en propre à la masse usuelle c.f.c.

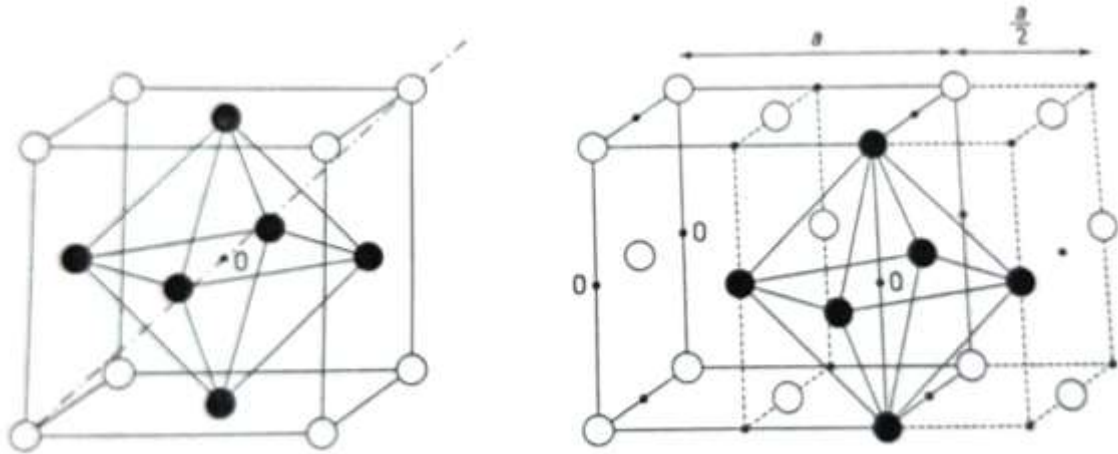


Figure 14. : Site O au centre de la maille et au milieu d'une arête