

Chapitre I.

Rappel : Structures cristallines parfaites et imparfaites

1. Atome et liaison chimique

1.1. Structure de l'atome

L'atome est construit d'un ensemble de particules élémentaires ayant des charges électriques différentes. Il est constitué d'un noyau composé de protons et de neutrons, entouré d'électrons. Le nombre d'électrons dans l'atome neutre définit le nombre atomique Z . L'atome a une charge globale nulle car le nombre d'électrons (négatifs) correspond au nombre de protons (positifs).

1.2. Liaison chimique

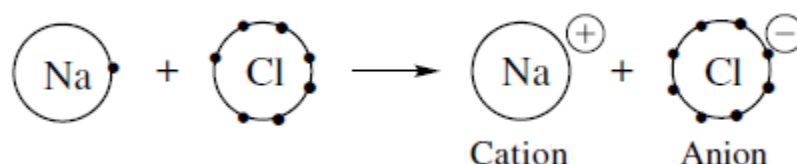
La formation d'ensembles polyatomiques stables appelés molécules implique que les atomes soient capables de s'unir pour former des agrégats dont l'énergie est plus faible que celle des atomes séparés. La liaison chimique est un concept indispensable pour expliquer la cohésion de la matière et elle a une influence primordiale sur les propriétés des matériaux.

Les électrons qui interviennent dans la liaison chimique appartiennent en général à la couche électronique externe de l'atome, qui est plus faiblement liée au noyau ; ces électrons sont connus sous le nom d'**électrons de valence**. Les forces de liaison, qui sont essentiellement de nature électrostatique, résultent d'une redistribution plus ou moins importante des électrons de valence autour des noyaux atomiques impliqués dans la liaison.

1.2.1. Liaison ionique

En associant des atomes ayant une faible énergie d'ionisation (électropositifs) comme les métaux alcalins (Li, Na, K...) et des éléments ayant une grande électroaffinité (électronégatifs) comme les halogènes (F, Cl, Br...), on observe que les premiers ont tendance à perdre un électron et à former un ion positif, tandis que les seconds sont prédisposés à gagner un électron afin de compléter leur couche électronique extérieure et de former un ion négatif.

La **liaison ionique** résulte de l'association d'ions positifs et d'ions négatifs. Ainsi, lors de la réaction d'un métal alcalin avec un halogène, on observe le transfert d'un électron du métal alcalin vers l'halogène qui entraîne la formation d'un cation et d'un anion.



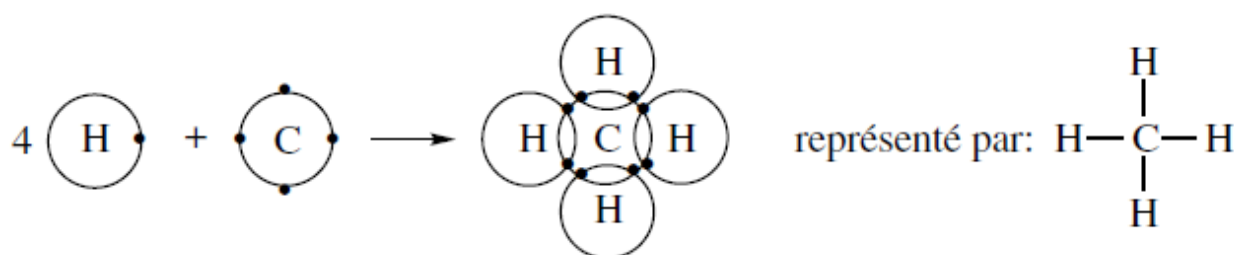
1.2.2. Liaison covalente

La **liaison covalente** résulte de la mise en commun d'une ou de plusieurs paires d'électrons par deux atomes dont la couche électronique externe est incomplète. Cette paire devient commune aux deux atomes qui complètent ainsi leur couche électronique externe qui acquiert la configuration des gaz rares.

Dans le cas de la liaison covalente simple, les deux atomes mettent une paire d'électrons en commun. Ainsi, la molécule de dichlore Cl_2 est construite à partir de deux atomes de chlore Cl .



La liaison covalente simple se représente par une barre. A partir d'un atome de carbone (quatre électrons dans la couche externe) et de quatre atomes d'hydrogène, on obtient la molécule de méthane.

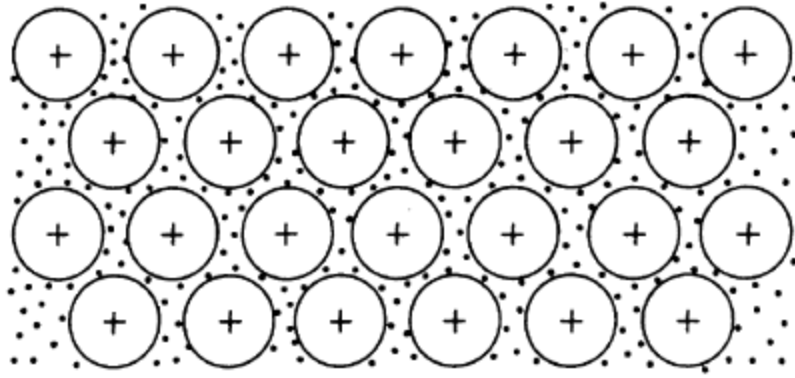


Des liaisons multiples se forment lorsque plusieurs paires d'électrons sont mises en commun. C'est le cas de la liaison double carbone-carbone de l'éthylène qui fait intervenir deux paires d'électrons.



1.2.3. Liaison métallique

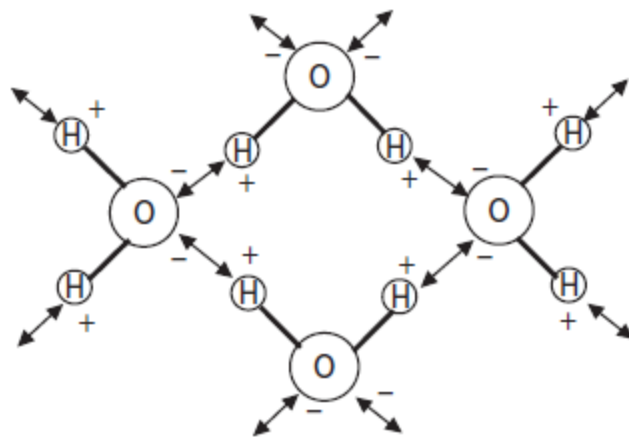
La **liaison métallique** est caractérisée par une structure d'ions positifs noyés dans un gaz d'électrons. Ce gaz d'électrons assure la liaison entre les ions positifs. La liaison métallique est une liaison forte qui agit de manière identique (isotrope) dans toutes les directions de l'espace. Ce type de liaison favorise la création de structures cristallines simples, de grande symétrie et très compactes. C'est la présence d'électrons mobiles qui permet d'expliquer la conductivité électrique et thermique élevée des métaux.



1.2.4. Liaisons secondaires

Les liaisons secondaires sont de simples attractions électrostatiques entre charges électriques de signes opposés. Elles apparaissent entre les pôles positifs (+) et négatifs (-) de molécules à répartitions de charges inhomogènes ou polarisables. Elles agissent à plus longue distance, mais avec une intensité plus faible que les liaisons fortes.

Exemples : Liaisons de Van der Waals entre macromolécules dans un polymère ; liaisons-hydrogène entre molécules d'eau H_2O dans la glace.



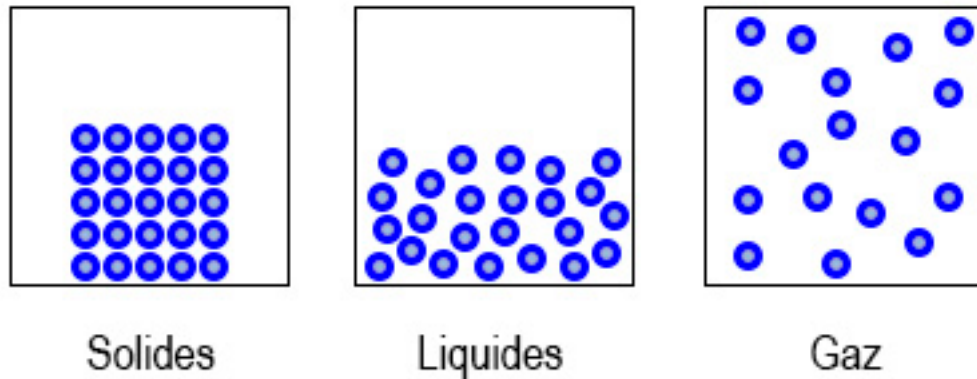
2. Structure cristalline

2.1. Etats physiques de la matière

La matière peut exister sous trois états physiques distincts : *solide, liquide ou gaz*. Ces différents états physiques proviennent essentiellement des effets de la température sur la microstructure.

- À température élevée, la matière est à l'état gazeux, état caractérisé par une distance importante entre atomes ou molécules disposés alors en désordre.
- À température plus basse, les forces d'attraction interatomiques ou intermoléculaires peuvent provoquer le passage à l'état liquide. Les atomes ou molécules sont en désordre, mais à courte distance.

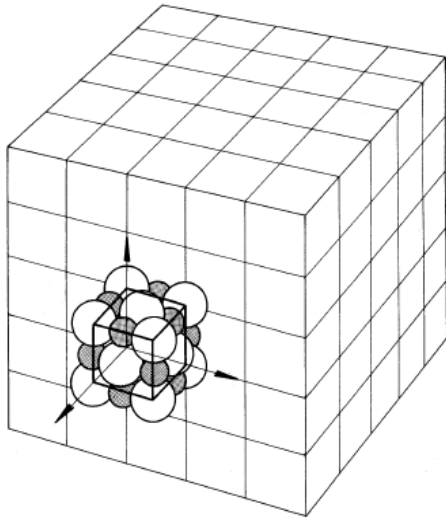
- À température encore plus basse, les forces d'attraction interatomiques devenant encore plus prépondérantes, la matière peut passer à l'état solide cristallisé. Les atomes sont alors ordonnés et à courte distance.



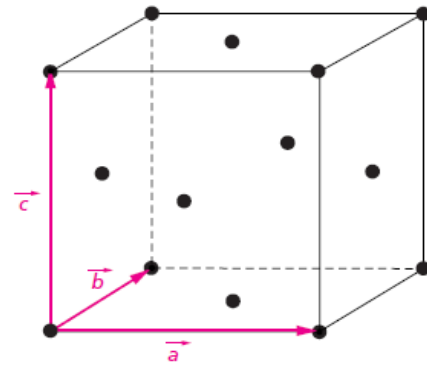
2.2. Description de l'état cristallin

La **cristallographie** décrit l'architecture des cristaux, c'est-à-dire la répartition des atomes dans l'espace et les lois géométriques qui en fixent la position. Les *solides cristallins* sont donc caractérisés par un ensemble d'atomes arrangés périodiquement suivant les trois directions de l'espace dans un ordre strict qui définit la structure cristalline.

- Un **réseau spatial** est constitué par un ensemble de points (nœuds), de dimension infinie, obtenu par translation dans l'espace de trois vecteurs non coplanaires, ***a***, ***b*** et ***c***, qui déterminent les directions et les distances entre les nœuds du réseau. Dans le cristal, chaque nœud du réseau possède un environnement identique pour une direction donnée.
- Le **motif** constitue l'élément de base dont la répétition suivant le réseau spatial engendre le cristal. Le motif peut être un atome ou un groupe d'atomes ayant une orientation et une géométrie bien déterminées.
- La **maille** contient le motif d'atomes qui se répète. Les mailles ont donc un volume de forme géométrique simple (cube, parallélépipède) dont la répétition dans l'espace engendre le réseau et le cristal. Les valeurs absolues *a*, *b* et *c* des trois vecteurs qui forment les arêtes de la maille sont appelées les paramètres de la maille.



Exemple d'un réseau spatial

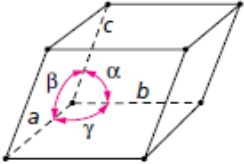
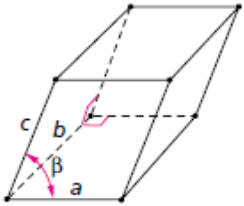
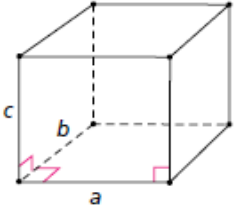
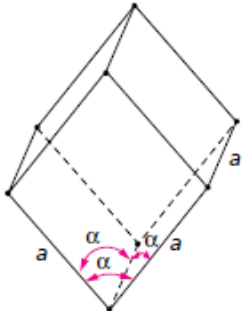
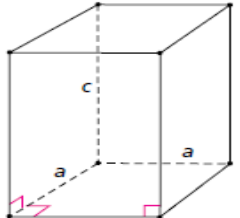
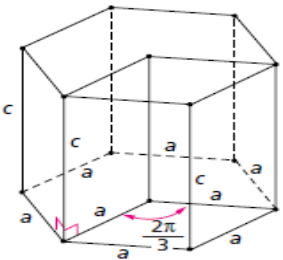
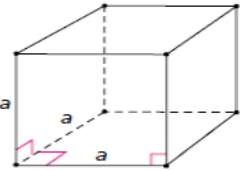


Exemple d'une maille

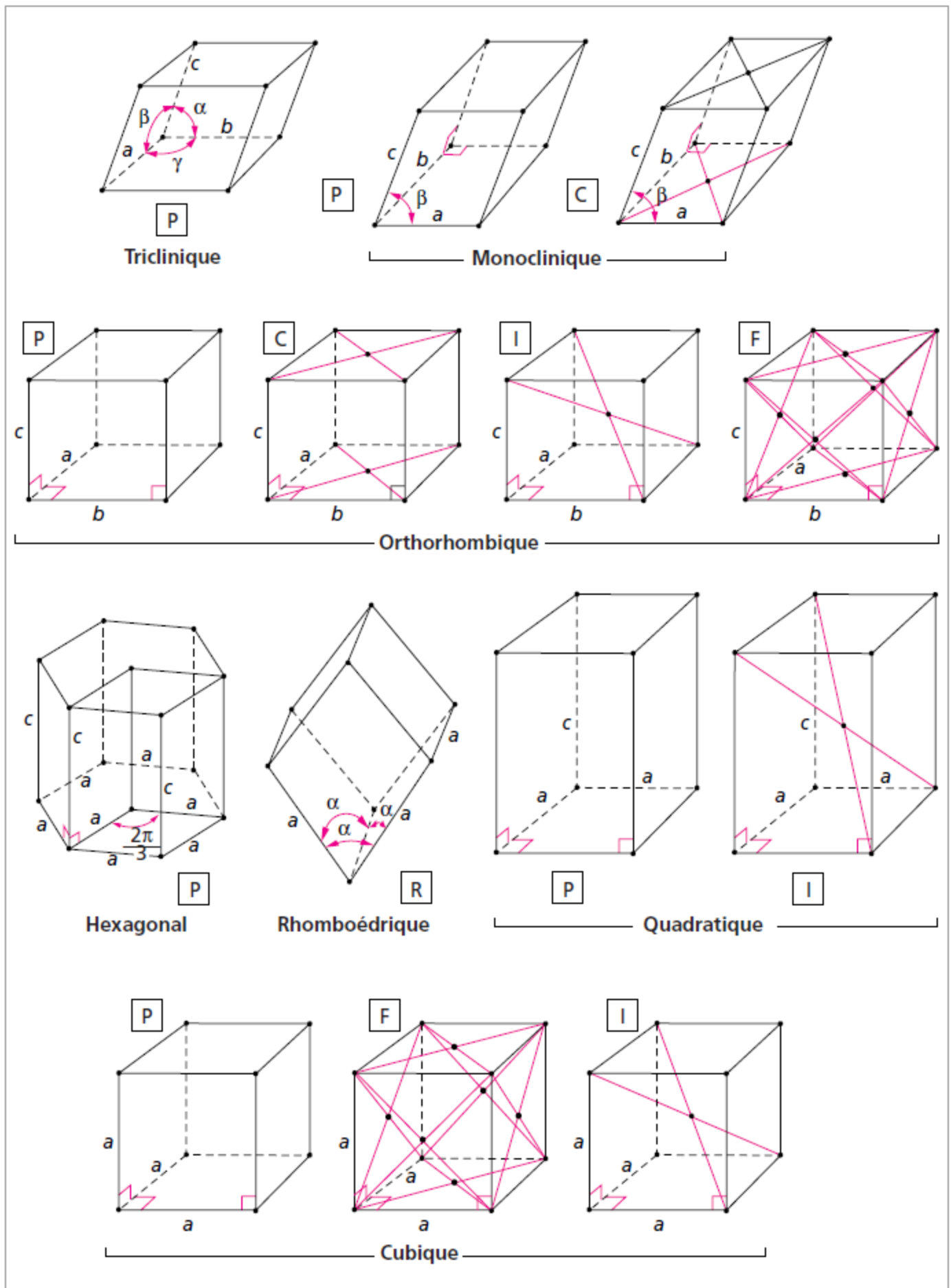
2.3. Systèmes cristallins et réseaux de Bravais

On dénombre *sept systèmes cristallins* qui diffèrent entre eux par leurs éléments de symétrie. Ce sont les systèmes triclinique, monoclinique, orthorhombique, hexagonal, rhomboédrique, quadratique et cubique.

Les distances a , b , c et les angles α , β , γ sont appelés les *paramètres* de la maille.

Système	Forme d'une maille caractéristique	Exemple
triclinique	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha$ (tous $\neq 90^\circ$) 	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
monoclinique	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ 	AsFeS
orthorhombique	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 	BaSO_4
rhomboédrique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ 	calcite CaCO_3
quadratique	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 	rutile TiO_2
hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$ 	graphite
cubique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 	NaCl

Pour obtenir les quatorze réseaux de Bravais, il est nécessaire de tenir compte des variantes centrées et à faces centrées qui s'ajoutent à certains systèmes cristallins primitifs.



3. Défauts de la structure cristalline

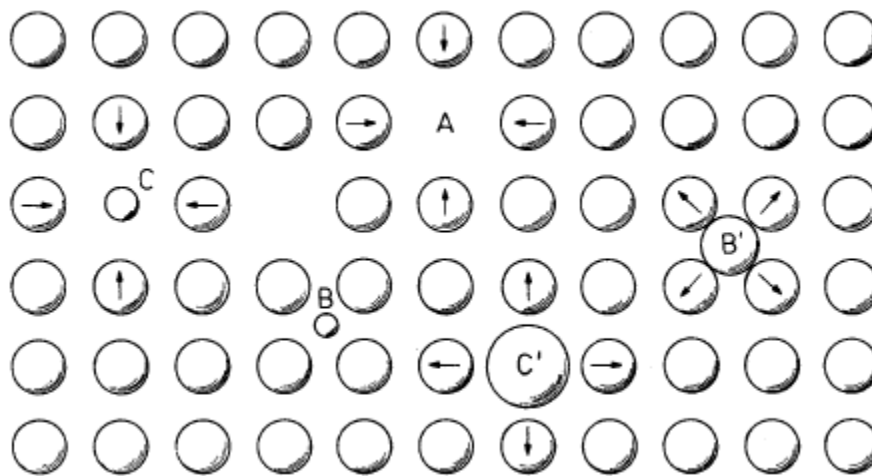
L'arrangement atomique cristal réel s'écarte localement de la structure du cristal idéal, décrit auparavant, en raison de la présence de défauts dans la structure cristalline. Ceux-ci modifient de manière considérable les propriétés des matériaux.

3.1. Défauts ponctuels

Lorsqu'un défaut existe à l'échelle d'un atome, on parle alors d'un *défaut ponctuel*.

3.1.1. Lacunes et atomes étrangers

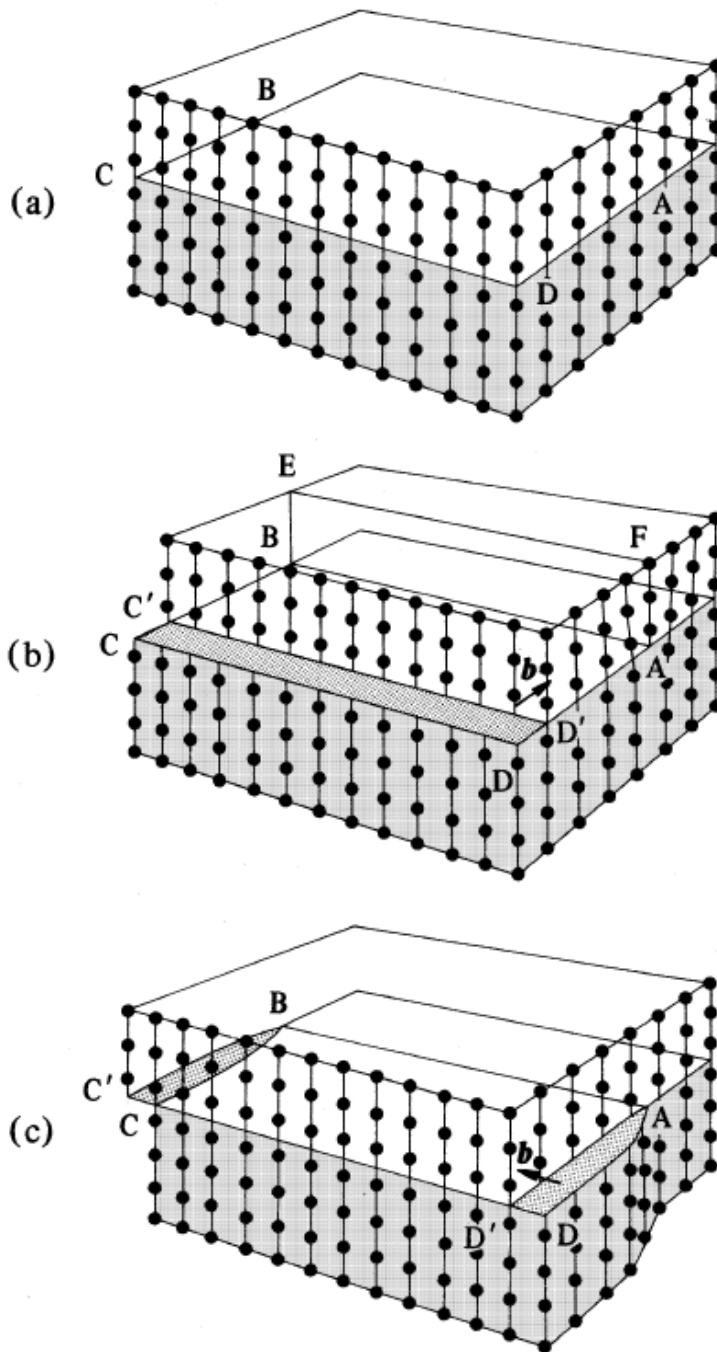
- La **lacune** caractérise l'absence d'un atome d'un site normal du réseau cristallin (A).
- L'**interstitiel** apparaît lorsqu'un atome étranger de petite taille (B) s'insère dans les espaces vides du réseau cristallin. Lorsqu'un atome constitutif du cristal est placé en insertion, on a affaire à un auto-interstitiel (B').
- L'**atome en substitution** résulte du remplacement d'un atome constitutif du cristal placé en position régulière par un atome étranger (C, C').



3.2. Défauts linéaires ou dislocation

Ils constituent des sortes de « plis » des plans atomiques dans le cristal, dont l'amplitude, égale à un nombre entier de distances interatomiques, permet de retrouver le cristal parfait à longue distance. On les appelle **dislocations**. Il existe deux types de dislocations par rapport au cristal parfait :

- (a) Cristal parfait
- (b) Dislocation coin
- (c) Dislocation vis

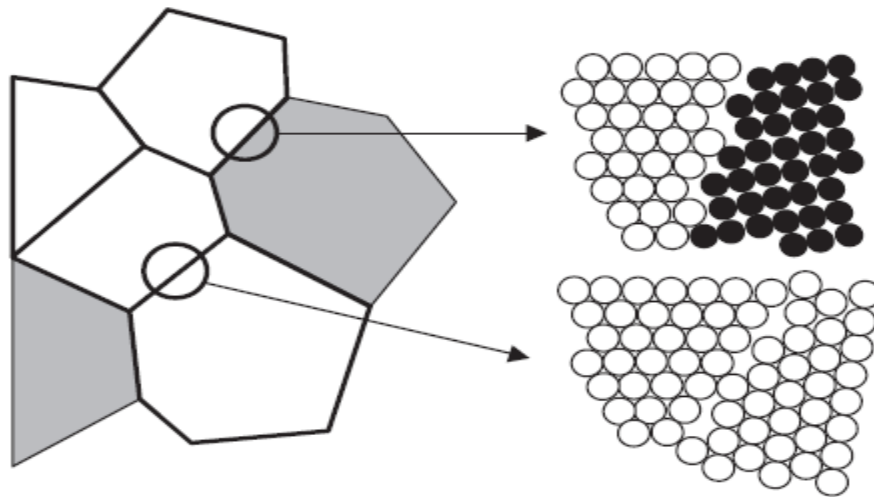


3.3. Défauts bidimensionnels

Les défauts de surface peuvent être divisés en joints de grains et en macles.

3.3.1. Joints de grains

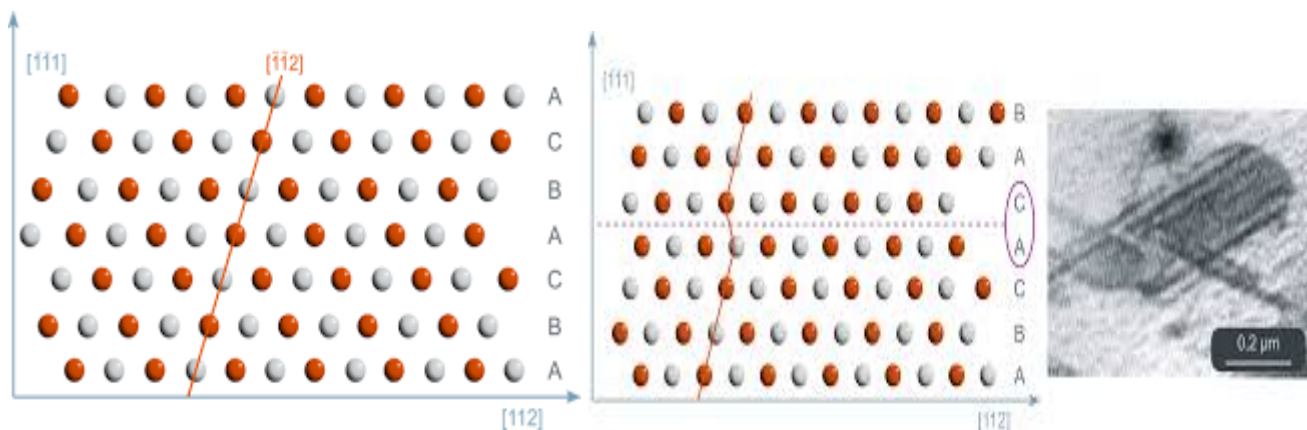
Les matériaux cristallins couramment utilisés sont généralement formés d'un ensemble de petits cristaux (de grains). Les surfaces d'accolement de grains adjacents sont des joints de grains. Ils assurent la cohésion des cristaux d'orientations différentes. Dans ces joints, les atomes occupent des positions intermédiaires entre les nœuds des réseaux adjacents sans que les liaisons atomiques soient rompues.



Joints de grain

3.3.2. Les macles

Les macles sont des défauts dans l'ordre d'empilement des couches denses des atomes. Dans un réseau cfc, l'ordre d'empilement des plans compacts est théoriquement ABC ABC ABC. Au cours de la solidification d'un métal ou de la recristallisation d'un solide, cet ordre 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 ABC ACB.



3.4. Défauts volumiques

On distingue trois types de défauts volumiques.

3.4.1. Les pores

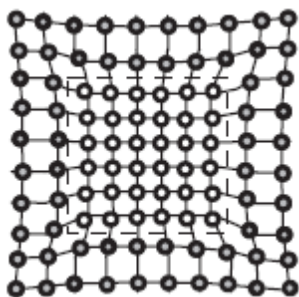
Ce sont des cavités fermées à l'intérieur d'un cristal ou d'un polycristal.

3.4.2. Les inclusions

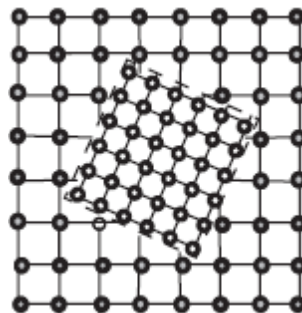
Ce sont des particules d'un solide de nature différente enrobées dans le solide principal ou matrice.

3.4.3. Les précipités

Ce sont des particules solides de petite taille entièrement enrobées à l'intérieur d'un grain qui constitue sa matrice.



Précipité cohérent



Précipité incohérents