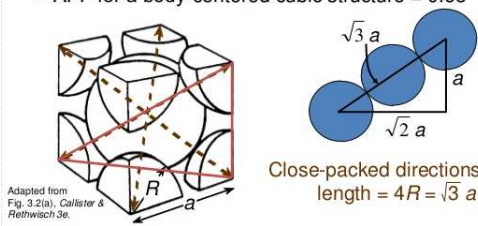


II. Les cristaux métalliques

II.1. Structure cubique centrée : C.C

Atomic Packing Factor: BCC

- APF for a body-centered cubic structure = 0.68



Adapted from Fig. 3.2(a), Callister & Rethwisch 3e.

Close-packed directions: length = $4R = \sqrt{3} a$

atoms unit cell: 2

volume atom: $\frac{4}{3} \pi (\frac{\sqrt{3}a}{4})^3$

volume unit cell: a^3

APF = $\frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi (\frac{\sqrt{3}a}{4})^3}{a^3}$

Coordinance :

Nombre de plus proches voisins à égale distance d'un atome donné

8 atomes à $a \sqrt{3}/2$

Compacité : Taux d'occupation réel de l'espace par les atomes

Volume occupé par tous les atomes

Volume de la maille

C = 0,68 = 68%

soit 32 % de vide

Masse volumique : densité **volumique de masse**, grandeur physique qui caractérise la **masse** d'un matériau par unité de volume.

$$\rho = \frac{N \times M}{N_a \times a^3}$$

M la masse molaire
N_a nombre d'Avogadro
N_a = 6,022 140 76(12) × 10²³ mol⁻¹.

Le volume de la maille élémentaire est égal au produit mixte des vecteurs de base : $(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c}$

$$c = \frac{\text{volume occupé}}{\text{volume disponible}} = \frac{\text{volume des } k \text{ atomes d'une maille}}{\text{volume de cette maille}} = \frac{\sum_{j=1}^k \frac{4}{3} \pi R_j^3}{(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c}}$$

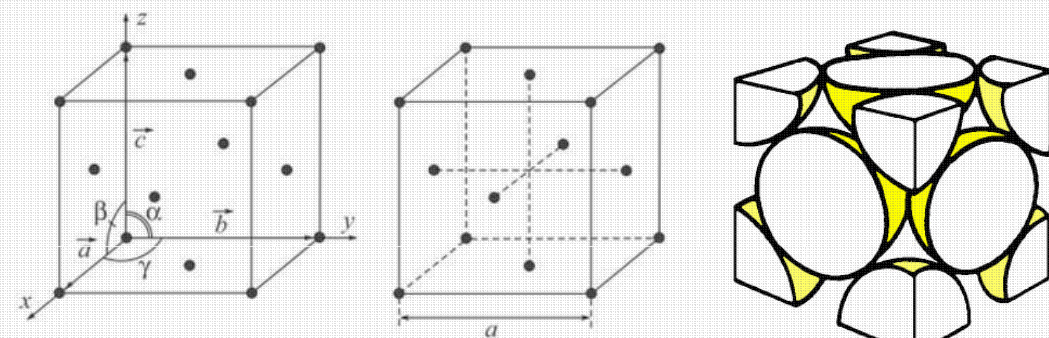
31

II. Les cristaux métalliques

II.2. Structure cubique à faces centrées : C.f.C

Exemples :

- Métaux de transition (*Cu, Ni, Ag, Au, Fe_γ,...*) et métal *Al*
- alcalino-terreux : *Ca, Sr*



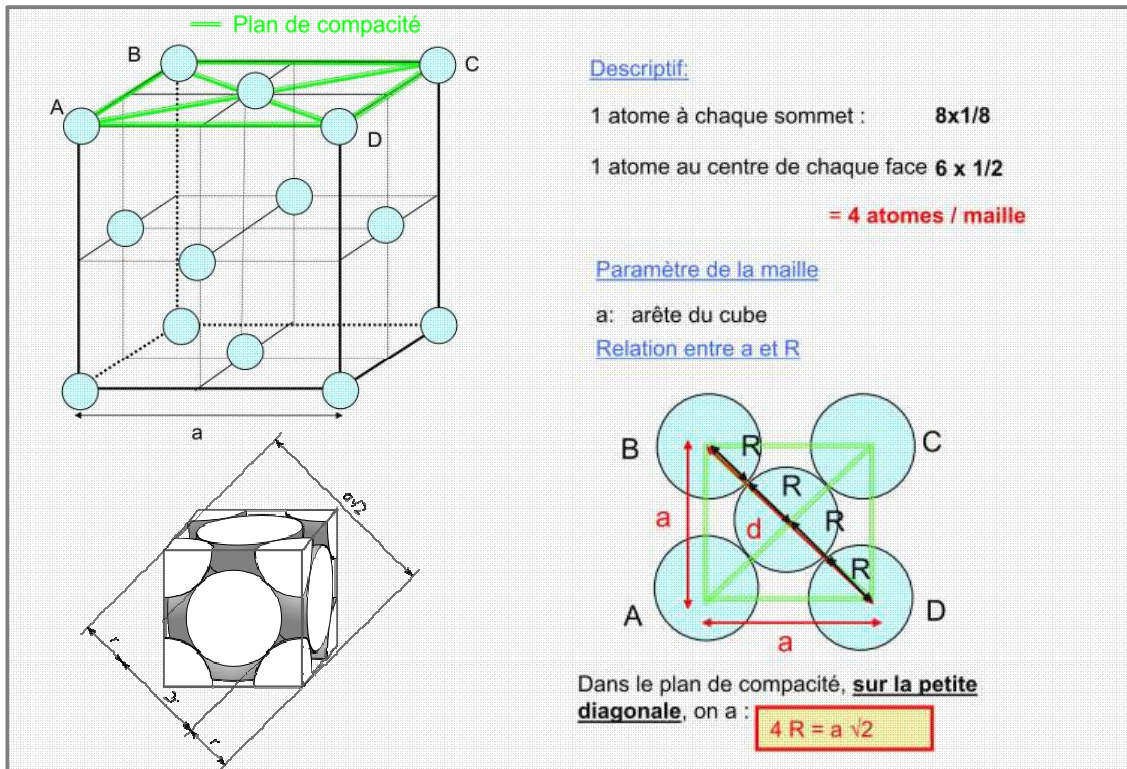
a Paramètres de maille et relation entre a et R

- Pour une maille c.f.c. : $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Les atomes sont tangents le long de la diagonale d'une face : $4R = a\sqrt{2}$, soit $a = 2\sqrt{2}.R$

II. Les cristaux métalliques

II.2. Structure cubique à faces centrées : C.f.C



Plan de compacité

Descriptif:

- 1 atome à chaque sommet : $8 \times \frac{1}{8}$
- 1 atome au centre de chaque face $6 \times \frac{1}{2}$
- = 4 atomes / maille**

Paramètre de la maille

a: arête du cube

Relation entre a et R

Dans le plan de compacité, sur la petite diagonale, on a : **$4 R = a \sqrt{2}$**

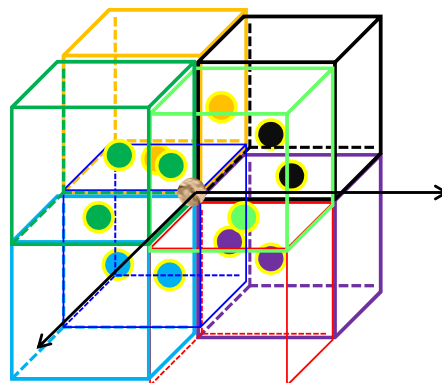
33

II. Les cristaux métalliques

II.2. Structure cubique à faces centrées : C.f.C

Coordinance :

Nombre de plus proches voisins à égale distance d'un atome donné

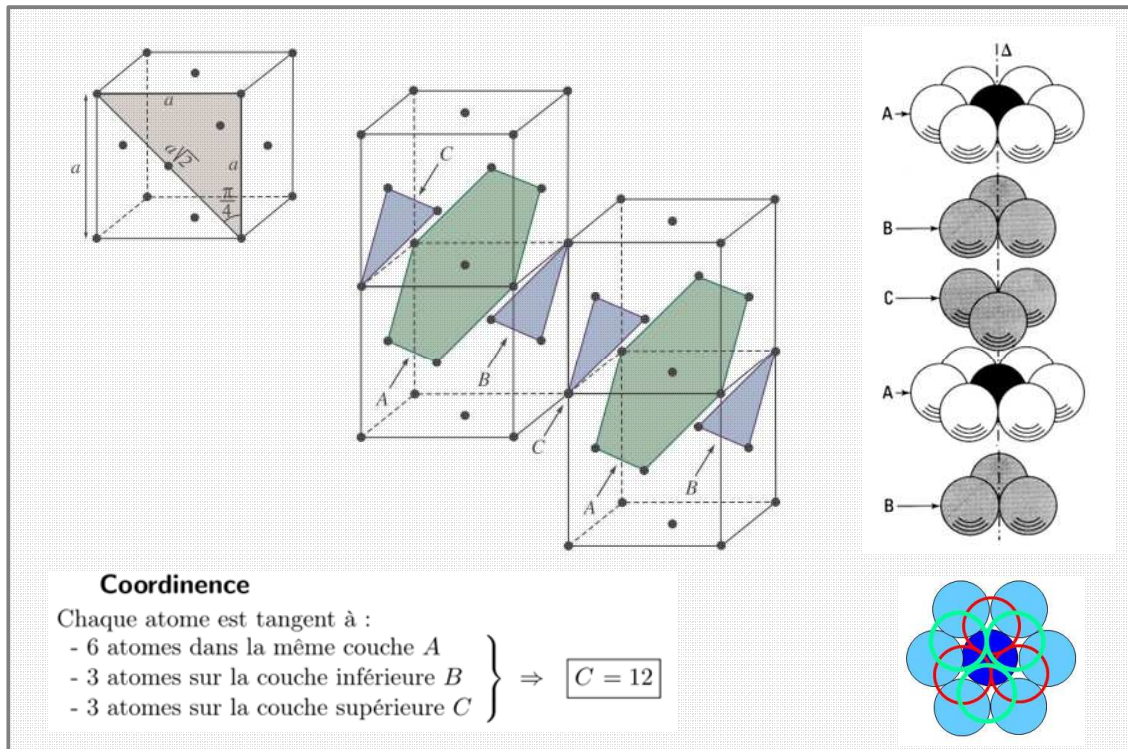


12 atomes à $a \sqrt{2}/2$

34

II. Les cristaux métalliques

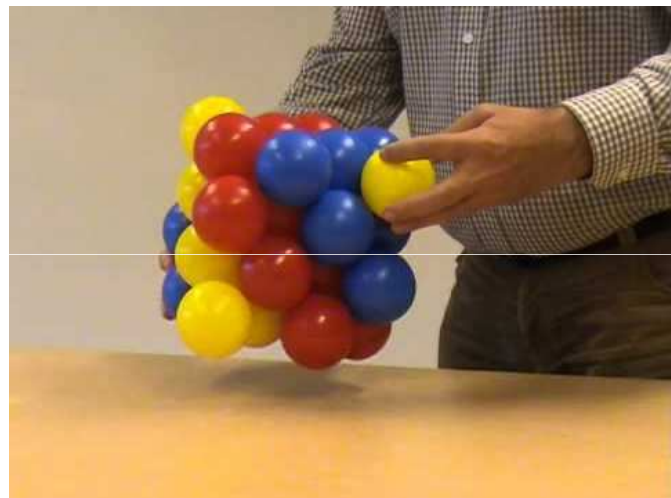
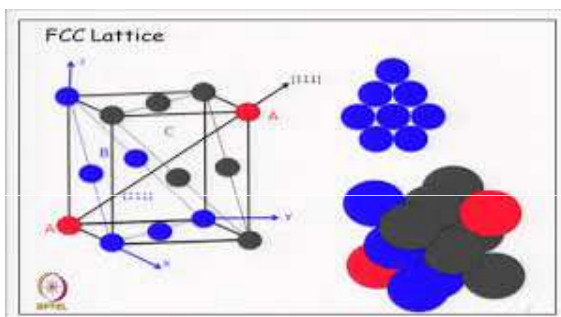
II.2. Structure cubique à faces centrées : C.f.C



35

II. Les cristaux métalliques

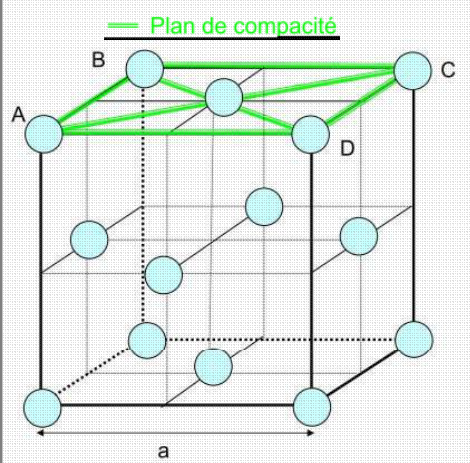
II.2. Structure cubique à faces centrées : C.f.C



36

II. Les cristaux métalliques

II.2. Structure cubique à faces centrées : C.f.C



Compacité :

Volume occupé par tous les atomes
 Volume de la maille

→ $C = 0,74 = 74\%$
 soit 26 % de vide

On dit que le système est **COMPACT**

Masse volumique :

$$\rho = \frac{N \times M}{N_a \times a^3}$$

Compacité

$$C = \frac{\text{Volume des atomes}}{\text{Volume d'une maille}} = \frac{Z \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot R^3}{a^3} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{(2\sqrt{2} \cdot R)^3} \Rightarrow C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74 = 74\%$$

37

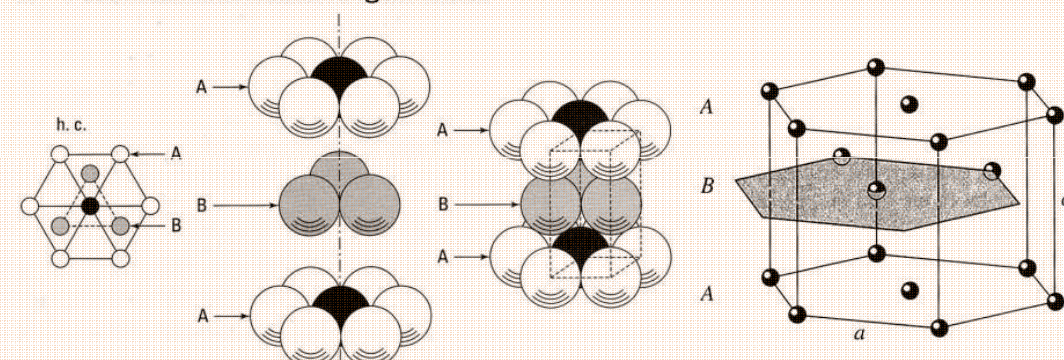
II. Les cristaux métalliques

II.3. Structure « hexagonale compact » : h.c

Exemples :

- H, He
- alcalino-terreux : Mg, Be
- Ti, Zn, Cd, ...

a Paramètre de maille et géométrie



• La nature de la maille est un **prisme droit à base hexagonale**, constituée de 3 mailles primitives.
 La **maille primitive** (cf. ci-dessous) est un **prisme droit à base losange** :

38

II. Les cristaux métalliques

II.3. Structure « hexagonale compact » : h.c

■ The hexagonal close-packed (HCP) structure (left) and its unit cell.

Volume = $a_0^2 c_0 \cos 30^\circ$

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

Maille : prisme droit à base hexagonale

Pseudo maille : prisme droit à base losange (1/3 de la maille)

39

II. Les cristaux métalliques

II.3. Structure « hexagonale compact » : h.c

Paramètres de la maille
a: arêtes des bases hexagonales
c: Hauteur du prisme

Coordinance :
 $6 + 2 \times 3 = 12$

Nombre d'atomes par maille hexagonale:

1 atome à chaque sommet :	$12 \times \frac{1}{6}$
1 atome au centre des 2 bases :	$2 \times \frac{1}{2}$
3 atomes à $c/2$:	3×1
= 6 atomes / maille	

OU

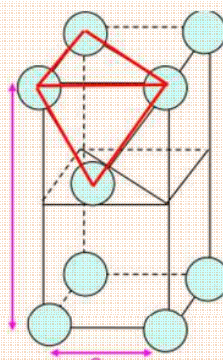
Nombre d'atomes par prisme droit à base losange:

1 atome à chaque sommet :	$8 \times \frac{1}{8}$
1 atome à $c/2$:	1
= 2 atomes / maille élémentaire	

40

II. Les cristaux métalliques

II.3. Structure « hexagonale compact » : h.c



Volume de la maille élémentaire

$$V = a \times AM \times c = a \times a \frac{\sqrt{3}}{2} \times 2\sqrt{\frac{2}{3}}a$$

soit $V = \sqrt{2} a^3$

Compacité :

$$C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{\sqrt{2} a^3} = 0,74 = 74\%$$

Relation entre a et c

$a = 2R$

$c = f(a)?$

Soit M: milieu de l'arête BC

Triangle AMC rectangle en M

$$AM^2 + MC^2 = AC^2$$

$$AM^2 + (a/2)^2 = a^2$$

$$AM^2 = a^2 - a^2/4 = \frac{3}{4} a^2$$

Projection de D sur le plan ABC: point H

HD = c/2

Propriété du projeté: AH = 2/3 AM

$$AH = 2/3 a \sqrt{3/4} = 1/\sqrt{3} a = x$$

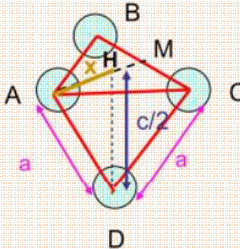
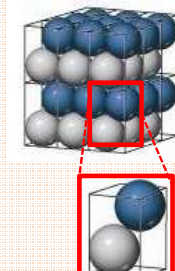
Triangle AHD rectangle en H

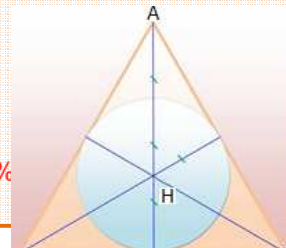
$$AH^2 + HD^2 = AD^2$$

$$x^2 + (c/2)^2 = a^2 \quad a^2/3 + c^2/4 = a^2$$

$$c^2/4 = 2/3 a^2 \quad c^2 = 8/3 a^2$$

soit $c = 2\sqrt{\frac{2}{3}}a$ soit $c = 4R\sqrt{\frac{2}{3}}$

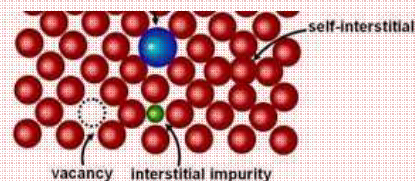


41

III. Les sites cristallographiques

Définition : Les sites cristallographiques (ou sites **interstitiels**) sont les **interstices** ou **lacune** de matière dans une maille.

Une maille contient nécessairement du **vide** puisque $C < 1$. Les sites cristallographiques peuvent donc être occupés par des entités chimiques **étrangères**.



Il existe trois sortes de sites cristallographiques :
les sites **cubiques**, les sites **octaédriques** et les sites **tétraédriques**.

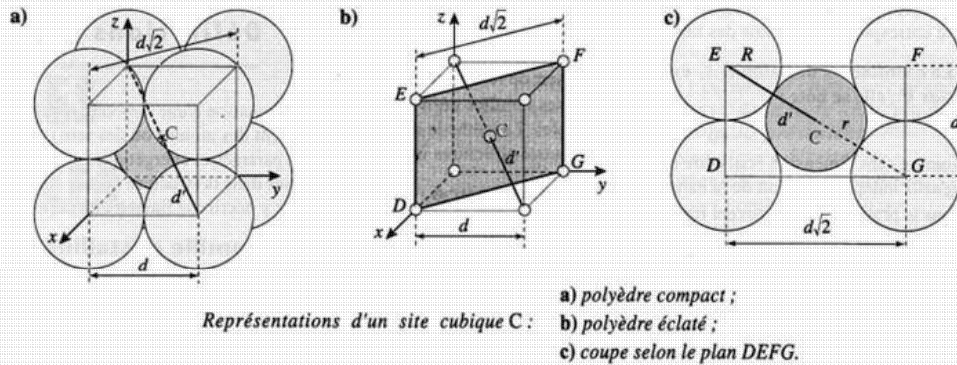
◇ **Définition :** On considère que le réseau hôte est constitué de sphères de rayon R tangentes les unes avec les autres selon certaines directions de la structure cristalline.
L'habitabilité d'un site interstitiel est le rayon r du plus gros atome qui puisse s'insérer dans le site considéré sans déformer la structure du réseau hôte.

42

III. Les sites cristallographiques

III.1. Sites cubiques

- Le site cubique dont le polyèdre de coordination est un cube d'arête d aux huit sommets occupés par des sphères V identiques possède une **coordination** : $C = 8$



- Habitabilité** d'un site cubique $[C]$:

- les sphères de rayon R et r_C peuvent au mieux être tangentes selon d' , la moitié de la grande diagonale du cube d'arête d :

$$R + r_C \leq d' \Leftrightarrow R + r_C \leq \frac{d\sqrt{3}}{2}$$

- les sphères de rayons R étant tangentes selon l'arête d : $d = 2.R$

$$\left. \begin{array}{l} - \text{ Soit : } R + r_C \leq \frac{d\sqrt{3}}{2} \\ d = 2.R \end{array} \right\} \Rightarrow R + r_C \leq R\sqrt{3} \Leftrightarrow \frac{r_C}{R} \leq \sqrt{3} - 1 \simeq 0,732$$

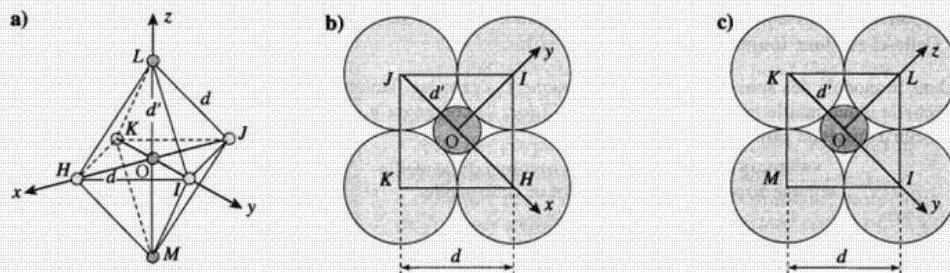
Soit, un rayon limite pour le site cubique : $r_{C,\text{lim}} = 0,732.R$

43

III. Les sites cristallographiques

III.2. Sites octaédriques

- Le site octaédrique dont le polyèdre de coordination est un octaèdre d'arête d aux six sommets occupés par des sphères V identiques possède une **coordination** : $C = 6$



- Habitabilité** d'un site octaédrique $[O]$:

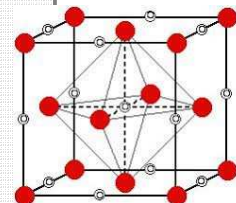
- les sphères de rayon R et r_O peuvent au mieux être tangentes selon d' , la moitié de la diagonale du carré d'arête d :

$$R + r_O \leq d' \Leftrightarrow R + r_O \leq \frac{d\sqrt{2}}{2}$$

- les sphères de rayons R étant tangentes selon l'arête d : $d = 2.R$

$$\left. \begin{array}{l} - \text{ Soit : } R + r_O \leq \frac{d\sqrt{2}}{2} \\ d = 2.R \end{array} \right\} \Rightarrow R + r_O \leq R\sqrt{2} \Leftrightarrow \frac{r_O}{R} \leq \sqrt{2} - 1 \simeq 0,414$$

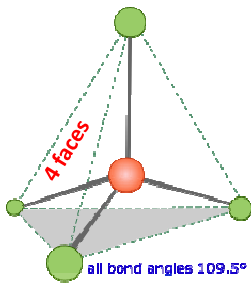
Soit, un rayon limite pour le site octaédrique $r_{O,\text{lim}} = 0,414.R$



44

III. Les sites cristallographiques

III.3. Sites tétraédriques



• Le site tétraédrique dont le polyèdre de coordination est un tétraèdre d'arête d aux quatre sommets occupés par des sphères V identiques possède une coordination : $C = 4$

a) b) c) $d\sqrt{2}/2$

Représentations d'un site tétraédrique T : a) polyèdre compact ; b) polyèdre éclaté ; c) coupe selon le plan NPQS.

• **Habitabilité** d'un site tétraédrique $[T]$:

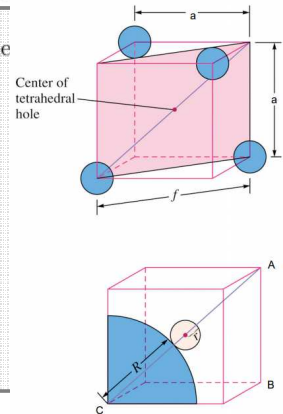
- les sphères de rayon R et r_T peuvent au mieux être tangentes selon d' , la moitié de la grande diagonale du cube d'arête $a = \frac{d}{\sqrt{2}}$ dans lequel s'inscrit le tétraèdre :

$$R + r_T \leq d' \Leftrightarrow R + r_T \leq \frac{a\sqrt{3}}{2} \Leftrightarrow R + r_T \leq \frac{d\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}$$

- les sphères de rayons R étant tangentes selon l'arête d : $d = 2.R$

$$\left. \begin{array}{l} - \text{ Soit : } R + r_T \leq \frac{d}{2} \cdot \sqrt{\frac{3}{2}} \\ d = 2.R \end{array} \right\} \Rightarrow R + r_T \leq R\sqrt{\frac{3}{2}} \Leftrightarrow \frac{r_T}{R} \leq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \approx 0,225$$

Soit, un rayon limite pour le site tétraédrique $r_{O,\text{lim}} = 0,225.R$



III. Les sites cristallographiques

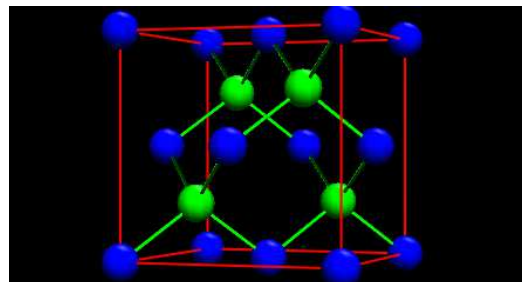
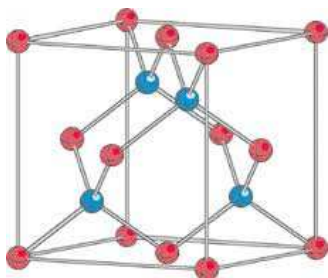
Exercice d'application

Structure du carbone solide (mines MP 2006)

Le carbone solide existe dans la nature sous deux structures cristallines différentes : le graphite et le diamant.

- 1- Représenter la maille cristalline du diamant.
- 2- Définir et calculer la coordination et le nombre d'atomes par maille.
- 3- Donner la relation liant le paramètre de maille noté a et le rayon r d'un atome de carbone.
- 4- En déduire la compacité du diamant (la valeur numérique devra être calculée).
- 5- Calculer la masse volumique du diamant.
- 6- Le diamant contient-il des sites permettant d'accueillir des atomes supplémentaires ? Si oui, combien sont-ils et où se situent-ils ?
- 7- Exprimer la densité du graphite en fonction de la longueur de liaison l_1 carbone-carbone dans les feuillets et de la distance l_2 entre les feuillets. Sachant que la densité du graphite est proche de 2,3 et que $l_1 = 0,142\text{nm}$, en déduire une valeur approximative de l_2 .

Données : $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; Nombre d'Avogadro : $6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$; Rayon de l'atome de carbone : $r = 8.10^{-11} \text{ m}$.



III. Les sites cristallographiques

Exercice d'application

SOLUTION

1- Les atomes de C occupent une cfc avec la moitié des sites tétraédriques occupés

2- La coordinence d'un atome est le nombre d'atomes les plus proches à cet atome. Chaque atome est entouré de 4 atomes proches → coordinence égale à 4.

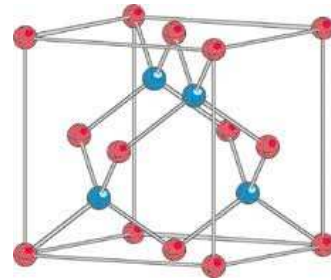
Nombre d'atomes par maille = $4 \times 1/4 + 6 \times 1/2 + 8 \times 1/8 = 8$ atomes par maille.

3- Les atomes sont tangents selon la grande diagonale du cube (site tétraédrique) → $2r = a\sqrt{3}/4$.

4- La compacité est : $C = \frac{8(4\pi/3)r^3}{a^3}$ et $2r = a\sqrt{3}/4 \rightarrow C = 0,34$.

5- La masse volumique est : $\rho = \frac{8M_C}{N_A a^3} = 3,2(\text{Kg.m}^{-3})$.

6- Sites tétraédriques : les centres des 4 tétraèdres vides soit 4 par maille.
Sites octaédriques : un au centre du cube et 12 au milieu des arêtes soit 4 par maille.



47

III. Les sites cristallographiques

III.4. Site interstitiel préférentiel

Règle :

Pour un rapport $\frac{r}{R}$ fixé, lorsque plusieurs sites sont permis, l'atome étranger occupera préférentiellement le site interstitiel de coordinence la plus faible.

Ex : Si $\frac{r}{R} = 0,40$:

- les sites [T] sont interdits
- les sites [O] et [C] sont permis, mais l'occupation d'un site [O] sera prioritaire devant celle d'un site [C]
- i.e., les atomes étrangers commencent par occuper les sites octaédriques [O]
- si les atomes étrangers sont en excès, ils occuperont également les sites cubiques [C]

coordinence	site	$\frac{r}{R}$			
		0	$\frac{\sqrt{3}-1}{2}$ 0,225	$\frac{\sqrt{2}-1}{2}$ 0,414	$\frac{\sqrt{3}-1}{2}$ 0,732
8	cubique C			Pref	
6	octaédrique O		Pref.		
4	tétraédrique T	Pref.			

Domaines d'existence des sites interstitiels existant dans les structures des corps simples. Les zones hachurées correspondent à des valeurs interdites du rapport r/R . Pour un rapport donné, le site interstitiel préférentiel est caractérisé par le symbole Pref.

48

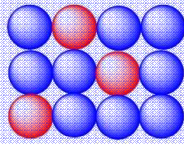
V. Les alliages

alliages : Ce sont des systèmes formés de **mélanges de métaux**.

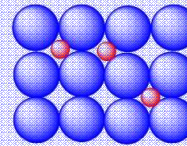
Dans certains cas, on obtient des alliages par addition à un métal d'un non-métal

2 types d'alliages :

Solution solide de **SUBSTITUTION**

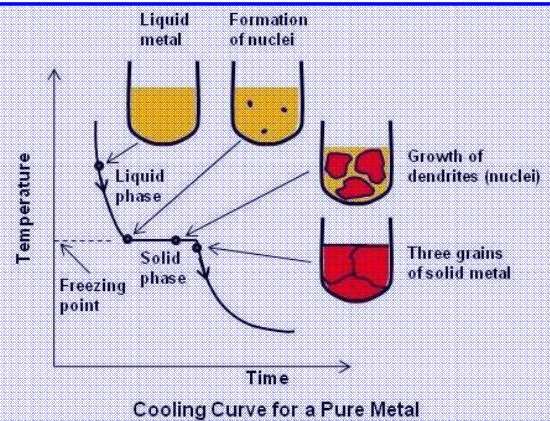


Solution solide d'**INSERTION**



Alliage = solide obtenu par **crystallisation** d'un mélange de **au moins 2 métaux liquides**. Après **solidification**, on obtient un solide polycristallin et dans ce réseau, on va trouver des atomes des deux métaux (ex : AuCu)

Une **solution solide** est un mélange d'éléments à **l'échelle atomique**, et c'est analogue à un mélange de liquides qui sont solubles l'un dans l'autre.



V. Les alliages

IV.1. Solution solide de **SUBSTITUTION**

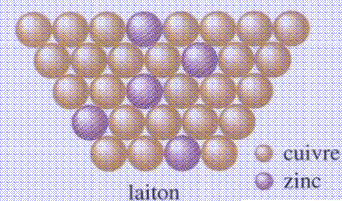
Dans ce type de solution solide, les atomes **du soluté B** occupent des sites normalement occupés par des atomes de **A (solvant)** dans le métal pur.

Si les 2 métaux **crystallisent dans le même système** ;

Si les 2 métaux ont des **rayons atomiques voisins** ;

→ Le réseau conserve la même structure ;

Mais il comporte des atomes de l'un et de l'autre métal, répartis au hasard.



Les solutions solides de substitution peuvent être formées d'atomes de remplacement **non voulu** (atome étranger de substitution) donc de **défauts ponctuels** ou d'atomes de remplacement **voulu** = **alliage**.

Deux types de solutions solides de substitution peuvent être distinguées : ● Dans les solutions **désordonnées**, les atomes de B sont répartis au hasard. ● A l'opposé, dans les solutions **ordonnées**, les atomes de soluté B sont répartis de façon régulière.

V. Les alliages

V.2. Solution solide d'INSERTION

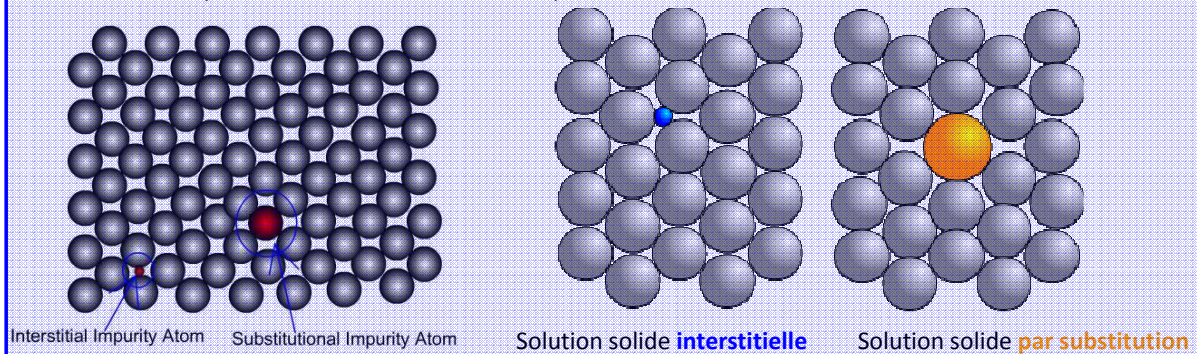
Dans un réseau métallique, il existe, entre les atomes, des INTERSTICES (ou SITES INTERSTICIELS).

Ils sont de 2 types:

SITES OCTAEDRIQUES

SITES TETRAEDRIQUES

Si les atomes de l'élément B ont un rayon atomique suffisamment faible, ils vont pouvoir s'introduire dans les **interstices** de la structure de A, donnant ainsi naissance à une **solution solide d'insertion** (ou solution solide **interstitielle**)



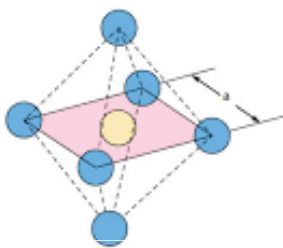
51

V. Les alliages

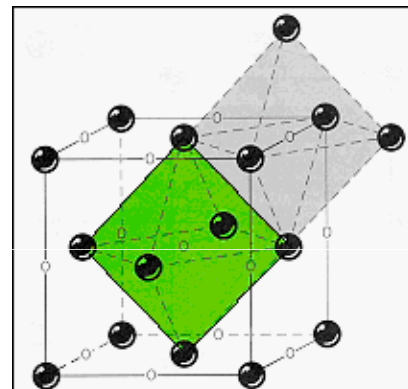
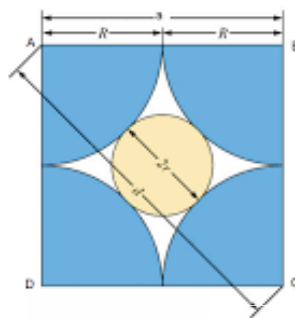
V.2. Solution solide d'INSERTION

a. Sites octaédriques

Octahedral Holes



Site octaédrique \star =
centre d'un octaèdre
= à égale distance
de 6 atomes



1 au centre du cube + 1 au milieu de chaque arête

$$1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 \text{ sites octaédriques/maille cfc}$$

• Règle 1 : Dans une structure c.f.c., et plus généralement dans une structure compacte, il y a autant de sites octaédriques [O] que d'atomes constituant le réseau hôte : $N_O = Z$

52

V. Les alliages

V.2. Solution solide d'INSERTION

a. Sites tétraédriques

α) Sites tétraédriques [T]

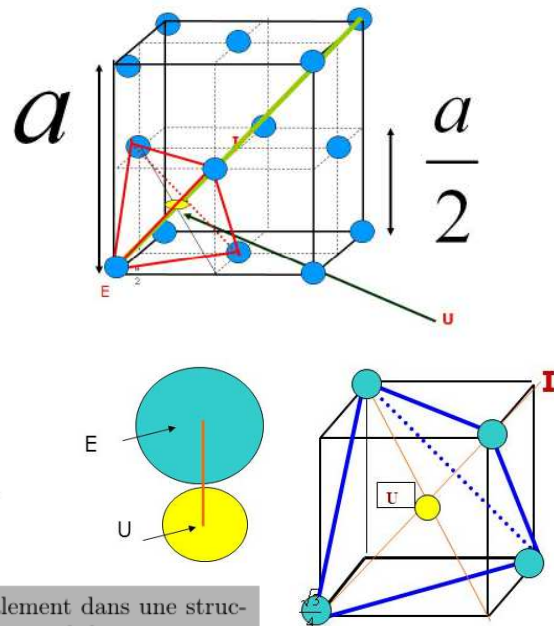
- Localisation des sites [T] dans une maille F :
8 au centre de 8 cubes de côté $\frac{a}{2}$.
- Nombre de sites tétraédriques appartenant à la maille c.f.c. :

$$N_T = 8$$

$$R + r_T = a \frac{\sqrt{3}}{4}$$

- Règle 2 : Dans une structure c.f.c., et plus généralement dans une structure compacte, il y a deux fois plus de sites tétraédriques [T] que d'atomes constituant le réseau hôte : $N_T = 2.Z$

Représentation d'un site tétraédrique dans une maille CFC.



53

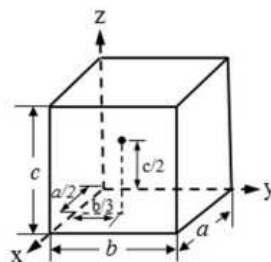
Les coordonnées d'un point dans une maille

Point Coordinates

Position of any point in a unit cell is given by its coordinates or distances from the x, y and z axes in terms of the lattice vectors a, b and c.

Thus the point located at $a/2$ along x axis, $b/3$ along y axis and $c/2$ along z axis, as shown in the figure below, has the

coordinates $\frac{1}{2} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$



54