

Rappels atomistiques, structure des métaux, des alliages et des céramiques

Société Francophone de Biomatériaux Dentaires

A. RASKIN

Date de création du document 2009-2010

Table des matières

I ENC :	3
II Introduction	4
III Les liaisons atomiques	6
III.1 La molécule	6
III.2 Origine des liaisons interatomiques	7
III.3 Type de liaisons	7
III.4 Les liaisons chimiques	8
III.5 Les liaisons physiques	11
IV Arrangement structural des solides cristallins	14
IV.1 Le cristal parfait	14
IV.1.1 Le réseau cristallin	14
IV.1.2 Structure cristalline	17
IV.2 Formation des solides	21
IV.3 Le cristal réel	25
V Structure des métaux	32
V.1 Généralités	32
V.2 Solidification des métaux	32
VI Structure des alliages	34
VI.1 Généralités	34
VI.2 Solutions solides d'insertion	35
VI.3 Solutions solides de substitution	36
VII Structure des céramiques	39
VII.1 Introduction	39
VII.2 Céramique – le matériau	39
VIII Annexes	42

OBJECTIFS

ENC :

- Connaître la structure et en particulier la structure cristalline des solides et particulièrement des métaux, des alliages et des céramiques utilisés en odontologie.

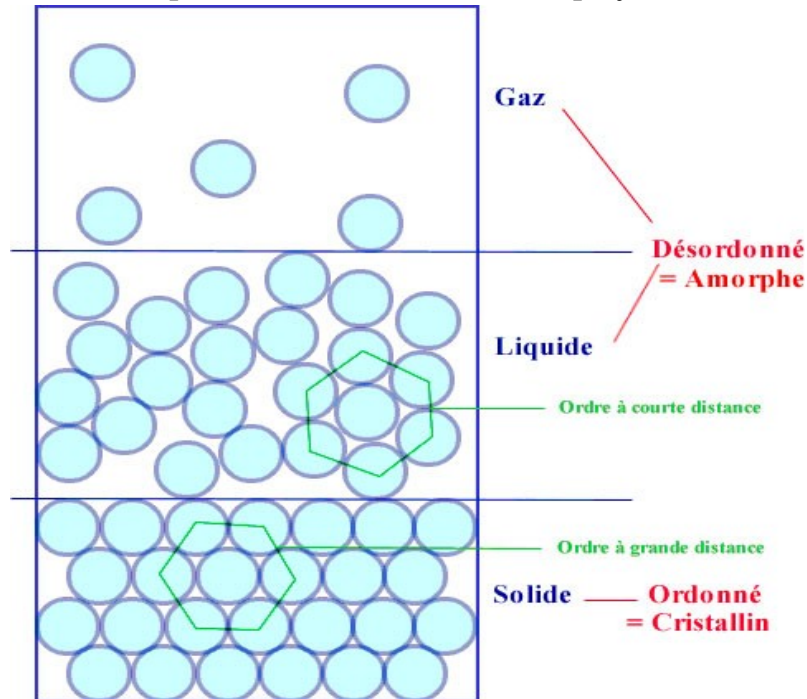
I INTRODUCTION

Tous les matériaux qui nous entourent sont formés d'atomes et de molécules. L'arrangement et la relation qui existent entre ceux-ci expliquent certaines de leurs propriétés. Pendant longtemps les physiciens, en se fondant sur l'apparence immédiate des corps (*cf. glossaire*) qui nous entourent, ont distingué les états solide, liquide et gazeux. La classification actuelle repose sur la structure atomique des matériaux et ne considère plus que deux états principaux : l'**état désordonné** et l'**état ordonné (Figure 1)**.

Rem : Le solide est dur et ne se déforme pas. Au contraire, un liquide et un gaz se déforment, ils prennent la forme du récipient dans lequel on les place ; Le solide, placé régulièrement, forme des cristaux. Dans un cristal, il y a donc un ordre.

Dans l'état désordonné, les atomes ou molécules constituant la matière sont disposés de façon essentiellement aléatoire. Les gaz et les liquides de l'ancienne classification appartiennent naturellement à cette catégorie, mais aussi les solides amorphes, tels que les *verres (cf. glossaire)* ou certains *polymères (cf. glossaire)*, qui peuvent être en fait considérés comme des liquides de *viscosité (cf. glossaire)* très élevée. A l'opposé, dans l'état ordonné ou *cristallin (cf. glossaire)*, les éléments constitutifs (atomes, ions ou molécules) sont répartis de façon régulière suivant les trois directions de l'espace. Ces matériaux sont parfois qualifiés de « vrais solides ». **La plupart des objets qui nous entourent relèvent de cette catégorie.**

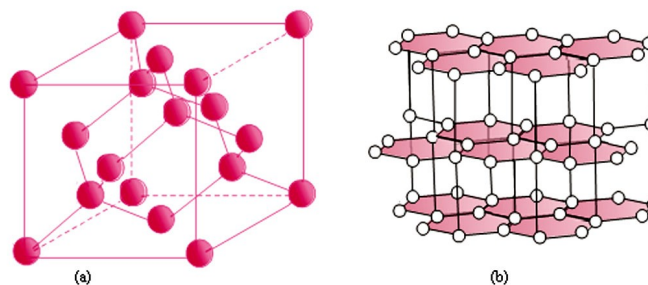
Figure 1 : Etat désordonné (amorphe) du gaz et des liquides. Etat ordonné (cristallin) des solides à l'exception des verres et de certains polymères.



Dans certains cas, peu fréquents, les solides cristallins apparaissent sous la forme de monocristaux : quartz, pierres précieuses, etc. L'ordre tridimensionnel se manifeste alors par leur aspect géométrique : faces planes se coupant suivant des arêtes vives et faisant entre elles des angles bien déterminés.

Ex : le diamant est formé de carbone comme le charbon mais dans le charbon, le carbone est placé irrégulièrement. La différence entre le diamant et le graphite, également formé de carbone est la disposition des atomes et des plans cristallins (Figure 2).

Figure 2 : Structure cristalline du diamant (a) et du graphite (b)



Le plus souvent, en revanche, les matériaux cristallins sont des agrégats d'une multitude de cristaux parfois très petits (de quelques microns à quelques centaines de microns). Dans ces polycristaux, le caractère ordonné de la matière, présent à l'échelle de chaque cristal, n'apparaît plus au niveau macroscopique. Les *métaux* (cf. glossaire) et les *alliages* (cf. glossaire) métalliques relèvent de cette description, de même que les *céramiques* (cf. glossaire) et certains *polymères* partiellement cristallins. Dans le cas des métaux, les cristaux de l'agrégat

sont appelés *grains* et les frontières entre ces cristaux *joints de grains* (cf. (Arrangement structural des solides cristallins :)).

La disposition des atomes ou des groupes d'atomes dans un solide cristallin, c'est-à-dire la structure cristalline de l'ensemble, dépend de plusieurs facteurs, en particulier du type de liaison entre les atomes (cf. (Les liaisons atomiques :)) et du nombre de premiers voisins, ou nombre de coordinence, que chaque atome peut accepter.

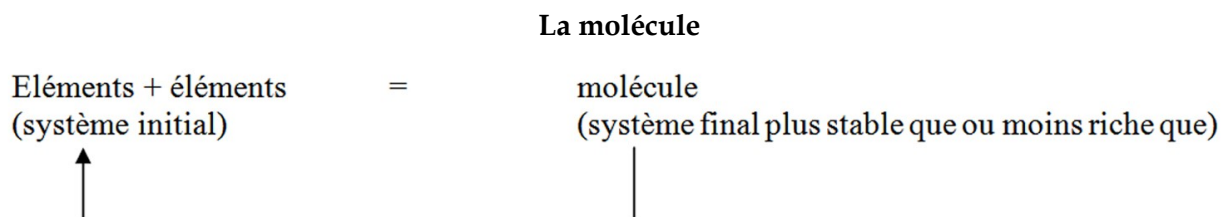
→ Le **nombre de premiers voisins** est le nombre d'atomes en contact avec un atome pris comme origine.

II LES LIAISONS ATOMIQUES

Lorsque deux atomes se lient, ils peuvent former une molécule. Cette liaison est appelée *liaison primaire*.

En fonction du degré d'interaction entre les atomes, un des trois états peut se former : gaz, liquide ou solide. Dans l'état gazeux, il y a peu ou pas de résistance au mouvement des atomes ou molécules, dans l'état liquide, la résistance est beaucoup plus importante mais les molécules peuvent se déplacer avec aisance. Par contre, dans l'état solide, le mouvement des atomes et des molécules est restreint à des vibrations localisées, bien que certains mouvements soient possibles par diffusion.

II.1 LA MOLÉCULE



Les entités chimiques dont nous sommes entourés sont des molécules, soit des combinaisons d'éléments (atomes) de nature et de nombre divers. Les éléments se combinent entre eux pour former des molécules ; il se crée entre les éléments des liaisons de différentes forces.

L'évolution d'un système est une évolution tendant non seulement vers un état de moindre énergie (facteur *enthalpique* (cf. *glossaire*) : ΔH°) mais aussi vers un état plus probable ou état de plus grand désordre (facteur *entropique* (cf. *glossaire*) : ΔS°). Dans la plupart des

réactions chimiques existe un compromis entre facteur enthalpique et facteur entropique.
 ΔG° (variation d'énergie libre standard) = $\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

Tout système mécanique tend vers un état d'énergie inférieur. Deux à plusieurs éléments s'associeront entre eux pour former une **MOLECULE** à condition que cette dernière réalise une entité chimique plus stable que les éléments de départ. La spontanéité *thermodynamique* (cf. glossaire) n'est toutefois pas le seul facteur à envisager pour expliquer le devenir d'une réaction chimique ; encore faut-il notamment que la réaction puisse se faire à une **VITESSE (cinétique)** appréciable.

La **MOLECULE** représente, à l'échelle microscopique, la plus petite partie d'un corps susceptible d'exister à l'état libre dans la nature tout en détenant l'ensemble des propriétés caractéristiques de la *substance* (cf. glossaire) originelle. Sauf rares exceptions, la molécule est un assemblage d'au moins deux éléments identiques ou non.

Il y a des corps simples = molécules constituées d'éléments identiques (ex. H₂, N₂, O₂, F₂, Cl₂,...)

Et des corps composés = molécules formées d'éléments de nature différentes (H₂S, H₂O, CH₃COOH, ...).

II.2 ORIGINE DES LIAISONS INTERATOMIQUES

Toutes les **LIAISONS** ont une origine commune : l'attraction électrostatique entre les charges positives du noyau atomique et les charges négatives des électrons.

Il y a des attractions et des répulsions entre les charges électriques des électrons et des noyaux. L'équilibre entre cette force de répulsion et la force d'attraction électrostatique conduit à l'existence d'une distance d'équilibre entre deux atomes, caractéristique de la liaison considérée.

Des charges électriques de même signe se repoussent et des charges électriques de signe différent s'attirent.

Ex : Na⁺ et Cl⁻ forme un cristal de chlorure de sodium.

S'il n'y avait pas de force (ou des forces extrêmement faibles) entre les atomes, il n'y aurait pas de molécule. C'est ce qui se passe avec les gaz rares (Ar, Kr, Xe, Ne), ils ne se combinent à rien. Et des forces qui se développent entre molécules donnent naissance à un solide ou un liquide.

L'énergie de liaison interatomique est l'énergie qu'il faut fournir pour briser la liaison. Elle s'exprime généralement en électrons-Volts (eV) par atome.

II.3 TYPE DE LIAISONS

On distingue deux types de liaisons :

- Les **LIAISONS CHIMIQUES** : elles donnent naissance à une nouvelle entité chimique. Cette liaison est très forte (énergie de liaison), de plusieurs électrons Volt. Ex : H (gaz) et O (gaz) donnent de l'eau H₂O (liquide).
- Les **LIAISONS PHYSIQUES** : ce sont des forces mais qui se développent entre molécules. Le résultat est un « état physique » (et non une nouvelle entité chimique), conduisant à une variation des propriétés physiques. Ces forces sont faibles, quelques dixièmes d'eV.
Ex : (1) M molécules d'eau à -10°C se rassemblent pour former de la glace. (2) L'eau (H₂O) devrait être un gaz à la t° ambiante (comme H₂S, H₂Se) or ce n'est pas le cas. Pourquoi ? parce qu'il se développent des forces entre les molécules d'eau qui n'existent pas entre les molécules H₂S et H₂Se (cf Liaison hydrogène).

II.4 LES LIAISONS CHIMIQUES

1- Principe : Règle de l'octet

Il existe des théories plus élaborées actuellement mais plus abstraites. On prendra donc l'ancien modèle.

On a remarqué que certains gaz (Ne, Ar, Kr, Xe) ont tous, sur leur couche périphérique, 8 électrons et sont chimiquement inertes. Et, dans leurs diverses combinaisons, les atomes ont tendance à acquérir la configuration électronique du gaz rare le plus voisin c'est-à-dire à avoir 8 électrons sur leur couche périphérique.

8 e⁻ : inertie ; < 8 e⁻ : la molécule réagit. Les atomes réagissent pour obtenir ces 8 électrons soit par : perte ou gain d'électrons : **liaison ionique**, mise en commun d'électrons : **liaison covalente**, **cas intermédiaires** (covalent + ionique), **liaison métallique**.

2- La liaison ionique

La liaison ionique = **métal fort + non-métal fort**

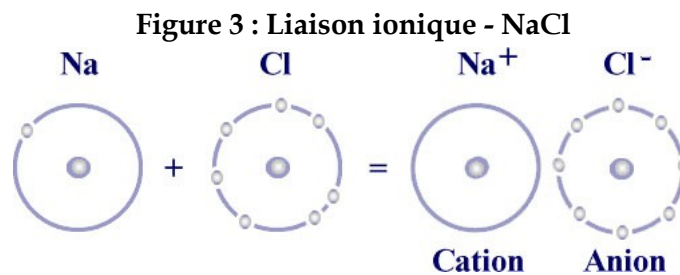
*Le **métal fort**, le plus fort de tous, se trouve à gauche et tout à fait en bas du tableau de Mendéléev : le **césium**. Le **non-métal fort**, le plus fort de tous, est à trouver à droite et tout à fait en haut : le **fluor**.*

La liaison ionique est basée sur le transfert effectif d'un à plus d'un électron de la couche périphérique du métal fort sur la couche périphérique du non-métal fort ; le métal est donneur potentiel d'électron(s), le non-métal, accepteur.

Une combinaison ionique est une combinaison constituée d'un *cation* (cf. glossaire) et d'un *anion* (cf. glossaire) , ions qui se maintiennent au voisinage l'un de l'autre, quasi au contact, par *attraction coulombienne* (cf. glossaire) .

→ Il existe 3 types de force dans le noyau. La première force est appelée interaction forte, c'est une force d'attraction qui agit à très petite distance (de l'ordre du femtomètre : 1.10^{-16} m). La seconde est une force de répulsion appelée interaction coulombienne, c'est à dire qu'elle caractérise la répulsion/attraction entre 2 charges électriques identiques/différentes. La troisième est la force d'interaction faible, qui si le bilan énergétique le permet, transforme un proton en neutron et un positron.

Ex : Na a 8e⁻ au total et 1e⁻ sur la couche périphérique, le Cl a 7 e⁻ sur la couche périphérique. Ce qui donne le NaCl (chlorure de sodium, sel de cuisine). Il se constitue un édifice très stable, très compact (**Figure 3**).

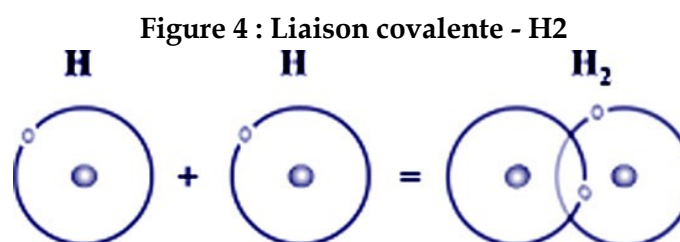


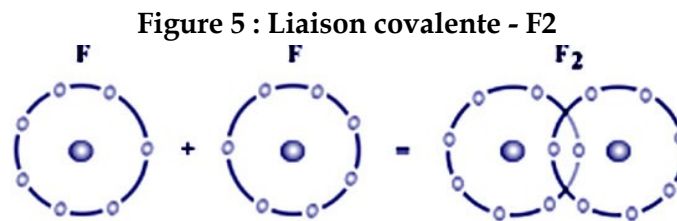
3- La liaison covalente

La liaison **covalente** = un non-métal + un non-métal

La liaison covalente est basée sur un échange bilatéral d'un à plus d'un électron célibataire entre les deux non-métaux concernés, ayant la même électronégativité, chacun d'eux étant à la fois donneur et à la fois accepteur d'électron(s) (**Figure 4**) (**Figure 5**).

La liaison covalente H-H réalise un judicieux compromis entre les forces d'attraction entre noyaux et électrons et les forces de répulsion entre noyaux (**Figure 4**).





Une liaison covalente dative équivaut à une liaison covalente établie entre deux partenaires dont l'un apporte l'ensemble de la paire liante qu'il partage avec l'autre qui l'accepte pour moitié. Les deux atomes ont des électronégativités différentes, le plus électronégatif donne une paire d'électrons. Le non-métal le plus souvent impliqué dans ces liaisons est l'oxygène (porteur d'une lacune électronique, périphérie sextétiale) - Ex. HClO₂.

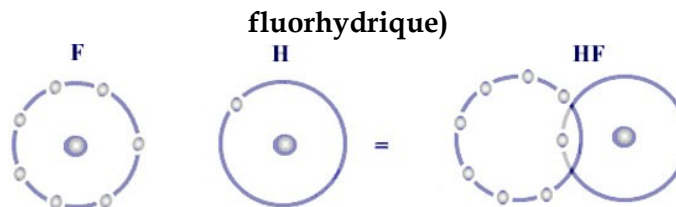
4- La liaison intermédiaire

La liaison ionique et la liaison covalente constituent les deux types extrêmes de liaison. Le modèle de liaison le plus répandu - et notamment en chimie organique- est intermédiaire entre ces deux extrêmes : c'est la liaison covalente polaire ou polarisée ou hétéropolaire. Elle est partiellement covalente et partiellement ionique.

Une **molécule covalente polaire** résulte de la mise en commun d'électron(s) dans un échange bilatéral d'au moins un électron en provenance de chacun des 2 partenaires accusant une différence d'électronégativité comprise entre 0,5 et 1,7.

Exemples : HCl - L'hydrogène a 1 e- et le Chlore 7. L'H ne donne pas son e- sinon il n'en a plus. Il met à disposition son e- et il y a mise en commun d'un doublet entre l'hydrogène et le Chlore. Ce doublet statistiquement n'est pas au milieu, la probabilité est beaucoup plus grande de trouver le doublet près du chlore. L'hydrogène est fortement positif. Pour le NaCl (liaison ionique), la probabilité est de 100% autour du chlore.

Figure 6 : Liaison intermédiaire ou covalente polaire ou polarisée ou hétéropolaire - HF (acide fluorhydrique)



Electronégativité

C'est la tendance plus ou moins grande d'un atome à attirer les électrons dans un édifice moléculaire. Ceci entraîne une polarisation de certaines molécules. La molécule se comporte alors comme un dipôle, c'est-à-dire comme deux charges opposées.

Lorsque l'un des deux atomes est beaucoup plus électronégatif que l'autre, la polarisation de la molécule est si importante que l'on est en présence de deux ions (ex : NaCl). Tout se passe comme si le sodium avait perdu son électron périphérique en devenant un ion positif Na^+ et le chlore avait gagné cet électron, en devenant un ion négatif.

5- La liaison métallique

La liaison métallique concerne des atomes possédant un faible nombre d'électrons sur la couche externe, situation rencontrée dans le cas des métaux.

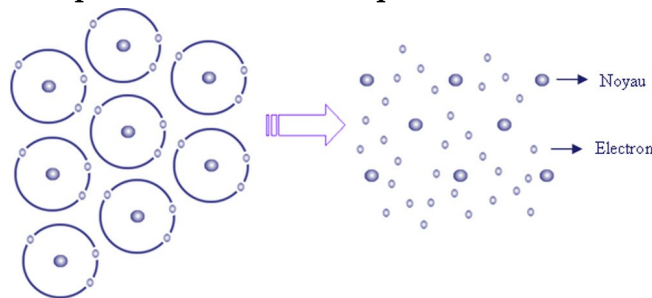
Ces électrons sont faiblement liés au noyau et ils peuvent facilement en être arrachés. Les atomes sont alors transformés en ions positifs. Les électrons arrachés aux atomes sont mis en commun entre tous ces atomes. Ils constituent un « nuage » ou « gaz » électronique qui assure la cohésion de l'ensemble (**Figure 7**).

Tous ces atomes ont perdu au moins un électron. Comme le cristal est neutre (ils restent dans le cristal, ils ne peuvent pas en sortir sinon le cristal devient positif et attire les e^-).

La liaison métallique est donc un ensemble d'ions $+$. Chaque charge $+$ est entourée par une charge $-$.

La liaison est très intense, plusieurs eV (environ 5 eV).

Figure 7 : Représentation schématique de la liaison métallique



Nuage d'électrons entourant les noyaux. En pratique, ces sphères se touchent en permanence (mobilité très forte) et cela se passe en 3D.

II.5 LES LIAISONS PHYSIQUES

1- Les liaisons de Van der Waals

Ce sont des interactions de faibles intensités entre atomes ou molécules. Ce sont des liaisons électriques comme toutes les liaisons mais ce sont des liens physiques entre molécules. Les charges vont se repousser et s'attirer = *Liaisons secondaires*.

Pour une molécule, quand on fait le bilan des charges positives et qu'on remplace toutes ces charges par une charge unique = **barycentre**. C'est-à-dire le point où tout se passe comme si toutes les charges étaient mises en ce point. D'un point de vue électrique, quand on est hors de la molécule, tout se passe comme si ces charges positives étaient au barycentre des charges + et tout se passe comme si les charges négatives étaient au barycentre des charges négatives.

Une molécule peut donc être représentée par :

+q --- -p avec d, la distance entre les 2 barycentres. D'un point de vue électrique, c'est un **dipôle électrique**.

Ex : Pull-over s'électrise parce qu'il apparaît des dipôles. Les disques en polyvinyls attirent la poussière (ce n'est pas du magnétisme).

Toute molécule peut en général être assimilée à un dipôle électrique (sauf molécule sphérique).

Ces dipôles vont s'attirer et se repousser. L'existence de ces dipôles va entraîner des forces et l'orientation des molécules. Une molécule deviendra un dipôle en présence d'une molécule dipolaire.

Toutes ces forces sont des forces de **Van der Waals**. Elles sont faibles mais suffisantes pour créer un état liquide.

2- La liaison hydrogène

Elle est parfois classée parmi les liaisons chimiques mais elle ne crée pas un nouvel état.

Lorsque, déjà uni à un premier élément très électronégatif dans une liaison covalente polarisée, tout hydrogène peut établir un second lien avec un élément très électronégatif et peu volumineux :

Le Fluor ou l'oxygène ou l'azote. Ce second lien, symbolisé par un trait interrompu, s'appelle liaison ou pont hydrogène.

Le terme « pont » voulant signifier qu'il s'agit d'un lien moins fort qu'un lien de covalence normale.

Ex : Acide carboxylique (R-COOH). Il a une certaine adhérence à l'émail (hydroxyapatite contenant du calcium) : Le calcium reste dans l'émail, l'acide (OH) reste acide mais il s'établit une certaine liaison du type hydrogène c'est-à-dire que les électrons (OH chargé -)

sont attirés par l'ion Ca^{++} et les deux molécules ont tendance à rester proche l'une de l'autre. Ceci explique l'adhérence (pas très grande) de l'acide sur la paroi.

La liaison hydrogène la plus connue est la liaison entre les molécules d'eau (H_2O) : L'oxygène étant électronégatif et l'hydrogène ne l'étant pas, il y a mise en commun de doublet mais ce doublet est plus souvent près de l'oxygène que près de l'hydrogène autrement dit statistiquement il n'est pas situé au milieu. L'oxygène se charge négativement (petite charge : $-2q$) et chaque hydrogène acquiert une petite charge ($+1q$). Avec une autre molécule d'eau, la partie négative va attirer la partie positive. Par conséquent, préférentiellement autour de l'oxygène, on trouve un autre atome d'hydrogène. Entre cette charge $-2q$ et cette charge $+1q$, il va s'établir une attraction d'origine purement électrique et c'est l'existence de cette liaison physique qu'on appelle liaison hydrogène qui fait que les molécules d'eau s'attirent entre elles (ce que ne font pas H_2Se et H_2S qui restent des gaz à t° ambiante).

III ARRANGEMENT STRUCTURAL DES SOLIDES CRISTALLINS

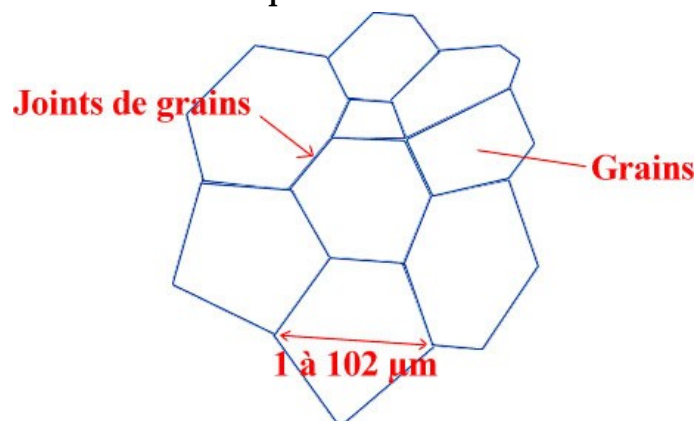
III.1 LE CRISTAL PARFAIT

Le **cristal idéal** ou parfait (le cristal réel diffère mais peu) est constitué d'une répartition régulière des atomes, des ions ou des molécules suivant les trois dimensions de l'espace et l'arrangement régulier des atomes s'étend pratiquement à l'infini.

A notre échelle, on a des macrocristaux caractérisés par leur aspect géométrique caractéristique : faces planes, arêtes vives, angles entre les faces bien déterminés (**Figure 8**).

Un cristal peut être décrit à l'aide d'une entité mathématique, le *réseau*, et d'un contenu matériel, le *motif*. « L'assemblage » constitue le cristal.

Figure 8 : Représentation schématique de la structure des macrocristaux d'un métal



III.1.1 Le réseau cristallin

1- Définitions

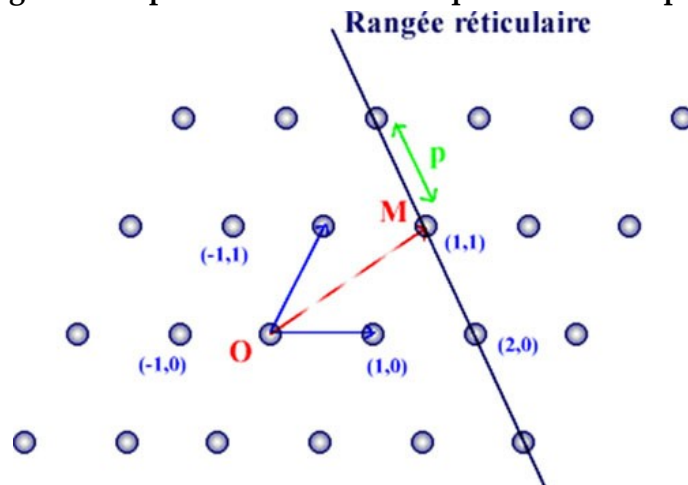
Le *réseau cristallin* (cf. glossaire) est décrit par une entité mathématique de base appelée **RESEAU**.

Ce n'est pas un cristal. C'est un ensemble de points qui n'a aucune matérialité.

L'ensemble des points M forme les **NOEUDS** du réseau, occupés ou non par des particules (**Figure 9**).

L'origine O est un nœud, donné par $p = q = r = 0$. Les vecteurs de base ne sont pas uniques pour un réseau donné ; ainsi le réseau plan ci-dessous pourrait bien être défini par les vecteurs de base a et $a + b$, par exemple.

Figure 9 : Représentation schématique d'un réseau plan



Le réseau est défini par l'ensemble des points M , ceux-ci formant les noeuds du réseau, occupés ou non par des atomes. La localisation des noeuds est déterminée par un système vectoriel. Une rangée réticulaire est définie par une droite passant par minimum deux noeuds. p est appelé paramètre de la rangée réticulaire et correspond à la distance entre deux noeuds de la rangée réticulaire.

2- Mailles élémentaires

Maille élémentaire = tout polyèdre ayant pour sommets des nœuds du réseau, et tel que l'empilement de polyèdres tous identiques au premier puisse remplir tout l'espace sans vide ni recouvrements de matière (**Figure 10**).

Ex : carrelages - la maille élémentaire = petit carreau.

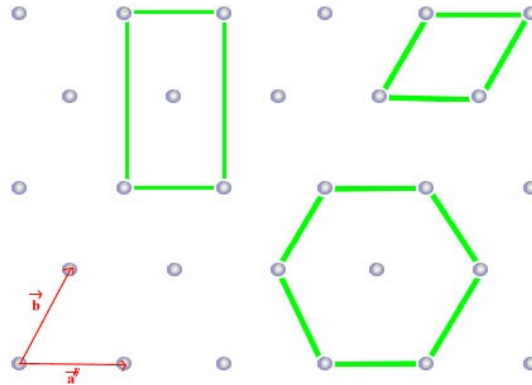
Pour compter le nombre de nœuds « contenus » dans une maille élémentaire, il faut tenir compte du fait que les sommets du polyèdre appartiennent simultanément à un nombre p

de mailles adjacentes ; chacun d'eux comptera donc pour $1/p$ nœud. Il est possible de démontrer qu'une maille élémentaire contient toujours un nombre entier N de nœuds.

- Décompte du nombre de nœuds (dans un réseau 3D, tel que dans la réalité) contenus dans une maille élémentaire (toujours un nombre entier) :

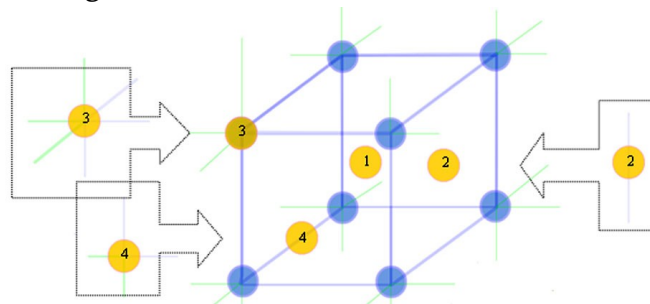
Si on considère un cube ... On peut compter les particules qui se trouvent dans une maille :
(1) si un atome est dans la maille, il y est à 100% et il compte donc pour 1. (2) si l'atome est au centre de la face, une partie est dedans et l'autre est dehors : l'atome compte pour $1/2$. (3) si l'atome est centré sur le sommet, il compte pour $1/8$ (Il y a 4 cubes au-dessus et 4 cubes au-dessous). (4) si un atome est au centre d'une arête, il compte pour $1/4$. (**Figure 11**).

Figure 10 : Exemple de mailles élémentaires



(a) rectangle, (b) parallélogramme, (c) hexagone.

Figure 11 : Densité des noeuds du réseau



(1) atome dans la maille (=1), (2) atome au centre de la face (= $1/2$), (3) atome centré sur le sommet de la maille (= $1/8$), (4) atome au centre d'une arête (= $1/4$).

3- Types de réseaux cristallins

Jusqu'à présent, on a parlé du réseau mathématique. On passe maintenant au réseau cristallin.

Il existe **7 systèmes cristallins**. Bravais (1848) a montré qu'il y avait en fait 14 systèmes cristallins et tous les cristaux appartiennent à ces systèmes :

- Système cubique :

- Système **cubique simple** : atomes présents uniquement aux points du réseau.
- Système **cubique centré** (système CC) : il y a un atome supplémentaire au centre du cube.
- Système **cubique faces centrées** (système CFC) : chaque face comporte un atome au centre de celle-ci.

- Système hexagonal : le système hexagonal peut se décomposer en prismes à base losangique.

- Système orthorhombique : simple, à 2 faces centrées, à faces centrées, à prismes centrés.
- Système clinorhombique : simple, à faces centrées
- Système rhomboédrique : 1 seul système
- Système quadratique : simple, centré
- Triclinique : 1 seul système.

Deux de ces systèmes seront exposés ici : le **système cubique** et le **système hexagonal**. En effet, la majorité des métaux et des solides utilisés en odontologie cristallisent dans ces deux systèmes.

III.1.2 Structure cristalline

Le **motif** constitue le contenu matériel du cristal, par opposition au réseau, entité purement mathématique qui décrit la géométrie de l'édifice cristallin. Les constituants élémentaires du motif peuvent être de différents types, correspondant à différentes catégories de cristaux.

Rappel : les métaux sont constitués d'ions positifs immergés dans un « gaz électroniques », la cohésion de l'ensemble résultant de la liaison métallique. Le gaz d'électrons étant réparti de façon plus ou moins homogène dans le cristal, c'est en fait la répartition des ions positifs, que l'on désignera dans la suite par « atomes » pour simplifier, qui caractérise la structure du cristal métallique.

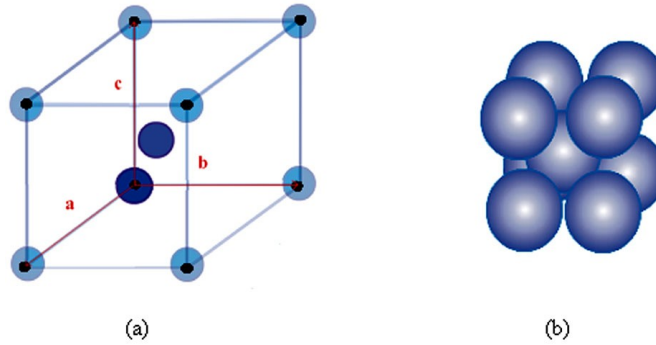
Dans le réseau (entité mathématique), il peut y avoir des atomes absents des points et des atomes en des points qui ne sont pas des nœuds du réseau.

Le **motif d'un cristal (métallique)** est donc les atomes contenus dans une maille élémentaire (à spécifier dans chaque cas), le cristal résultant de la répétition tridimensionnelle de ce motif suivant les translations du réseau associé.

Goldschmidt (1926) a proposé de représenter les atomes sous forme de sphères.

1 - Structure cubique centrée (CC)

Figure 12 : Structure cubique centrée (CC)



(a) maille élémentaire - les points noirs entourés d'un cercle bleu représentent les nœuds du réseau. Les ronds bleus foncés représentent le motif de la maille cubique = atomes ($n = 2$) - (b) représentation des atomes.

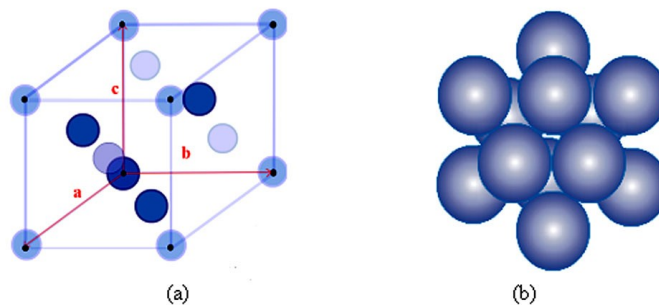
Exemple de métaux : fer α et chrome.

Le réseau = sommet du cube. Ici, tous les nœuds du réseau sont occupés et il y a un atome au centre et cet atome n'est pas au niveau d'un nœud du réseau. Il faut donc bien distinguer le nœud du réseau qui est une entité mathématique et la maille (contient des atomes) qui est une entité matérielle.

La **maille élémentaire** comporte **2 atomes** : 1 au centre du cube et qui donc compte pour 1 et les 8 qui sont au sommet qui comptent pour $1/8$: $8 \times 1/8 = 1 + 1 = 2$.

2- Structure cubique à faces centrées (CFC)

Figure 13 : Structure cubique faces centrées (CFC)

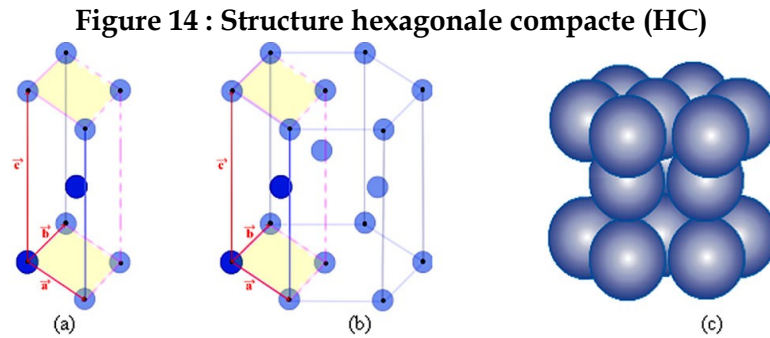


(a) maille élémentaire - les points noirs entourés d'un cercle bleu représentent les nœuds du réseau. Les ronds bleus foncés représentent le motif de la maille cubique = atomes ($n = 4$) - (b) Représentation des atomes.

Exemple de métaux : aluminium, cuivre, nickel, fer γ .

La **maille élémentaire** comporte **4 atomes**.

3- Structure hexagonale compacte (HC)



(a) maille élémentaire : prisme à base losangique. . Les ronds bleus foncés représentent le motif de la maille hexagonale = atomes ($n = 2$) - (b) maille de la structure hexagonale compacte (HC) - (c) Représentation des atomes.

Exemple de métaux : zinc, magnésium, zirconium α et le titane α .

Le réseau associé à cette structure est hexagonal et la **maille élémentaire** utilisée est le prisme droit à base losange. Le motif contenu dans cette maille est constitué de **2 atomes**.

4- Empilements des sphères

Certains atomes ne s'empilent pas correctement et cela introduit des défauts (cf. Le cristal réel).

a/ Les deux types d'empilements

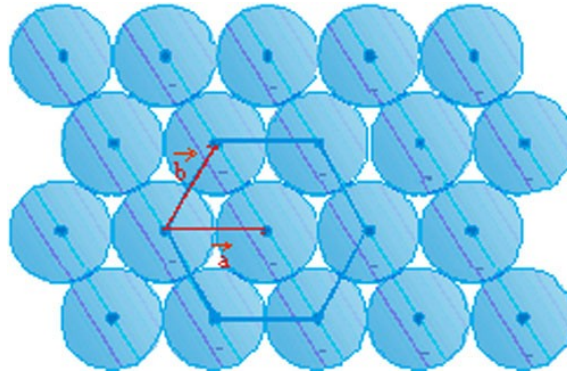
Les structures CFC et HC peuvent être présentées d'une autre manière en considérant des empilements de sphères identiques et indéformables, figurant les atomes. Comment disposer ces sphères de façon à obtenir le maximum de **compacité** (le moins de vide), c'est-à-dire à minimiser le volume de vide entre les sphères ?

Pour un empilement à une dimension, la solution est simple (**Figure 15**). Pour un empilement à deux dimensions, il est également facile d'obtenir le résultat (**Figure 16**).

Figure 15 : Empilement de sphères - 1 dimension

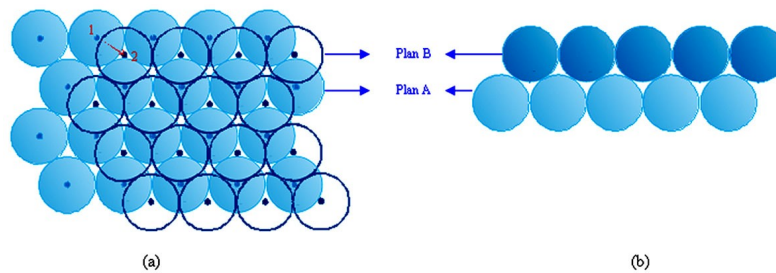


Figure 16 : Empilement de sphères - 2 dimensions



Pour l'empilement en trois dimensions (**Figure 17**), il faut superposer des plans de 2 dimensions les uns sur les autres et, pour assurer le maximum de compacité. Il faut traduire le plan B de 1 vers 2 sur le plan A. Les centres des atomes du plan B se trouvent alors à l'aplomb des interstices du plan A et les interstices du plan B se trouvent soit à l'aplomb des interstices du plan A, soit à l'aplomb du centre des atomes du plan A. Le plan suivant peut être traduit de 2 façons : de 1 vers 2 et on aura un empilement ABCABC, soit de 2 vers 1 et on aura un empilement ABAB.

Figure 17 : Empilement de sphères (empilement AB)



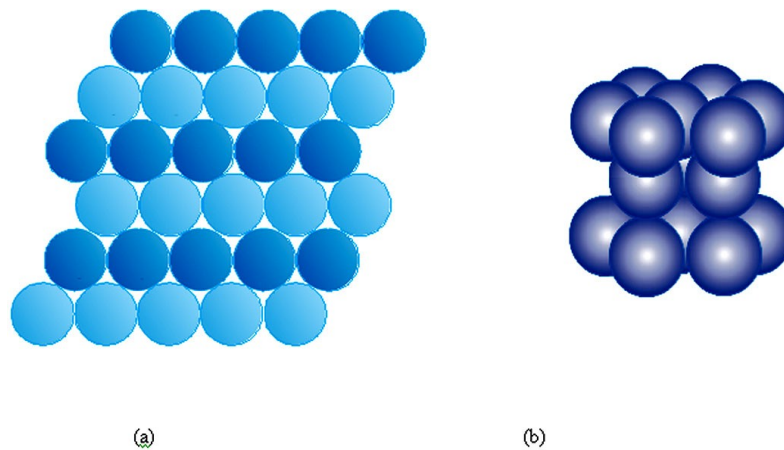
« 3 dimensions » : empilement AB : (a) vue de « face » - (b) vue de « profil ».

En répétant invariablement l'une ou l'autre de ces deux procédures, on obtient **deux types d'empilements** : translations 1,2 : ABCABC, translation 1,2 puis 2,1 : ABAB

b/ Dans les structures CFC et HC

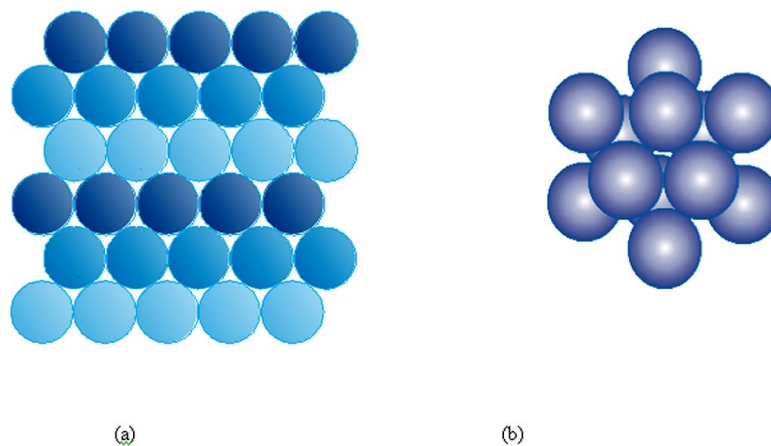
ABCABC correspond à CFC (**Figure 19**) et ABAB correspond à HC (**Figure 18**)

Figure 18 : Empilement ABAB de sphères et structure cristalline correspondante (structure hexagonale compacte HC)



(a) vue en 2 dimensions - (b) vue en 3 dimensions

Figure 19 : Empilement ABCABC de sphères et structure cristalline correspondante (structure cubique à faces centrées CFC)



(a) vue en 2 dimensions - (b) vue en 3 dimensions.

III.2 FORMATION DES SOLIDES

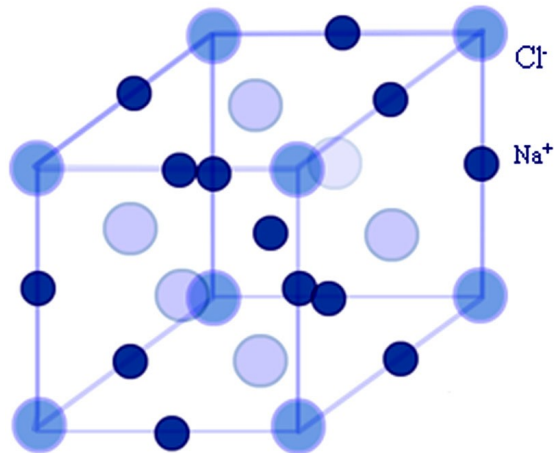
Les solides peuvent être classés en fonction des liaisons qui lient les atomes et les molécules entre eux. Cette classification permet de déterminer des solides ioniques, métalliques, covalents et moléculaires.

1- Solides ioniques

La structure cristalline des solides ioniques est régie par deux facteurs relativement simples - les ions sont entourés par des champs électrostatiques non directionnels : (1) Formation d'un réseau tridimensionnel régulier, énergétiquement bénéfique, entre les ions chargés positivement et négativement ; (2) puisque les charges opposées se repoussent, elles ne peuvent pas venir au contact l'une de l'autre.

Les ions chlorures, nitrures et oxydes des métaux sont les groupements de base des matériaux connus comme étant les céramiques, dans lesquels se trouvent les verres. Ces matériaux sont très stables grâce à leurs très fortes liaisons ioniques (Ex : Chlorure de sodium) (**Figure 20**).

Figure 20 : Structure cristalline du NaCl - Structure cubique face centrée (CFC)



L'ion Na^+ est plus petit que l'ion Cl^- . Il faut que l'ensemble du cristal reste électriquement neutre, il y a donc un ion Na^+ pour un ion Cl^- et le centre de la maille est occupé par un ion Na^+ .

2- Solides métalliques

Un arrangement similaire à celui des solides ioniques est possible avec la liaison métallique. Les atomes ont de faibles électronégativités et par conséquent, les électrons sont délocalisés entre tous les atomes. Le nuage électronique forme la base des métaux.

Les trois structures les plus fréquentes dans les métaux sont les structures cubiques centrées (CC) (Figure 12), cubiques à faces centrées (CFC) (Figure 13) et hexagonales compactes (HC) (Figure 14).

3- Solides covalents

A l'opposé des solides ioniques et métalliques, ici, la liaison est fortement directionnelle et cette directionnalité provoque de fortes contraintes sur les arrangements possibles entre les atomes.

Il n'y a que quelques cas dans lesquels les atomes d'un même élément se lient par liaison covalente pour former un solide ; Ceux-ci sont le carbone, le silicium et le germanium. Un exemple de solide à liaison covalente est le diamant, qui est formé de carbone (Figure 2). Le carbone présente un arrangement des électrons sur la couche externe tel qu'il nécessite quatre électrons supplémentaires pour obtenir une configuration similaire au néon. Dans le

cas du diamant, c'est acquis par partage des électrons des atomes de carbone voisins. La direction de ces liaisons est telle qu'elles sont dirigées vers les quatre coins d'un tétraèdre ayant le noyau d'un atome de carbone en son centre.

Les solides covalents constitués d'un seul élément sont très rares. Les liaisons covalentes sont plus habituellement formées entre des éléments différents où chacun prend la configuration d'un gaz rare. Lorsque ces éléments ont réagi pour former ces liaisons, la molécule créée devient hautement non réactive envers les molécules du même type, et ceci ne produit pas la base pour la formation d'un réseau tridimensionnel.

De ce fait, les éléments liés par liaison covalente sont des molécules stables, et la plupart de ces éléments sont des gaz ou des liquides (ex. eau, oxygène, hydrogène). Pour que l'eau solidifie à 0°C, il faut qu'il y ait d'autres liaisons que cette liaison covalente primaire, ce sont des liaisons secondaires (liaisons hydrogènes).

4- Solides moléculaires

Une des conséquences du partage des électrons par deux ou plusieurs noyaux atomiques est la position préférentielles des électrons au voisinage d'une partie de la molécule. Par conséquent, la molécule acquiert une charge positive à une de ses extrémités et une charge négative à l'autre extrémité, résultant en un dipôle électrique. Ces dipôles permettent des interactions entre les molécules et la formation de liaisons secondaires.

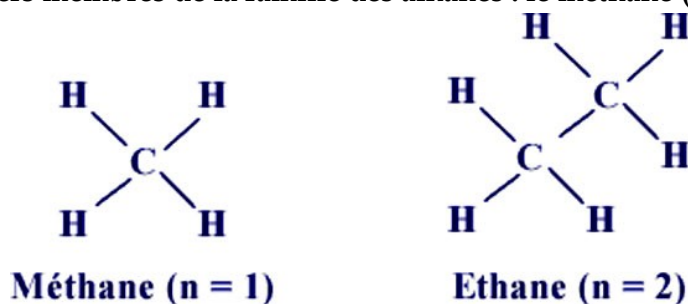
= Liaisons physiques (cf. (Liaisons physiques :)).

Il est possible de créer une grande variété de molécules, certaines peuvent être solides à température ambiante.

Si les molécules sont suffisamment grandes, elles sont liées ensemble par de nombreuses interactions de dipôles.

La faible force de liaison signifie que certains solides auront une température de fusion très basse, et la limite supérieure pour des molécules solides est d'approximativement 100°C. La meilleure façon pour apprécier la manière dont ces solides sont formés est à travers un groupe de molécules connu sous le nom d'alkanes linéaires. Ceux-ci sont basés sur une chaîne linéaire d'hydrates de carbone, avec comme formule générale C_nH_{2n+2} , où n est un nombre entier positif. La plus simple d'entre elles est le méthane (CH_4), qui a $n = 1$ (**Figure 21**).

Figure 21 : Les deux 1ers membres de la famille des alcanes : le méthane (n=1) et l'éthane (n = 2)



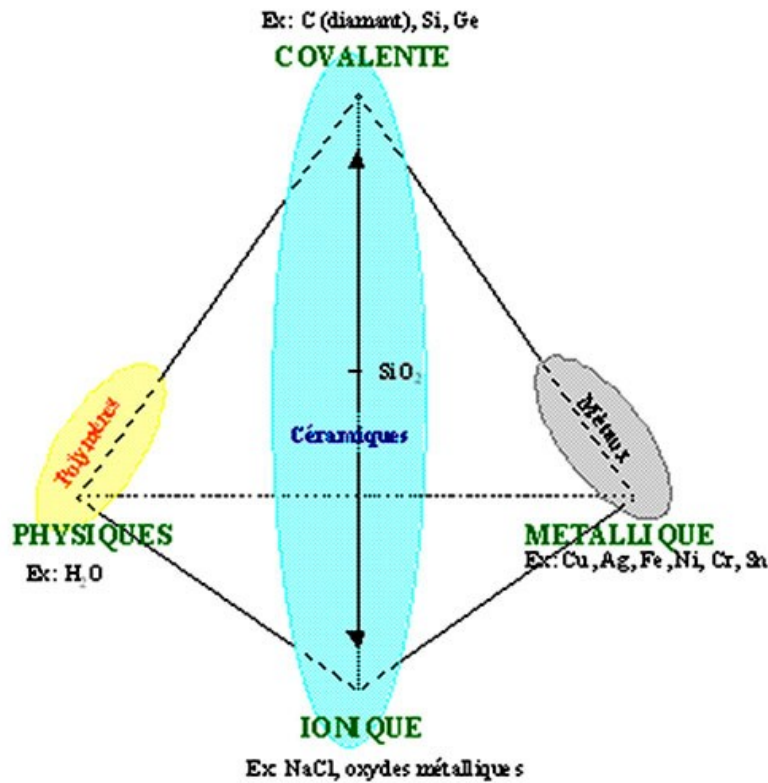
Si on enlève un hydrogène de chacune de 2 molécules de méthane et qu'on relie ces molécules par une liaison carbone-carbone, on obtient l'éthane (**Figure 21**). On peut continuer ce processus et obtenir de très larges molécules. Lorsque le nombre de groupements - CH₂ - devient très important, il y a très peu de changement dans les propriétés de ces matériaux, qui sont connus sous le nom de polyméthylène. Ce nom est dérivé du mot poly- (signifiant beaucoup) et de l'unité structurale sur laquelle il est basé, le méthylène. Un matériau ayant ce type de structure est connu sous le nom de polymère, puisqu'il consiste en la répétition nombreuse d'unités appelées « mères » (cf. chapitre sur les polymères).

5- Solides et types de liaisons - Résumé

Tableau 1 : Type de solide - liaisons interatomiques - réseau cristallin - Propriétés - Exemples.

Type de solide	Liaisons interatomiques	Réseaux cristallins	Propriétés	Exemples
Ionique	Ioniques	Toujours	Non directionnelle Forte énergie de liaison Dur, fragile	NaCl, MgO
Métallique	Métalliques	Toujours	Non directionnelle Energie de liaison variable Dureté variable, conducteur	Au, Cu, Fe, Mg
Covalent	Covalentes	Rarement	Directionnelle Très forte énergie de liaison Dur, isolant	Diamant (C), SiO ₂ (quartz)
Moléculaire	Liaisons secondaires dipôle-dipôle	Parfois	Non directionnelle Basse énergie de liaison Isolant	Cellulose microcristalline

Figure 22 : Types de liaisons et solides correspondants



III.3 LE CRISTAL RÉEL

Un cristal comporte des **défauts** (défauts de réseau) même s'ils sont peu nombreux. Ces défauts ont une importance considérable puisqu'ils déterminent un grand nombre de propriétés importantes des solides cristallins, telles que les propriétés plastiques.

Il existe quatre sortes de défauts cristallins : défauts **ponctuels**, défauts **linéaires**, défauts **plans** et défauts à **trois dimensions**.

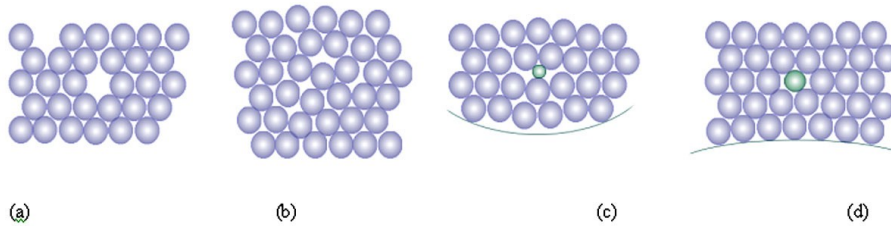
1- Défauts ponctuels

Tableau 2 : Résumé des défauts ponctuels d'un cristal

Un défaut ponctuel entraîne un défaut autour d'un point, mais les voisins sont également perturbés. Introduire un atome, c'est introduire une force. Ces défauts ponctuels entraînent donc des défauts autour d'un point (Figure 23).				
Défaut ponctuel	Caractéristique	Type	Conséquence	Type de solides
LACUNE	Atome absent en un noeud du réseau cristallin	Solide métallique ou covalent = Lacune	Permet la mobilité des atomes = diffusion des atomes à l'état solide.	Tous

			Augmente la résistance électrique en freinant la propagation des e-. Elle diminue la densité du cristal.	
		Solide ionique = lacune anionique (défaut de schottky) ou lacune cationique (défaut de Frenkel)	Idem lacune "simple". Dans ce cas-ci, il y a toujours 2 lacunes au voisinage l'une de l'autre afin de maintenir la neutralité électrique du cristal.	Solides ioniques
INTERSTICIEL	Atome en excès entre les sites cristallins du réseau	Autointersticiel = atome de même nature Hétérointersticiel = atome de nature différente = impuretés (corps étrangers) ou éléments d'addition dans alliages	Distorsion très forte du réseau - Rare Le diamètre de l'atome doit être petit pour pouvoir s'insérer = H,C,O,N,B	Tous Solution solide d'insertion
REPLACEMENT	Atome étranger de substitution		Légère distorsion du réseau provoqué par la dimension différente des atomes.	Solution solide de substitution

Figure 23 : Exemples de défauts ponctuels dans les solides cristallins



(a) lacune, (b) autointersticiel, (c) hétérointersticiel, (d) atome de remplacement (solution solide de substitution).

2- Défauts linéaires

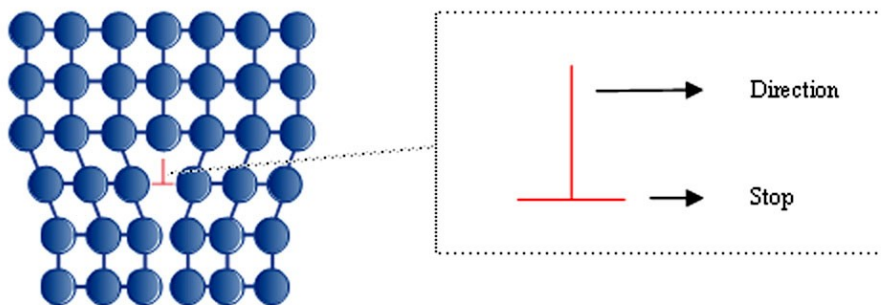
Les défauts linéaires concernés ici sont appelés **DISLOCATIONS**. Il en existe de deux types : la **dislocation coin** et la **dislocation vis**.

1. Dislocation coin (« coin de bucheron »)

Une **dislocation coin** correspond à la présence d'un demi-plan atomique inséré dans le réseau cristallin qui se termine par une ligne de dislocation (ligne de dislocation perpendiculaire à la feuille, signalée par un T) (**Figures 24, 25 a**).

Tout se passe comme si la rangée était une rangée supplémentaire qui s'enfonce dans le cristal, d'où l'origine du nom « coin ».

Figure 24 : Représentation schématique d'une dislocation coin

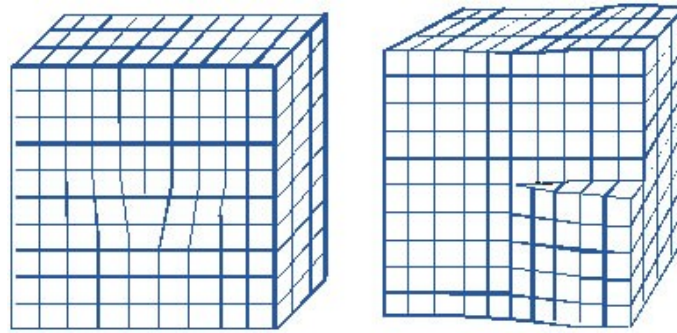


2. Dislocation vis

Une dislocation vis transforme l'ensemble des plans atomiques qui lui sont perpendiculaires en une rampe hélicoïdale (lorsqu'on parcourt le circuit autour d'une dislocation, on se retrouve une marche « plus haut » ou « plus bas »). C'est le résultat d'un mouvement de cisaillement (**Figure 25b**).

3.

Figure 25 : Représentation schématique d'une dislocation coin (a) et d'une dislocation vis (b)



Les phénomènes de dislocations sont très généraux. Ex : il existe des dislocations dans des bulles de savon emprisonnées entre 2 lames de verre.

3. Mouvement des dislocations

Sous l'effet des contraintes, les dislocations se déplacent. Cette déformation est définitive (déformation plastique). C'est grâce à ces mouvements que la déformation plastique des matériaux peut se produire. Les **dislocations** jouent donc un rôle primordial dans les **propriétés mécaniques** des matériaux.

Le déplacement s'arrête lorsqu'il arrive au « bord » du cristal = joint de grains. Le **joint de grains** est donc un **piège à dislocation**.

3- Défauts plans

Les défauts à deux dimensions comprennent les joints de grains, (les joints de) macles, les sous-joints et les parois d'antiphase. Nous ne verrons que les joints de grains et les macles.

1. Les joints de grains

Un **joint de grains** est, par définition, la surface qui sépare deux cristaux d'orientations différentes dans un agrégat polycristallin (**Figure 8**).

En réalité, c'est plutôt une région assez désorganisée, de largeur non négligeable (de l'ordre de 2 à 3 distances interatomiques). Elle joue le rôle de barrière au mouvement des dislocations et peut en émettre dans certaines conditions.

Les joints de grains sont des pièges à dislocation mais ce sont aussi des sources de dislocations.

Par conséquent, les joints de grains interviennent dans les problèmes de déformation plastique et dans les mécanismes de durcissement.

2. Les macles

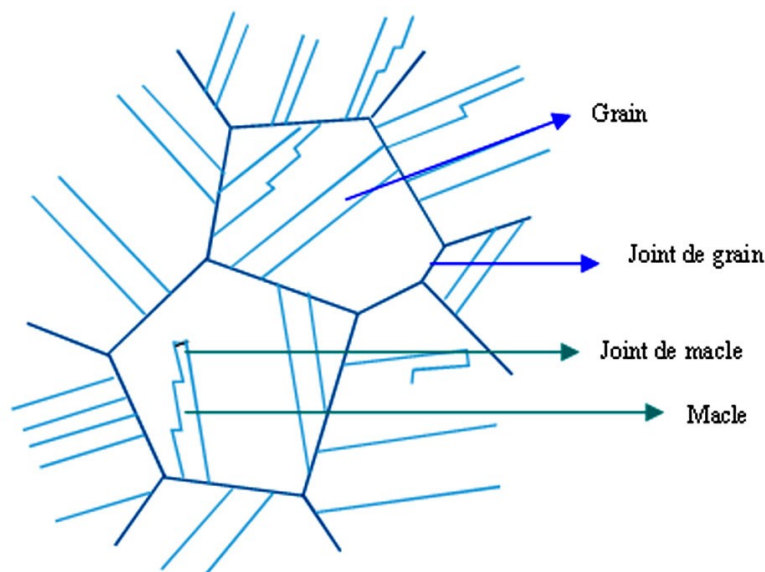
Les **macles** sont des défauts dans l'ordre d'empilement des couches denses d'atomes.

Une **macle** est une partie d'un grain symétrique du reste du grain (ou cristal mère) par rapport à un plan cristallographique. Le **joint de macle** sépare deux parties du grain d'orientation symétriques (**Figure 26**).

Au cours de la solidification d'un métal liquide ou de la recristallisation d'un solide, l'ordre des plans 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 alors CABACBAC ... Le plan A est le plan de maclage, et la partie maclée du cristal (CBAC ...) est l'image miroir de la partie non maclée, le plan de maclage faisant office de plan miroir.

Les défauts d'empilement ont des incidences sur les propriétés mécaniques.

Figure 26 : Représentation schématique de macles (partie symétrique du grain) de recuit et de joints de macles



4- Défauts à trois dimensions

On a un défaut à trois 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 est soit un **précipité**, soit une **inclusion**.

Les précipités sont de petites particules de seconde phase qui se sont formées entre le métal de base et un élément d'alliage.

Les inclusions sont des «impuretés » dans le métal, qui proviennent de son élaboration à l'état liquide ; ce sont le plus souvent des oxydes, des sulfures ou des silicates.

La taille des précipités et la distance entre eux ont une très grande influence sur les propriétés mécaniques.

IV STRUCTURE DES MÉTAUX

IV.1 GÉNÉRALITÉS

Les métaux représentent 2/3 des éléments du tableau périodique et environ 24% de la masse de la planète. Ce qui distingue les métaux des non métaux est leur liaison interatomiques (cf. (Liaison métallique :)).

La plupart des métaux comme la plupart des solides ont des structures cristallines cubiques (CC et CFC) (Figures 12 et 13) ou hexagonales (HC) (Figure 14).

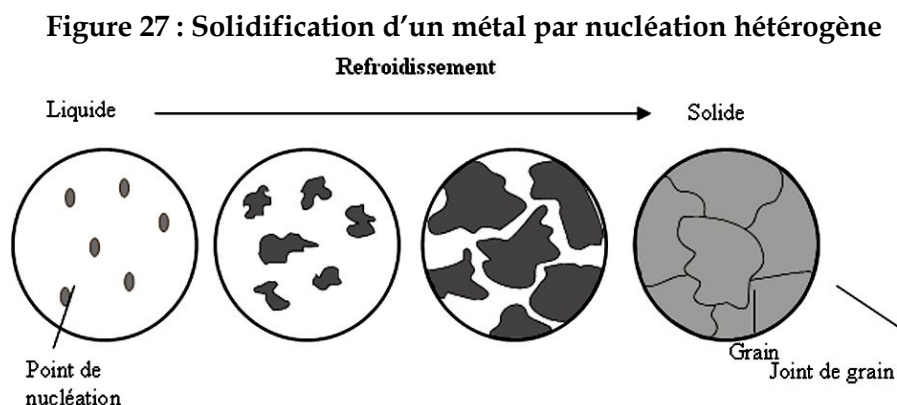
IV.2 SOLIDIFICATION DES MÉTAUX

1- Formation des grains et joints de grains

La plupart du temps, lorsqu'un matériau solidifie, de nombreux cristaux se forment dans le liquide et un solide polycristallin (plusieurs cristaux) se forme. Le moment où le cristal commence à croître est appelé nucléation et le point où il se produit le point de nucléation.

A la température de solidification, les atomes du liquide, commencent à se lier entre eux aux points de nucléation et à former des cristaux (Figure 27). Très souvent, la solidification est initiée par la présence d'impuretés dans le liquide. Lorsque la température diminue, les atomes vont se déposer sur les impuretés et le cristal va commencer à se former. Ce processus est appelé nucléation hétérogène.

Les tailles finales individuelles des cristaux dépendent du nombre de points de nucléation. La taille des cristaux augmente par l'addition progressive d'atomes et croisse jusqu'à ce qu'il touche le cristal voisin en formation (Figure 27).



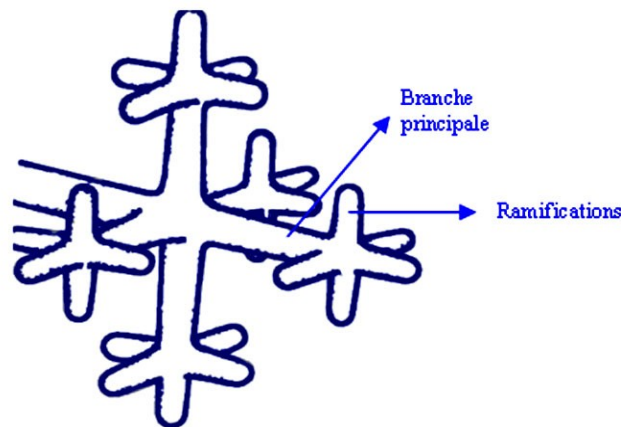
Le cristal est appelé grain et les joints entre les cristaux, joints de grains (Figure 8). La zone du joint de grain est formée d'atomes qui n'ont pas de structure cristalline (zone désordonnée).

Un refroidissement rapide ou la présence d'un plus grand nombre d'impuretés (on peut en ajouter volontairement) résultera en un plus grand nombre de points de nucléation et par conséquent, de grains de plus petites tailles (structure à grains fins). Un refroidissement lent résultera généralement en des grains plus grands.

2- Dendrites

Dans les métaux, les cristaux se formant lors du refroidissement suivent généralement un schéma de solidification qui consiste en une branche principale et de multiples ramifications. Le cristal ressemble à un pin et est appelé dendrite (Figure 28). La forme dendritique apparaît parce que les cristaux croissent selon des plans définis suite au treillis qu'ils créent.

Figure 28 : Représentation schématique d'une dendrite



V STRUCTURE DES ALLIAGES

V.1 GÉNÉRALITÉS

Les métaux consistent en agrégats d'atomes régulièrement arrangés en structure cristalline. Les métaux ne se solidifient pas habituellement en un seul cristal, mais sont formés d'une multitude de petits cristaux. Les alliages des métaux utilisés sont obtenus par cristallisation de deux ou de plus de deux métaux, parfois avec des inclusions d'éléments non métalliques.

Un alliage est constitué d'un nombre de phases solides distinct – une phase est définie comme une part structurellement homogène du système qui est séparée des autres parties par une ligne de démarcation physique définie. Chaque phase a sa propre structure et ses propriétés associées.

⇒ Alliage ≠ mélange (ex. mélange de deux poudres d'or et de cuivre – on a toujours du cuivre et de l'or).

Alliage = solide obtenu par cristallisation 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).

Lorsque deux éléments sont « mélangés », le matériau résultant peut être un alliage à une phase ou un alliage à plusieurs phases. Celui qui est formé dépend de la solubilité d'un des éléments dans l'autre, et ceci est gouverné par la nature cristalline des éléments et par leur taille relatives.

Il y a essentiellement trois phases différentes qui peuvent former un **alliage** : un métal pur, une solution solide ou un composé intermétallique :

- Que ce soit en métallurgie, ou en dentisterie ou autre, on n'utilise **jamais de métal pur** (Exception en dentisterie : procéder d'aurification = dépose d'or pur dans des petites cavités – abandonné actuellement).
- 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. Il a deux types de solutions solides : solution solide de substitution et solution solide d'insertion.

La solidification d'un mélange liquide de deux métaux purs A et B (ou d'un métal et d'un élément non métallique) est un processus complexe, dont l'analyse peut se faire à l'aide des *diagrammes de phases*.

Un alliage binaire AB est généralement constitué à l'état solide d'un agrégat d'une ou plusieurs espèces de cristaux ; il est alors qualifié respectivement de **monophasé** ou de **biphasé**. Les cristaux sont eux mêmes formés de mélanges des deux espèces atomiques A et B, appelés **solutions solides**.

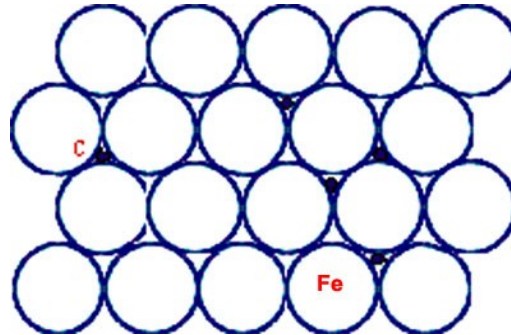
Les **solutions solides d'insertion** peuvent être formées d'atomes hétérointerstitiels (impuretés) donc de défauts ponctuels ou d'éléments d'addition. Les **solutions solides de substitution** peuvent être formées d'atomes de remplacement non voulu (atome étranger de substitution) donc de défauts ponctuels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

V.2 SOLUTIONS SOLIDES D'INSERTION

Une solution solide est formée lorsque des atomes de soluté suffisamment petits arrivent à se placer entre les atomes de solvant. En pratique, le diamètre des atomes de soluté ne dépasse pas 60% du diamètre des atomes de solvant.

Si les atomes de l'élément d'alliage 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**) (Figure 29).

Figure 29 : Représentation schématique d'un solution solide d'insertion



Le solvant est représenté par des atomes de fer et le soluté par des atomes de carbone (atomes en insertion entre les atomes de fer)

Les atomes pouvant être placés en insertion sont : H, O, N, C, B.

V.3 SOLUTIONS SOLIDES DE SUBSTITUTION

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

Si même taille (taille peu différente) et même système.

Ex : Ag (diamètre 288.3 pm) et Au (diamètre 287.8 pm) ont le même système CFC et ont des diamètres voisins.

1- Règles de Hume-Rothery

La solubilité des atomes en substitution peut être plus ou moins prévue par des lois empiriques, connues sous le nom de **règles de Hume-Rothery** (= règles qui régissent la formation des solutions) :

1. *Règle du rayon atomique* : (ou règle des diamètres atomiques ou « règle des 15% »). La différence entre les rayons atomiques ne doit pas être supérieure à 15% et la solubilité est inversement proportionnelle à la différence de taille des atomes.

2. *Règle des structures électroniques* (ou effet de valence (*cf. glossaire*) ou effet d'affinité chimique) : les métaux électroniquement semblables peuvent former des solutions étendues en raison de la similitude de leur liaison.

3. *Règle des valences* : s'ils ont la même valence, ils vont se dissoudre facilement mais les métaux de faible valence dissolvent davantage un métal de valence semblable que ceux de valence élevée.

4. *Règle des structures* : la structure est déterminée en grande partie par les forces de liaison, il en résulte que des structures semblables présentent une grande intersolubilité plutôt que celles de structure différente.

Si tous les facteurs sont favorables, on observe le plus souvent une intersolubilité complète, c'est-à-dire une solution solide quelle que soit la concentration (solution solide illimitée). C'est le cas de l'or et du cuivre.

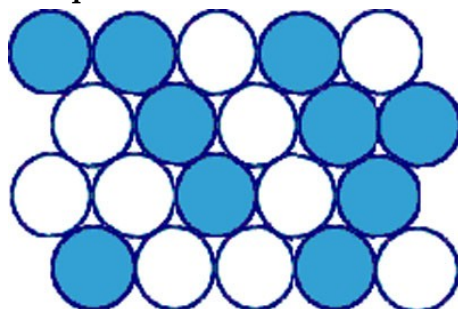
Dans le cas contraire, on a une solubilité restreinte (solution solide limitée). On aura des domaines de concentration très étroits. (ex : on aura des solutés ne dépassera pas 3 à 7%. Dès qu'on en mettra plus, le 2ème cristal apparaîtra).

2- Solutions solides ordonnées et désordonnées

Deux types de solutions solides de substitution peuvent être distinguées :

- Dans les **solutions désordonnées** (**Figure 30**), les sites de A occupés par des atomes de B sont répartis au hasard.
- A l'opposé, dans les **solutions ordonnées** (**Figure 31**), les atomes de soluté B sont répartis de façon régulière.

Figure 30 : Représentation schématique en 2 dimensions d'une solution solide (HC) désordonnée

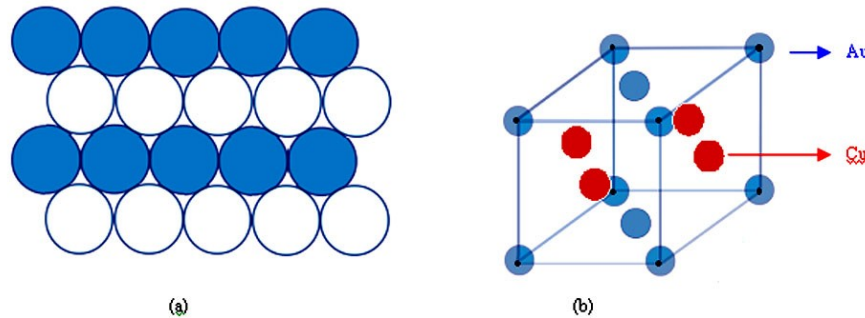


On a un cristal, donc les atomes sont placés régulièrement dans les sites, c'est la **répartition** des atomes qui est **irrégulière**.

Ex : Alliage Au-Cu à 50% (concentration atomique).

⇒ ce ne sont pas des formules chimiques. C'est une proportion mais qui ressemble à une formule chimique. AuCu signifie qu'il y a 45% d'or et 55% de cuivre, les 10% restant se place ailleurs dans le cristal. Les 2 métaux cristallisent dans le système CFC. Le diamètre du Cu est de 255.1pm. **Au-dessus de 450°C**, les atomes d'Au et de Cu sont répartis au hasard aux sommets et au centre du cube.

Figure 31 : Représentation schématique d'une solution solide ordonnée



(a) en 2 dimensions (HC) - (b) en 3 dimensions (CFC) : Au-Cu.

Solution solide ordonnée = **superstructure**.

Le passage de l'état ordonné à l'état désordonné se fait par changement de température, suffisamment longtemps.

3- Les phases intermédiaires (composés intermétalliques)

Lorsque l'alliage existe en une proportion très simple qui **ressemble à une formule chimique**, on observe également une **solubilité limitée**. Ces solutions solides forment des composés intermédiaires avec une stoechiométrie (composition atomique) définie. On parle dans ce cas de **phases ou composés intermédiaires** (ou **composés intermétalliques** dans le cas des métaux).

Il existe :

- Ceux qui ont le **caractère de l'état métallique** (conducteurs de la chaleur, de l'électricité et qui sont malléables).

Un corps est dit **malléable** lorsqu'il peut subir une importante déformation plastique à la compression (ex : le fer à cheval, le fer forgé).

Ex : Cu-Zn et certaines phases de l'alliage utilisé dans l'amalgame dentaire : Ag₃Sn ou Cu₆Sn₅.

- Ceux qui ont un **caractère métallique peu marqué** : Ils ont un domaine d'existence moins étendu, une structure cristalline complexe. Ce sont des liaisons hétéropolaires (et non plus métalliques).
Ex : ZnS, Mg₂Si qui sont des composés intermétalliques mais qui ont très peu le caractère métallique.

VI STRUCTURE DES CÉRAMIQUES

VI.1 INTRODUCTION

Les céramiques sont un peu plus complexes que les structures métalliques. Elles sont composées d'éléments métalliques et de substances non métalliques tels que des oxydes, des nitrures et des silicates. Elles peuvent apparaître soit comme des **solides cristallins**, soit comme des solides amorphes, ce dernier groupe étant appelé des verres ou encore être une combinaison de cristaux et de **verres**. La cohésion de celles-ci est assurée par des liaisons ioniques ou covalentes. Par conséquent, ce sont des matériaux durs, résistants à l'usure et fragiles.

Dans les céramiques, les ions chargés négativement (anions) sont souvent différents en taille des ions chargés positivement (cations).

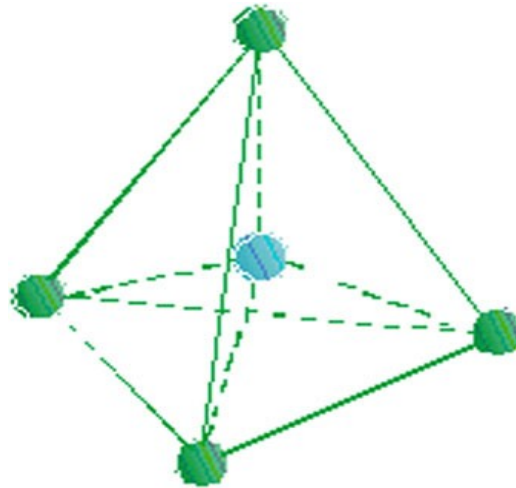
Il y a beaucoup d'applications des céramiques en dentisterie : elles sont utilisées comme charges dans les résines composites, dans les verres ionomères et dans les céramiques de restaurations (inlays, onlays, coiffe, ...).

VI.2 CÉRAMIQUE - LE MATÉRIAU

La **silice (SiO₂)** forme la base de beaucoup de céramiques. Bien qu'elle ait une formule chimique simple, c'est un matériau polyvalent qui peut exister sous différentes formes. L'unité de base de la silice est (SiO₄)⁴⁻, tétraèdre régulier : un ion Si⁴⁺ est entouré de quatre ions O²⁻ (**Figure 32**).

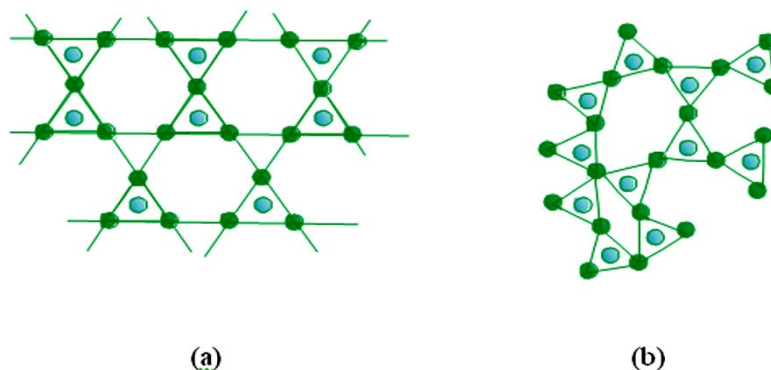
Ce solide doit néanmoins rester électriquement neutre et pour cela, le nombre de charges positives des cations Si⁴⁺ doit être égal au nombre de charges négatives des anions O²⁻. Par conséquent, il faut deux fois plus d'ions oxygène que d'ions silicium. Un ion oxygène sera donc partagé entre deux tétraèdres unis par leur sommets. L'arrangement spatial peut prendre plusieurs formes et notamment le quartz, hexagonal et la cristobalite -β, cubique.

Figure 32 : Représentation schématique du tétraèdre de silice (SiO₄)⁴⁻



Elle est **sous forme cristalline** dans le *quartz*, la *crystalbite* et la *tridymite* (**Figure 33a**), ou **sous forme de verre** (ou amorphe) comme dans les *verres de silice* (**Figure 33b**). La capacité d'un composé comme la silice à exister sous différentes formes ayant des caractéristiques distinctes différentes est appelée *polymorphisme*.

Figure 33 : Représentation bidimensionnelles de la silice



(a) cristalline - (b) amorphe (ou vitreuse)

La silice est utilisée comme base dans la formulation de beaucoup de céramiques, particulièrement en combinaison avec l'oxyde d'aluminium avec lequel elle forme les verres d'aluminosilicates, tels qu'utilisés dans les verres ionomères. De façon similaire, les verres feldspathiques sont utilisés dans les céramiques de restaurations, et sont des composés contenant des oxydes d'aluminium et de silicium en combinaison avec le potassium, le sodium ou le calcium (ex. NaAlSi₃O₈).

Les silicates ont une structure dérivée de celle de la silice : c'est la même unité de base mais des ions métalliques tels que le Mg par exemple viennent se lier aux tétraèdres de silice en leur cédant des électrons. Dans le Mg₂SiO₄, les tétraèdres (SiO₄)⁴⁻ sont liés par l'intermédiaire d'ions Mg²⁺. Il y a un grand nombre de silicates de structures et de compositions variées mais l'unité de base est toujours le (SiO₄)⁴⁻.

VII ANNEXES

GLOSSAIRE

- alliages : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Alliage> .Un alliage est une combinaison d'un métal avec un ou plusieurs autres éléments.Un métal pur a des caractéristiques mécaniques relativement faibles. Le fait d'ajouter d'autres éléments permet de durcir (augmenter les caractéristiques mécaniques) et/ou de modifier les caractéristiques chimiques des métaux (en particulier leur comportement à la corrosion), ou d'améliorer d'autres caractéristiques (facilité de mise en oeuvre : coulabilité par exemple).Le métal principal est appelé le métal de base ou la base. Les éléments ajoutés volontairement sont appelés les éléments d'alliage (ou d'addition) et les éléments non désirés sont appelés les impuretés.Les éléments d'alliages sont le plus souvent des métaux mais ils peuvent également être d'autres éléments chimiques (exemples : le carbone dans l'acier ou la fonte, le silicium dans l'aluminium, ...).Généralement, quand l'élément d'alliage n'est pas un métal, sa proportion reste faible. La concentration de carbone est inférieure à 2% en masse pour l'acier et inférieure à 6% en masse pour la fonte, alors qu'il est possible de faire un alliage Cuivre Zinc (laiton) avec 50% de chacun des éléments.Un alliage peut être naturel, c'est rare mais ça existe, par exemple l'électrum alliage d'or et d'argent natifs utilisé dans la préhistoire et l'antiquité : Varna, Anatolie, Ur, Égypte etc.
- anion : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Anion> .Un anion (du grec ana- : en haut et iôn : qui va) est un ion qui, ayant capté un ou plusieurs électron(s), porte une ou plusieurs charge(s) électrique(s) négative(s). On l'appelle ainsi car il est attiré, lors d'une électrolyse, par l'électrode positive nommée anode, de la même façon que les pôles de charges opposées des aimants s'attirent.En raison de la forte polarité de sa molécule, l'eau est un excellent solvant des ions. Le seul anion présent dans l'eau pure est l'ion hydroxyde (OH^-), issu de l'[autoprotolyse](#). Les principaux anions inorganiques sont le carbonate (CO_3^{2-}), l'hydrogénocarbonate ou bicarbonate (HCO_3^-), le sulfate (SO_4^{2-}), le nitrate (NO_3^-), le [dihydrogénophosphate](#) (H_2PO_4^-), l'[hydrogénophosphate](#) (HPO_4^{2-}) et le phosphate (PO_4^{3-}).
L'anion peut-être monoatomique, tel l'ion chlorure (Cl^-), ou polyatomique, tel l'ion nitrite (NO_2^-). Il peut être inorganique, comme les ions cités précédemment, ou organique, comme l'ion acétate (CH_3COO^-).
- attraction coulombienne : http://fr.wikipedia.org/wiki/Liaison_ionique .On appelle liaison ionique le lien causé par le transfert d'un ou de plusieurs électrons de valence (de la couche électronique externe) entre un atome (donneur) et un autre

atome (receveur). La liaison ionique peut se décrire simplement par l'interaction électrostatique (attraction coulombienne de charges électriques opposées) entre des ions. Les sels sont des cristaux dont les ions sont liés par une liaison ionique. Il faut remarquer que les liaisons ioniques s'appliquent dans toutes les directions de l'espace et ne sont pas dirigées comme les liaisons covalentes.

- cation : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Cation> .Un cation (du grec cata- : en bas et iôn : qui va) est un ion qui, ayant cédé un ou plusieurs électron(s), porte une ou plusieurs charge(s) électrique(s) positive(s). On l'appelle ainsi car il est attiré, lors d'une électrolyse, par l'électrode négative, nommée cathode, de la même façon que les pôles de charges opposées des aimants s'attirent. En raison de la forte polarité de sa molécule, l'eau est un excellent solvant des ions. Le seul cation présent dans l'eau pure est l'ion oxonium (H_3O^+), usuellement et improprement nommé hydronium, formé par la solvatation du proton (H^+) généré au cours de l'autoprotolyse. Les principaux cations inorganiques sont le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), le sodium (Na^+), le potassium (K^+) et l'ammonium (NH_4^+). En fonction du nombre de charges électriques, on distingue les cations monovalents, divalents, trivalents, etc. Les cations monovalents sont ceux des métaux alcalins (lithium, sodium, potassium, rubidium...) ; les métaux alcalino-terreux (béryllium, magnésium, calcium, strontium...) donnent des cations divalents ; les métaux de transition peuvent donner des cations mono-, di-, tri-, tétra-, pentavalents. Par exemple, le fer peut perdre deux ou trois électrons (Fe^{2+} et Fe^{3+}). L'ion peut être monoatomique, tel l'ion cuivreux (Cu^+), ou polyatomique, tel l'ion ammonium. Il peut être inorganique, comme les ions cités précédemment, ou organique, comme l'ion benzalkonium.
- céramiques : <http://fr.wikipedia.org/wiki/C%C3%A9ramique> .Premier art du feu à apparaître (avant la métallurgie puis le travail du verre), la céramique désigne l'ensemble des objets fabriqués en terre qui ont subi au cours d'une cuisson plus ou moins élevée, une transformation physico-chimique irréversible. Le mot céramique provient du grec ancien kéramos, qui signifie terre à potier, argile. Il a donné son nom à un quartier d'Athènes, le Céramique. On peut distinguer trois branches de la céramique : □ la céramique utilitaire, principalement la poterie, la plus ancienne des formes de céramique (elle est antérieure au travail des métaux) qui utilise les terres argileuses comme matériau de base ; □ la céramique d'art qui a dérivé de la précédente, et délaisse la fonction utilitaire pour se centrer sur le sens mystique ou sur l'esthétique ; □ la céramique industrielle, particulièrement développée au XXe siècle et qui utilise des matériaux à base d'oxydes, de carbures, de nitrures, etc. Un matériau céramique est solide à température ambiante et n'est ni métallique, ni organique. Les objets en céramique sont réalisés par solidification à haute température d'une pâte humide plastique, ou agglutination par chauffage (frittage) d'une poudre sèche préalablement comprimée, sans passer par une phase

liquide ; par extension, on désigne sous le terme « céramique » les objets eux-mêmes ainsi fabriqués.

- corps : www.techno-science.net .Un corps pur est composé d'un seul type de constituant (contraire : mélange).Corps pur élémentaire : corps constitué d'atomes d'une seule sorte, mais non associés en molécules. Ex : Cuivre (Cu).Corps pur simple : Corps constitué d'atomes d'une seule sorte, associés en molécules . Ex : Hydrogène (H₂).Corps pur composé : Corps constitué de molécules constituées à partir d'atomes de plusieurs sortes. Ex : eau H₂O.Corps pur atomique : corps dont on ne voit pas les différents constituants Il ne faut pas confondre un mélange (par exemple le gaz constitué d'hydrogène et d'oxygène) avec de l'eau (qui est le résultat de la réaction chimique de combustion).Dans le mélange, chaque gaz a un comportement propre. Dans l'eau, toute la vapeur (ou le liquide) se comporte de façon identique. Il ne faut pas confondre non plus la notion d'élément chimique et de corps pur.
- cristallin : [http://fr.wikipedia.org/wiki/Syst%C3%A8me cristallin](http://fr.wikipedia.org/wiki/Syst%C3%A8me_cristallin) .Un système cristallin est un classement des cristaux sur la base de leurs caractéristiques de symétrie, sachant que la priorité donnée à certains critères plutôt qu'à d'autres aboutit à différents systèmes.La symétrie de la maille conventionnelle permet de classer les cristaux en différentes familles cristallines : quatre dans l'espace bidimensionnel, six dans l'espace tridimensionnel.Une classification plus fine regroupe les cristaux en différents systèmes. Il existe deux types de systèmes, selon que le critère de classification est la symétrie du réseau ou la symétrie morphologique. Historiquement, ces deux systèmes ont été indistinctement appelés système cristallin, ce qui a été à l'origine de la confusion dans la littérature surtout minéralogique.
- enthalpique : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Enthalpie> .L'enthalpie (du préfixe en- et du grec thalpein: chauffer) est une fonction d'état de la thermodynamique, dont la variation permet d'exprimer la quantité de chaleur mise en jeu pendant la transformation isobare d'un système thermodynamique au cours de laquelle celui-ci reçoit ou fournit un travail mécanique.L'enthalpie a la dimension d'une énergie, et s'exprime en joules.
- entropique : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Entropie> .En thermodynamique, l'entropie est une fonction d'état introduite au milieu du XIXe siècle par Clausius dans le cadre du second principe, d'après les travaux de Carnot. Clausius a montré que le rapport Q/T (où Q est la quantité de chaleur échangée par un système à la température T) correspond, en thermodynamique classique, à la variation d'une fonction d'état qu'il a appelée entropie, S et dont l'unité est le joule par kelvin (J/K).La thermodynamique statistique a ensuite fourni un nouvel éclairage à cette grandeur physique abstraite : elle mesure le degré de désordre d'un système au

niveau microscopique. Plus l'entropie du système est élevée, moins ses éléments sont ordonnés, liés entre eux, capables de produire des effets mécaniques, et plus grande est la part de l'énergie inutilisée ou utilisée de façon incohérente. Boltzmann a formulé une expression mathématique de l'entropie statistique en fonction du nombre d'états microscopiques Ω définissant l'état d'équilibre d'un système donné au niveau macroscopique : formule de Boltzmann $S = k \ln \Omega$. Cette nouvelle définition de l'entropie n'est pas contradictoire avec celle de Clausius. Les deux expressions de l'entropie résultent simplement de deux points de vue différents, selon que l'on considère le système thermodynamique au niveau macroscopique ou au niveau microscopique. Dans une période récente le concept entropie a été généralisé et a pénétré dans de nombreux domaines, tels que par exemple :
□ l'entropie de Shannon dans le cadre de la théorie de l'information en informatique;
□ l'entropie topologique, ainsi que l'entropie métrique de Kolmogorov-Sinaï, dans le cadre de la théorie des systèmes dynamiques en mathématiques.

- métaux : <http://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9tal> .Un métal est un élément chimique qui peut former des liaisons métalliques et perdre des électrons pour former des cations (ions positifs) (et des liaisons ioniques dans le cas des alcalins). Les métaux sont un des trois groupes d'éléments distingués par leurs propriétés d'ionisation et de liaison chimique ; les deux autres sont les métalloïdes et les non-métaux. Dans le tableau périodique des éléments la diagonale partant du bore (B) et allant jusqu'au polonium (Po) sépare les éléments métalliques (en bas à gauche) des éléments non métalliques (en haut à droite). Les éléments placés sur cette ligne sont des métalloïdes. De plus, le caractère métallique des éléments d'une même colonne augmente avec le nombre d'électrons (c'est-à-dire lorsque l'on descend dans le tableau). Par exemple, le carbone-diamant ($Z=6$) est un isolant, le silicium ($Z=14$) est un semi-conducteur et l'étain ($Z=50$) est un métal.
- polymères : <http://fr.wikipedia.org/> .Le mot polymère vient du grec *polus* plusieurs, et *meros* parties. Un polymère est une substance organique ou inorganique, liquide ou solide à température ambiante, constituée d'enchaînements en motifs répétés de macromolécules de même nature chimique et reliées par des liaisons covalentes. Un polymère peut être d'origine naturelle, ou obtenu par modification chimique d'un polymère naturel, ou bien entièrement synthétisé par voie chimique ou enzymatique par une réaction de polymérisation. Ces réactions de polymérisation, établissant des liaisons covalentes entre de petites molécules monomères (du grec *monos*: un seul ou une seule, et *meros* ; partie), conduisent à la formation de macromolécules ayant une structure tridimensionnelle. Les macromolécules dont les polymères sont constitués peuvent présenter des masses moléculaires (on devrait dire en fait masses molaires) variées ; la masse moléculaire d'un polymère est donc la moyenne de celle des macromolécules qui le constituent.

- réseau cristallin : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Cristallographie> .Un réseau est un ensemble de points ou nœuds en trois dimensions qui présente la propriété suivante : lorsque l'on se translate dans l'espace selon certains vecteurs, on retrouve exactement le même environnement. Il y a donc une périodicité spatiale. Cela permet de définir sept systèmes réticulaires de base : cubique, hexagonal, rhomboédrique, quadratique (ou tétragonal), orthorhombique, monoclinique, triclinique.
- substance : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Substance> .Communément, la substance est : □ ce qui est produit par un organisme ; □ l'essentiel du contenu de quelque chose (la substantifique moëlle (F. Rabelais) ; □ ce que l'on consomme. D'un point de vue philosophique ou métaphysique, la substance est la réalité permanente qui sert de substrat aux attributs changeants. La substance est ce qui existe en soi, en dessous des accidents, sans changements. Elle s'oppose aux accidents variables, qui n'existent pas en eux-mêmes, mais seulement dans la substance et par la substance. Le terme vient du latin substare, se tenir debout ; de substantia, ce qui est dessous, le support. Gaston Bachelard a placé ce concept parmi les notions élémentaires dont il faut dépasser les attrait pour le rendre conforme à l'esprit scientifique : En réalité, il n'y a pas de phénomènes simples ; le phénomène est un tissu de relations. Il n'y a pas de nature simple, de substance simple : la substance est une texture d'attributs. La substance est une notion employée dans le christianisme au sujet de l'Eucharistie. On note une différence entre l'Église catholique, qui parle de transsubstantiation, et d'autres Églises, qui parlent plutôt de consubstantiation. Dans le cadre du christianisme, Dans le cadre traditionnel des Veda, la substance a été retenue comme la première des sept catégories dans la théorie des catégories élaborée par les systèmes Nyâya et Vaisesika ; cette dernière étant une philosophie atomique de la nature. De son côté, le bouddhisme substituant l'idée d'une évolution à celle d'un être stable rejette le concept de substance. Pour lui, le monde repose sur des dharmas, des facteurs rendant les existences transitoires possibles sous forme de phénomènes.
- thermodynamique : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Thermodynamique> .On peut définir la thermodynamique de deux façons simples : la science de la chaleur et des machines thermiques ou la science des grands systèmes en équilibre. La première définition est aussi la première dans l'histoire. La seconde est venue ensuite, grâce aux travaux pionniers de Ludwig Boltzmann. Avec la physique statistique dont elle est désormais une partie, la thermodynamique est l'une des grandes théories sur lesquelles se fonde la compréhension actuelle de la matière. Les notions de chaleur et de température sont les plus fondamentales de la thermodynamique. On peut définir la thermodynamique comme la science de tous les phénomènes qui dépendent de la température et de ses changements.

- valence : [http://fr.wikipedia.org/wiki/Valence %28chimie%29](http://fr.wikipedia.org/wiki/Valence_%28chimie%29) .La valence en chimie correspond au nombre de liaisons qu'un atome peut former afin de satisfaire à la règle de l'octet. Une valence de 1 indique qu'un atome peut se lier 1 fois, de 2 qu'il peut se lier 2 fois, etc. La valence maximale d'un élément chimique des deux premières périodes du tableau périodique est de 4. Les éléments plus lourds, en particulier les métaux de transition (qui par ailleurs ne respectent pas la règle de l'octet) peuvent avoir des valences supérieures à 4. Suivant sa valence, on dit d'un atome qu'il est monovalent, divalent, trivalent, tétravalent, pentavalent, hexavalent. La valence d'un ion en solution est sa charge, on parle alors d'électrovalence.
- verres : www.techno-science.net .Dans le langage courant, le mot verre sert à désigner un matériau dur, fragile (cassant) et transparent. Dans le langage scientifique, le mot verre est un matériau amorphe (c'est-à-dire non cristallin) présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique résultant est appelé état vitreux. Le plus souvent, le verre est constitué d'oxyde de silicium (silice SiO₂) et de fondants.
- viscosité : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Viscosit%C3%A9> .La viscosité (du latin viscum) désigne la capacité d'un fluide à s'écouler, en mécanique des fluides. En langage courant, on utilise aussi le terme de fluidité. Lorsque la viscosité augmente, la capacité du fluide à s'écouler diminue. La viscosité tend à diminuer lorsque la température augmente. Par contre, on pourrait croire que la viscosité d'un fluide s'accroît avec sa densité mais ce n'est pas nécessairement le cas.

BIBLIOGRAPHIE

- Baïlon JP, Dorlot JM. : Des matériaux. 3e éd. Montréal. Ed. Presses Internationales Polytechnique, 2000.
- Bolla M, Leforestier E., Muller M, Puyssesfur V. : Structure des biomatériaux. Encyclopédie Médico-Chirurgicale (Elsevier : Paris), Odontologie, 23-063-A-10, 1997.
- Haudin JM, Montheillet F. : Notions fondamentales sur les matériaux dentaires. Structure des métaux et alliages. SNPMD Editeur, 1984.
- Mercier JP, Zambelli G, Kurz W. : Traité des matériaux - Introduction à la science des matériaux. 3ème édition. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2002.
- van Noort R. : Introduction to dental materials. Second edition. Hong Kong. Ed. Mosby, 2002.