

Chapitre II

Les cristaux métalliques

II-1- La liaison métallique

Les métaux à l'état solide sont constitués de cristaux dans lesquels la cohésion est assurée par une liaison d'un type particulier appelée liaison métallique.

Dans un cristal métallique les électrons de valence des atomes sont délocalisés dans tout le cristal. Le métal peut être considéré comme un réseau régulier d'ions positifs assimilés à des sphères tangentes, baignant dans le nuage de leurs électrons de valence. L'ensemble reste constamment neutre.

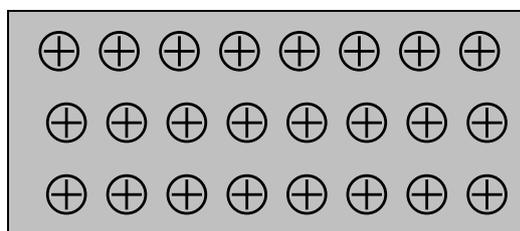


Figure II-1- Section plane d'un réseau cristallin d'un métal

Ce modèle de liaison n'est pas dirigé; il permet d'interpréter un certain nombre de propriétés caractéristiques des métaux.

II-2- Propriétés physiques des métaux

a- Propriétés mécaniques

La liaison métallique est moins rigide que la liaison covalente; les métaux peuvent être déformés sous l'action de forces extérieures. En effet, la liaison métallique n'est pas orientée puisque les électrons qui l'assurent ne sont pas localisés; les forces de cohésion qui s'exercent dans toutes les directions permettent donc le glissement des différentes couches d'atomes les unes sur les autres (ductilité, malléabilité...).

Les propriétés mécaniques d'un métal (malléabilité et ductilité) s'interprètent par la facilité de déplacement du cristal métallique le long d'un plan du réseau.

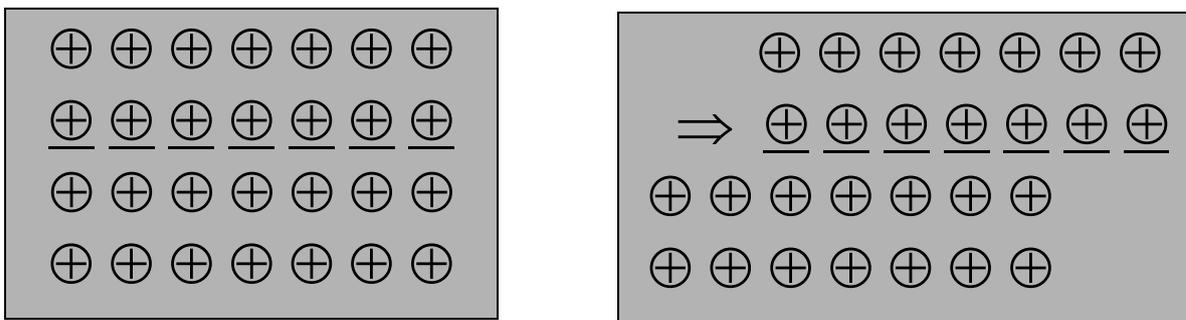


Figure II-2- Déformation d'un cristal métallique le long d'un plan, il n'en résulte pas de puissantes forces répulsives

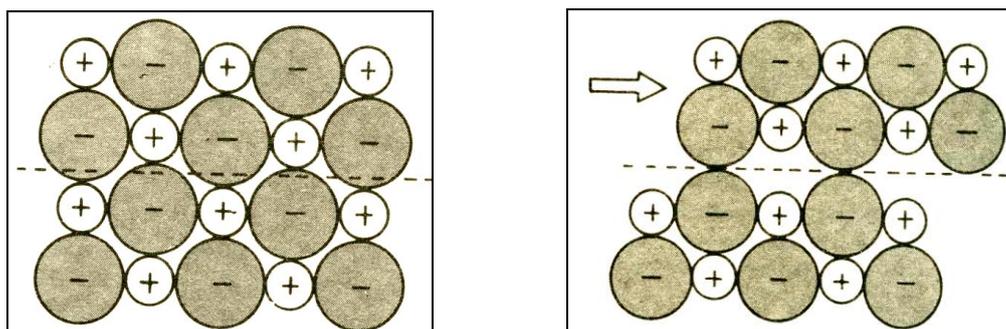


Figure II-3- Déformation d'un cristal ionique le long d'un plan, produisant de puissantes forces répulsives et une distorsion du réseau.

b- Propriétés thermiques

La grande conductibilité thermique des métaux est due au nuage électronique. Si le métal est chauffé en un point, l'agitation thermique des électrons se propage dans tout le métal provoquant ainsi une élévation de température des parties non chauffées.

c- Propriétés optiques

Les métaux sont de bons réflecteurs de la lumière. Les électrons libres sont excités par le champ électromagnétique du rayon lumineux incident; par désexcitation ils réémettent les radiations lumineuses sans perte d'énergie (Argent, mercure...). Parfois ils absorbent certaines radiations lumineuses visibles: le cuivre et l'or absorbent le bleu, ils apparaissent alors jaunes.

d- Propriétés électriques

Les métaux sont d'excellents conducteurs de l'électricité. Une faible différence de potentiel provoque un courant d'électrons relativement important, ce qui entraîne un échauffement du métal.

II-3- Structures métalliques

La plupart des métaux présentent une structure cristalline qui permet de les assimiler à un assemblage compact ou semi-compact de sphères identiques.

Il en résulte trois structures principales:

- cubique à faces centrées (assemblage compact)
- hexagonale compact (assemblage compact)
- cubique centrée (assemblage semi-compact)

II-3-1-Assemblages compacts

Les deux structures: cubique à faces centrées et hexagonale compacte correspondent à deux façons d'assembler dans l'espace des sphères de même rayon r de façon à occuper le minimum de place: le rapport du volume occupé par la matière au volume total ou compacité est alors maximal. On parle d'assemblages compacts.

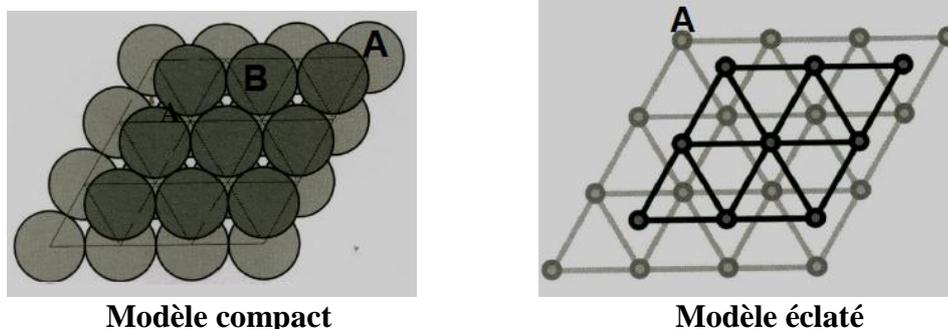


Figure II-4- Assemblage compact de sphères identiques dans un même plan

L'association la plus simple de sphères en contact dans un même plan montre que chaque sphère est en contact avec 6 voisines (figure II-4) et s'inscrit au centre d'un hexagone régulier de côté $2r$.

A l'intérieur d'une même couche A, les centres des sphères occupent les nœuds d'un réseau de triangles équilatéraux. Ces plans se superposent les uns aux autres de façon à occuper le plus faible volume.

Si l'on superpose à la première couche A une deuxième couche B de sphères identiques, chaque sphère du plan supérieur B repose sur 3 sphères du plan inférieur A, de façon à obtenir le système le plus compact possible (figure II-5).



Modèle compact
Modèle éclaté
Figure II-5- Empilement compact de 2 plans successifs A et B

Ces 4 sphères forment les sommets d'un tétraèdre régulier de côté $2r$ et délimitent une lacune appelée site tétraédrique noté [4]. Réciproquement chaque sphère du plan inférieur est en contact avec 3 sphères du plan supérieur.

Si nous considérons 3 plans d'atomes (1) (2) et (3) successifs (figure II-6), chaque atome du plan médian (2) est en contact avec 3 atomes du plan supérieur (1) et 3 atomes du plan inférieur (3). Les atomes du plan (1) et (2) forment un site tétraédrique. Ceux des plans (2) et (3) forment un autre site tétraédrique. A chaque atome correspondent donc 2 sites tétraédriques. Si N est le nombre d'atomes appartenant au cristal, il y aura $2N$ sites tétraédriques.

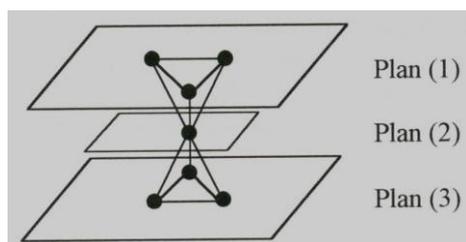


Figure II-6- 2 Sites tétraédriques

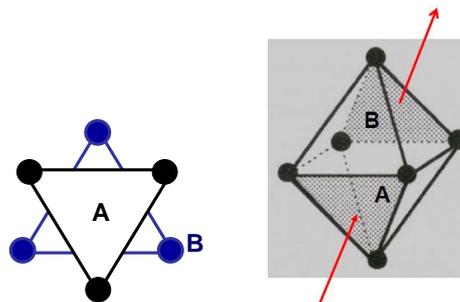


Figure II-7- Site octaédrique

Ce mode d'assemblage entraîne aussi l'existence de sites octaédriques réguliers de côté $2r$ notés [6] et délimités par 6 atomes appartenant à 2 plans successifs: 3 atomes du plan inférieur dont les centres constituent les sommets d'un triangle équilatéral et 3 atomes du plan supérieur dont les centres forment les sommets d'un triangle équilatéral opposé au premier (figure II-7). A chaque atome correspond 1 site octaédrique. Il y a N sites octaédriques pour N atomes.

II-3-2- Structures cubique à faces centrées et hexagonale compacte

L'assemblage compact donne deux types de structures: cubique à faces centrées ou hexagonale compacte. Ces deux empilements ne diffèrent que par le mode de superposition des plans successifs. Nous avons vu la superposition de deux plans successifs A et B. A ces deux plans on peut ajouter une troisième couche C de deux façons différentes:

a- Structure cubique à faces centrées (CFC)

La 3^{ème} couche C est telle que les sphères qui la constituent se placent dans les creux de la couche B et se projettent verticalement sur les creux de la couche A (figure II-8). Les couches se succèdent selon la séquence ABC, ABC...

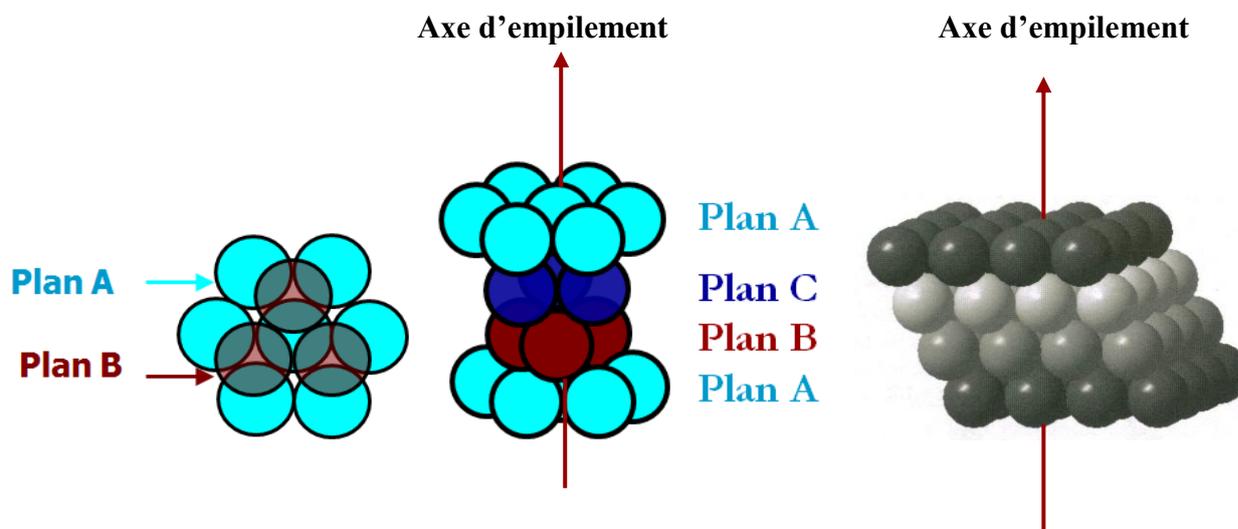


Figure II-8- Empilement CFC: Séquence ABCA ...

Coordinance

Dans ce type d'empilement chaque sphère est en contact avec 12 sphères voisines, 6 dans le même plan, 3 dans le plan inférieur et 3 dans le plan supérieur. La coordinance est donc égale à 12.

Cette coordinance est la plus élevée possible pour des sphères de même rayon, elle est caractéristique des empilements compacts.

Maille cubique à faces centrées

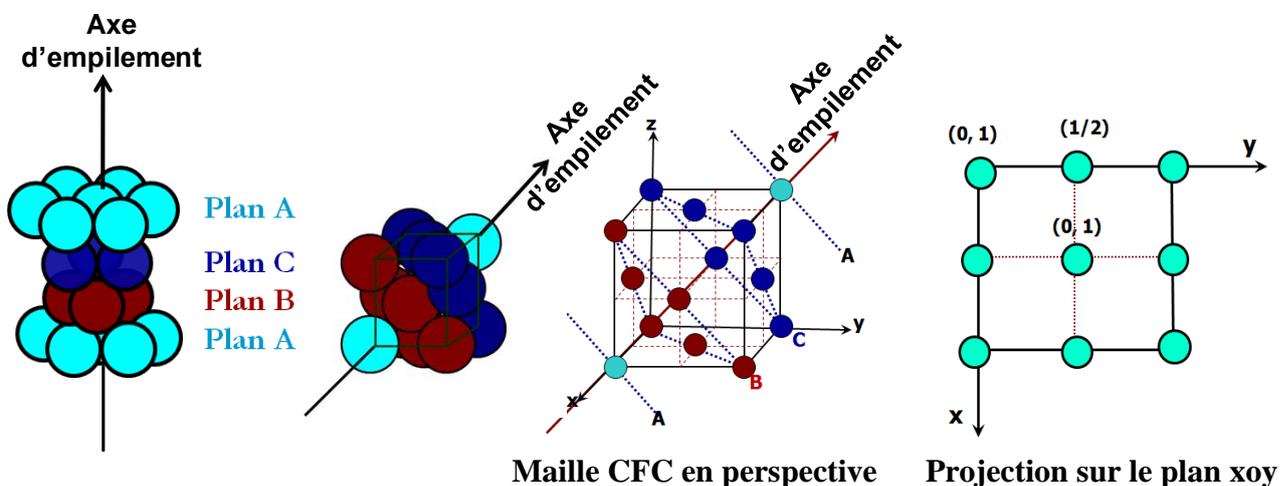


Figure II-9- Succession des plans A B C dans la maille CFC et projection sur le plan xoy

La maille qui permet de décrire la structure résultant de ce type d'empilement est un cube à faces centrées défini par son arête a (figure II-9).

La direction d'empilement est confondue avec la diagonale de la maille: les couches A, B, C, ... se succèdent perpendiculairement à la diagonale du cube.

Multiplicité de la maille:

Dans une maille CFC, les atomes occupent les 8 sommets et les 6 centres de faces. Donc sa multiplicité est:

$$m = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 1 + 3 = 4$$

Positions des atomes et coordonnées réduites

* positions des atomes

Soit une maille élémentaire décrivant le réseau cubique à faces centrées construite sur trois vecteurs de base a, b et c ($a=b=c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$). Cette maille contient des atomes aux huit sommets du cube et aux centres des 6 faces. Les coordonnées géométriques (XYZ) correspondant à ces positions sont:

- (000) (100) (010) (001) (110) (101) (011) (111)
- (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)
- (1/2 1/2 1) (1/2 1 1/2) (1 1/2 1/2)

* coordonnées réduites (voir chapitre I)

Les 8 sommets du cube étant équivalents par les translations périodiques du réseau, leurs positions sont identifiées par les seules coordonnées réduites: (000).

Les centres de deux faces parallèles du cube sont équivalents par les translations du réseau. Par conséquent les coordonnées qui permettent d'identifier les positions des atomes situés sur les 6 centres de faces se réduisent à: (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2).

Les coordonnées réduites (xyz) nécessaires à identifier l'ensemble des positions des atomes d'un réseau CFC sont donc:

- (000)
- (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

Compacité

$$C = \frac{n \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{\text{maille}}}$$

n : multiplicité de la maille

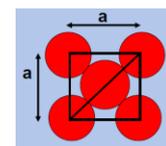
r : rayon de l'atome

V_{maille} : volume de la maille = a^3

Selon la diagonale d'une face de la maille on a:

$$4r = a\sqrt{2} \Rightarrow a = 2r\sqrt{2}$$

$$\text{d'où la compacité } C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$$



Face d'une maille CFC

ou le taux de compacité $\tau = 100 \times C = 74\%$

b- Structure hexagonale compacte (HC)

Les sphères de la 3^{ème} couche C occupent des positions qui se projettent sur les sphères de la couche A. Le plan C a la même composition que le plan A ce qui correspond à l'alternance des plans AB, AB... (Figure II-10).

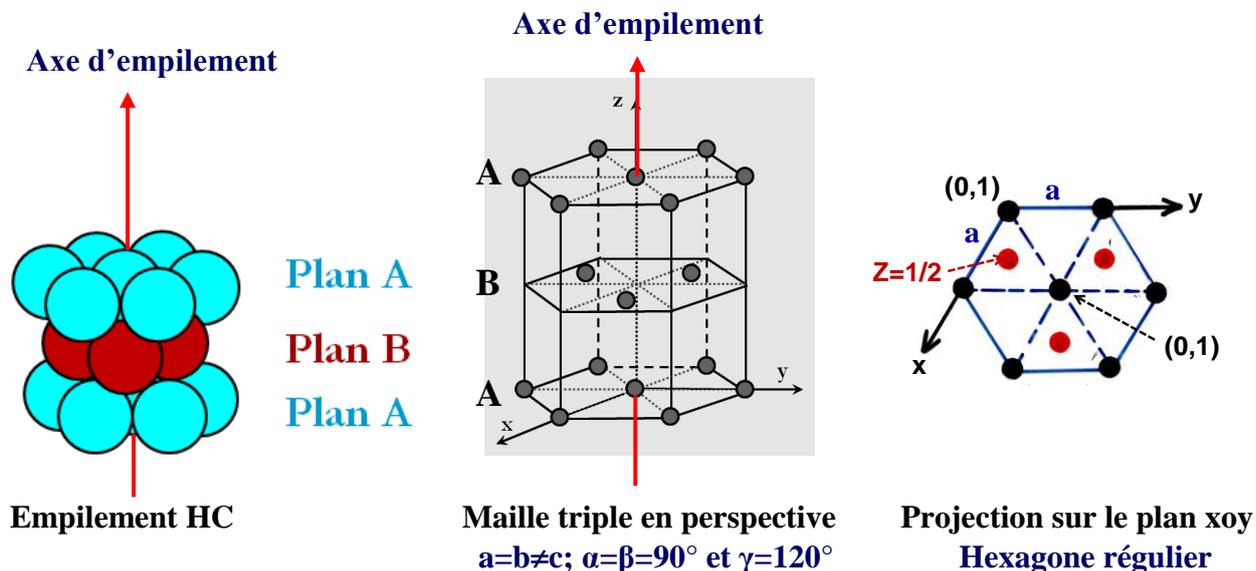


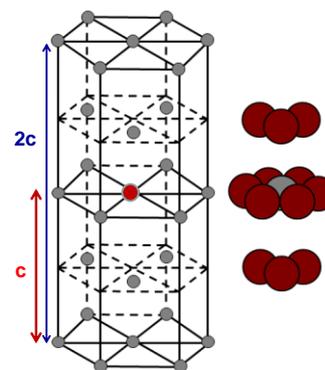
Figure II-10- Empilement HC, maille triple et projection sur le plan xoy

Coordinance

Si l'on considère 2 mailles triples adjacentes selon oz, on voit que chaque atome est en contact avec 12 atomes voisins:

- 6 dans un même plan,
- 3 dans le plan supérieur,
- 3 dans le plan inférieur.

La coordinnce ou indice de coordination est donc égale à 12.



2 mailles triples adjacentes

Mailles hexagonales compactes

La structure hexagonale compacte peut être décrite par la maille triple qui est un prisme droit à base hexagonale (figure II-10). La maille triple représente 3 fois de la maille élémentaire.

La maille élémentaire est un prisme droit à base losange définie par $a=b \neq c; \alpha=\beta=90^\circ$ et $\gamma=120^\circ$ (Figure 11).

Les paramètres a et c sont tels que $c/a = 1.633$, la maille est dite idéale.

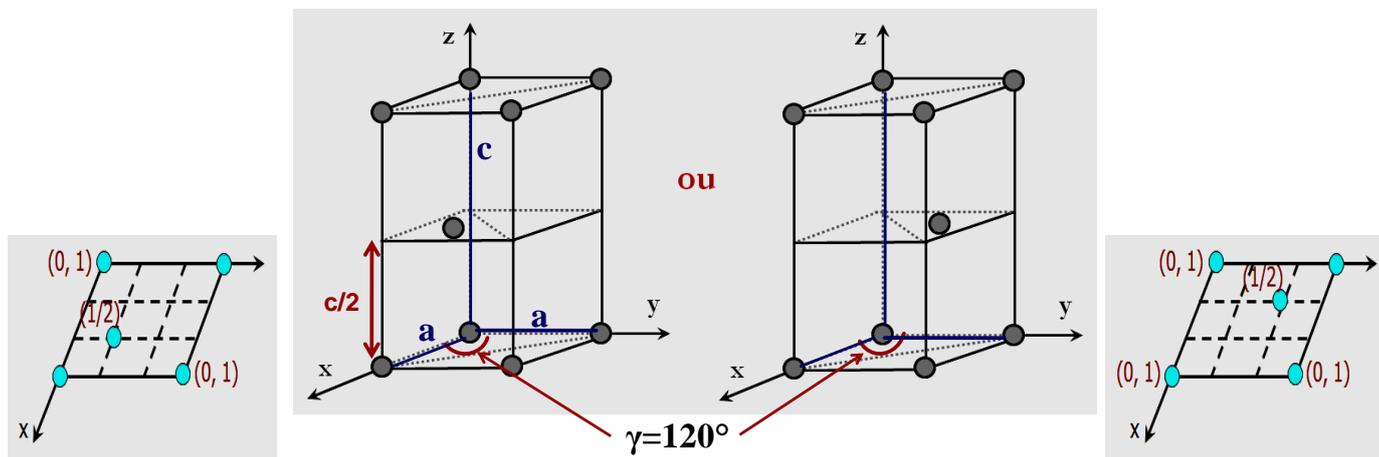


Figure II-11- Mailles élémentaires en perspective et leurs projections sur le plan xoy:

Positions des atomes et coordonnées réduites

* positions atomiques

Soit une maille élémentaire décrivant le réseau hexagonal compact construite sur trois vecteurs de base a , b et c ($a=b \neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ$ et $\gamma=120^\circ$). Cette maille contient des atomes aux huit sommets et un atome à l'intérieur. Les coordonnées géométriques (XYZ) de ces atomes sont:

- (000) (100) (010) (001) (110) (101) (011) (111)
- ($2/3$ $1/3$ $1/2$) **ou** ($1/3$ $2/3$ $1/2$)

* coordonnées réduites (voir chapitre I)

Les huit positions atomiques correspondant aux huit sommets de la maille élémentaire sont équivalentes par les translations périodiques du réseau. Seules les coordonnées du sommet pris comme origine: (000) sont utilisées pour représenter ces huit positions.

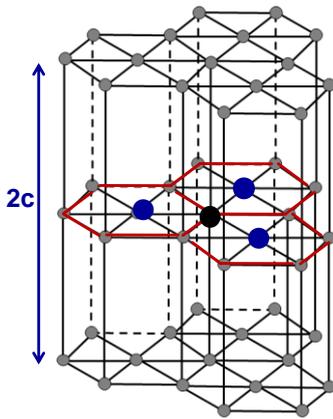
Les coordonnées réduites (xyz) des atomes dans une structure hexagonale compacte sont donc: (000) ($2/3$ $1/3$ $1/2$) [**ou** ($1/3$ $2/3$ $1/2$)]

Multiplicité des deux mailles

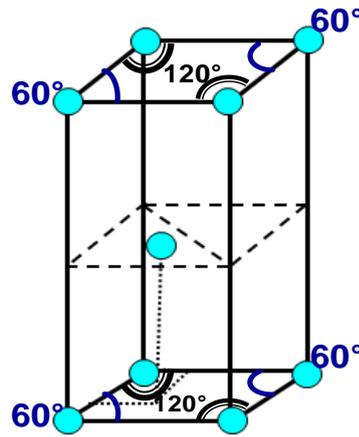
Si l'on considère 6 mailles triples adjacentes, on voit que les atomes sur les sommets sont partagés entre les 6 mailles: 3 mailles du même plan et 3 mailles du plan supérieur. Ces atomes comptent donc pour $1/6$ dans une maille triple.

On voit aussi que chaque atome au centre d'une face est partagé entre 2 mailles adjacentes. Il compte donc pour $1/2$ dans une maille triple.

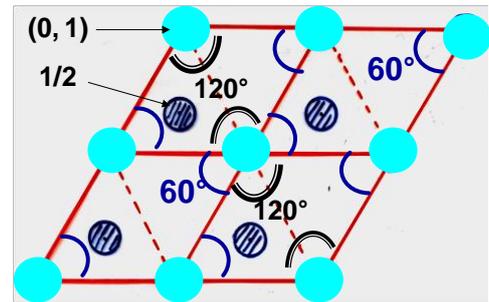
La multiplicité de la maille triple est donc : $z = 3 \times 1 + 12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 = 6$



Plans (0,1) de
6 mailles triples adjacentes



Une maille élémentaire



Projection sur le plan xoy
8 mailles élémentaires adjacentes

Si l'on considère 8 mailles élémentaires adjacentes, on voit que les atomes sur les sommets sont partagés entre 8 mailles adjacentes avec un rapport qui dépend de l'angle au sommet: dans une même maille les 4 atomes sur 4 angles au sommet de 120° comptent pour $1/6$ alors que les 4 atomes sur les 4 angles de 60° ne comptent que pour $1/12$.

La multiplicité de la maille triple est donc : $z = 4 \times 1/12 + 4 \times 1/6 + 1 = 2$

Compacité

$$C = \frac{n \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{\text{maille}}}$$

n : multiplicité de la maille

r : rayon de l'atome

V_{maille} : volume de la maille

$$V_{\text{maille}} = a (b^c) = a^2 c \sin 120^\circ \Rightarrow C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^2 c \sin 120^\circ}$$

$$a = 2r \text{ et } \frac{c}{a} = \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{3}} \Rightarrow C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74 \quad \text{ou } \tau = 100 C = 74\%$$

c- Exemples de métaux cristallisant dans les structures CFC et /ou HC

- Al, Cu, Ag, Au, Pb, Pt, Fe_y... présentent une structure CFC.
- Be, Hg, Ca, Zn, Cd, La... cristallisent avec une structure HC.
- Co, Ni...présentent deux variétés allotropiques l'une hexagonal compact et l'autre cubique à faces centres.

Les deux structures CFC et HC sont très proches. La différence des énergies correspondant à ces deux structures est très faible d'où parfois le phénomène d'allotropie. C'est la structure CFC qui correspond à l'énergie la plus grande.

II-3-3 Assemblage semi compact: la structure cubique centrée (CC)

Dans cette structure, les sphères d'un même plan sont disposées de sorte que leurs centres constituent les sommets d'un carré de côté a (figure II-12).

Un second plan est obtenu en plaçant une sphère dans chaque espace libre laissé entre les sphères de la première couche. Le troisième plan est identique au premier, ce qui donne la succession semi compacte des plans AB, AB,...

Maille cubique centrée (CC)

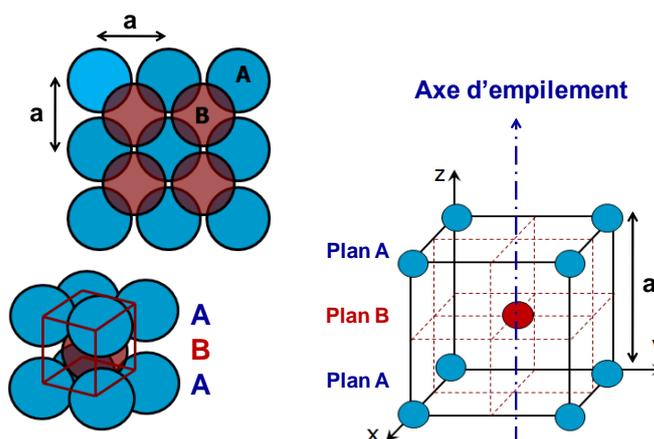


Fig. II-12- Assemblage semi-compact: Maille cubique centrée

La maille représentant cette empilement est cubique centrée (figure II-12). Les sphères sont tangentes le long d'une diagonale du cube ($a\sqrt{3} = 4r$).

Coordinance

Dans cet empilement chaque particule est en contact avec 8 autres voisines situées à la même distance $a\sqrt{3}/2$. La coordinance est donc égale à 8.

Multiplicité de la maille:

$$m = 8 \times 1/8 + 1 = 2$$

Coordonnées réduites

Les coordonnées réduites (xyz) nécessaires à identifier l'ensemble des positions atomiques d'un réseau CC sont: (000) (1/2 1/2 1/2)

Compacité:

$$C = \frac{n \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{\text{maille}}} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0.68 \quad (\text{avec } a = 4r/\sqrt{3})$$

* La compacité de cette structure est inférieure à celle des systèmes précédents.

Exemples de métaux cristallisant dans ce type structural: Li, Na, Rb, Cs, Ba, Fe α , Mo, Zn, W...

II-4- Insertion dans les réseaux

L'existence d'interstices vides dans les cristaux métalliques permet d'envisager l'insertion d'atomes plus petits: on obtient ainsi des composés d'insertion comme les alliages métalliques. Un exemple très important est l'alliage fer-carbone (fontes et aciers): l'insertion du carbone permet de modifier les propriétés mécaniques du fer.

Cette insertion est possible dans tous les types de réseaux, nous allons étudier les conditions d'insertion sans déformation de réseau dans les deux types de structures compacts: hexagonal compact et cubique à faces centrées.

II-4-1- Conditions géométriques d'insertion dans une structure CFC

Coordonnées réduites des sites tétraédriques et octaédriques

* Une maille cubique à faces centrées comporte 8 sites tétraédriques correspondant aux centres des huit petits cubes d'arêtes $a/2$ (Figure II-13). Les coordonnées réduites des sites [4] sont:

$$\begin{aligned} & (1/4 \ 1/4 \ 1/4) \ (3/4 \ 1/4 \ 1/4) \ (1/4 \ 3/4 \ 1/4) \ (3/4 \ 3/4 \ 1/4) \\ & (1/4 \ 1/4 \ 3/4) \ (3/4 \ 1/4 \ 3/4) \ (1/4 \ 3/4 \ 3/4) \ (3/4 \ 3/4 \ 3/4) \end{aligned}$$

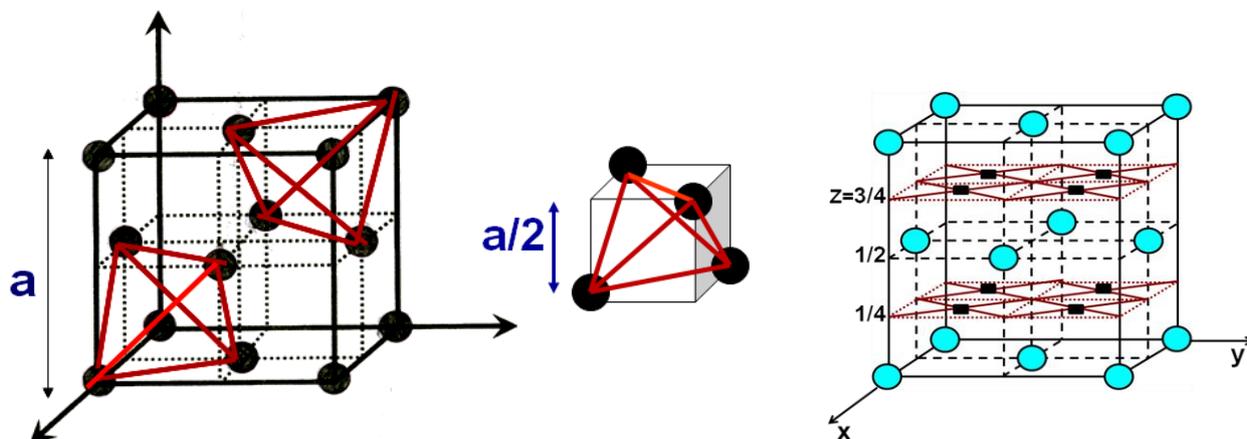


Figure II-13- Positions des sites [4] dans une maille CFC (■)

* La maille CFC comporte 4 sites octaédriques: un au centre du cube et trois aux milieux des 12 arêtes (Figure II-14). Les coordonnées réduites des sites [6] sont:

$$\begin{aligned} & (1/2 \ 1/2 \ 1/2) \\ & (1/2 \ 0 \ 0) \ (0 \ 1/2 \ 0) \ (0 \ 0 \ 1/2) \end{aligned}$$

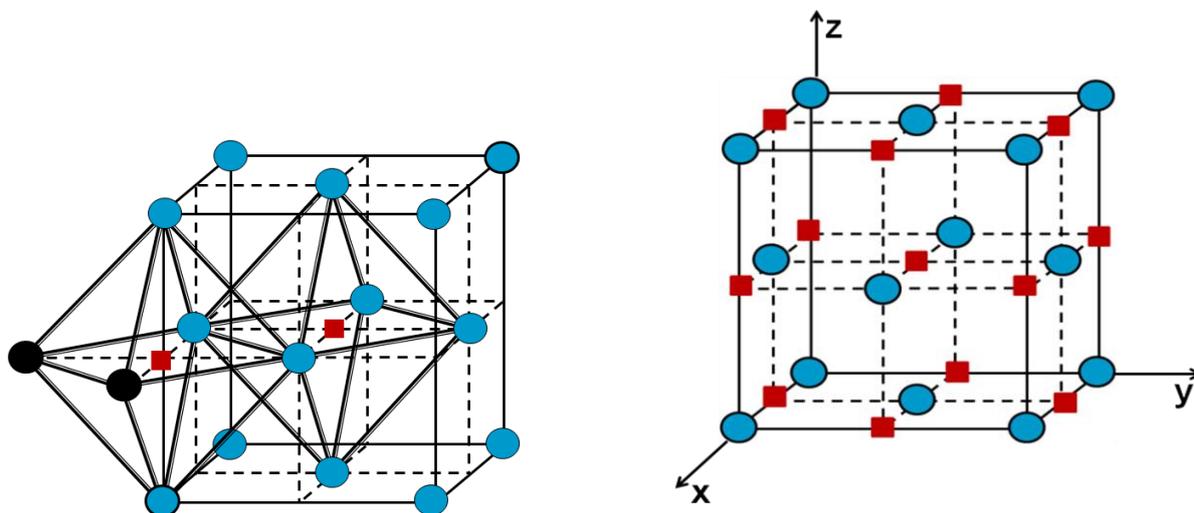
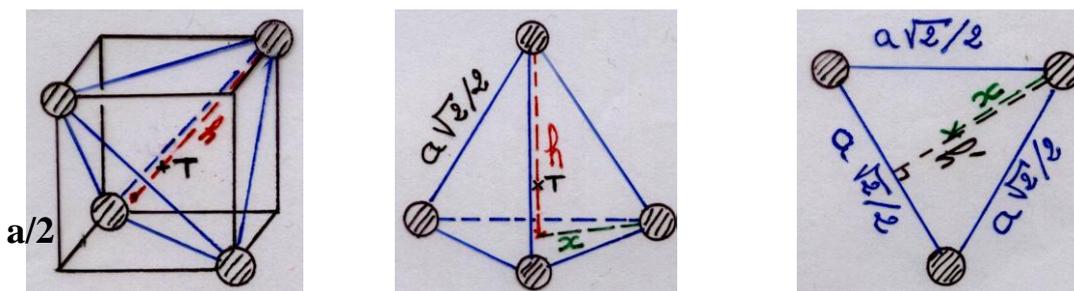


Figure II-14- Positions des sites [6] dans une maille CFC (■)

Conditions d'insertion

* Soit r_T le rayon maximal d'un atome T que l'on peut insérer dans un site tétraédrique d'une structure CFC sans déformer le réseau.



Soient h la hauteur du tétraèdre et h' la hauteur du triangle équilatéral constituant les 4 faces du tétraèdre.

$$r_T + r = \frac{3h}{4} \quad (1) \quad h^2 + x^2 = \left(\frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2 = \frac{a^2}{2} \quad (2) \quad x = \frac{2h'}{3} \quad (3)$$

$$h'^2 + \left(\frac{1}{2} \frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2 = \left(\frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2 \quad (4) \quad \Rightarrow \quad h' = \frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \quad (5)$$

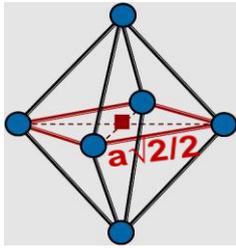
$$(3) + (5) \quad \Rightarrow \quad x = \frac{2}{3} \frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (6)$$

$$(2) + (6) \quad \Rightarrow \quad h^2 + x^2 = h^2 + \frac{a^2}{6} = \frac{a^2}{2} \quad \Rightarrow \quad h = \frac{a\sqrt{3}}{3} \quad (7)$$

h correspond donc à un $1/3$ de la diagonale du cube d'arête a .

$$(1) + (7) + (a\sqrt{2} = 4r) \quad \Rightarrow \quad r_T = 0.225r \quad \text{ou} \quad r_T/r = 0.225$$

* Si r_o est le rayon maximal d'un atome O que l'on peut insérer dans un site octaédrique d'une structure CFC sans déformer la structure. Le site [6] étant au centre du carré, de côté $a\sqrt{2}/2$, formé par 4 des 6 atomes formant l'octaèdre:



$$r_o + r = a/2$$

les atomes étant tangents selon la diagonale d'une face:

$$a\sqrt{2} = 4r$$

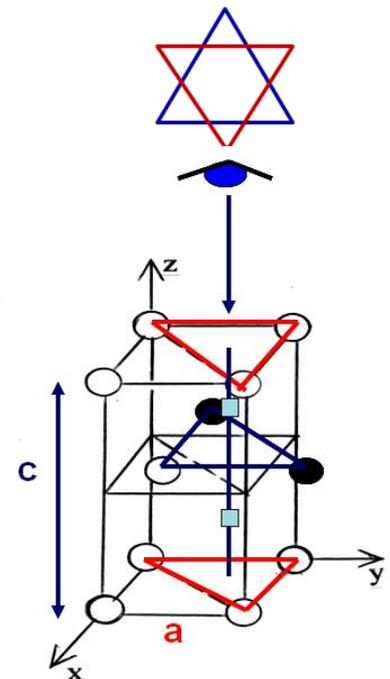
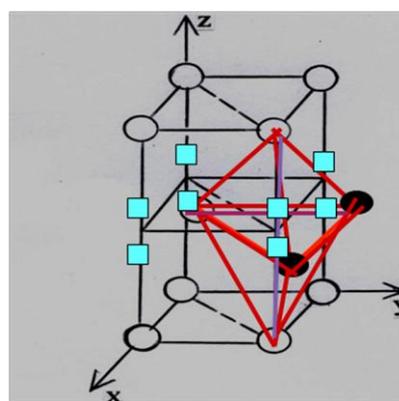
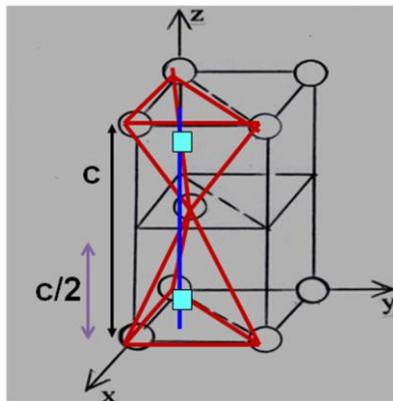


$$r_o = 0.414r \quad \text{ou} \quad r_o / r = 0.414$$

II-4-2- Conditions géométriques d'insertion dans une structure HC

Coordonnées réduites des sites tétraédriques et octaédriques

* La maille élémentaire HC contient 4 sites [4] (Fig.II-15a) dont les coordonnées réduites sont: $(2/3 \ 1/3 \ 1/8)$ $(2/3 \ 1/3 \ 7/8)$ $(0 \ 0 \ 3/8)$ $(0 \ 0 \ 5/8)$



a: Sites [4]

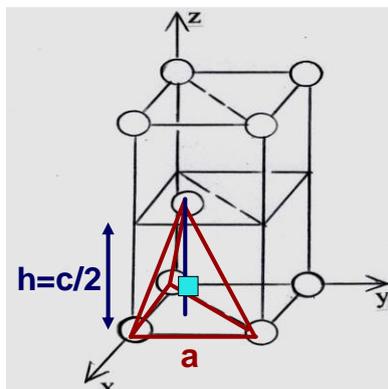
b: Sites [6]

Figure II-15- Positions des sites dans une maille HC sites [6]

* La maille élémentaire HC contient 2 sites [6] (Fig. II-15b) dont les coordonnées réduites sont: $(1/3 \ 2/3 \ 1/4)$ $(1/3 \ 2/3 \ 3/4)$.

Conditions d'insertion

* Soit un atome T susceptible d'être inséré dans un site tétraédrique sans déformer la structure, il occuperait le centre de gravité du site et serait tangent aux 4 atomes de rayon r situés aux sommets du tétraèdre de hauteur $h = c/2$.



Le rayon maximal r_T de cet atome serait donc tel que:

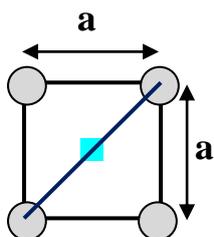
$$r_T + r = \frac{3h}{4} \quad \text{et} \quad h = \frac{c}{2}$$

$$\Downarrow$$

$$r_T + r = \frac{3c}{8} \quad \text{avec} \quad a = 2r \quad \text{et} \quad \frac{c}{a} = \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{3}}$$

$$r_T = 0.225r \quad \text{ou} \quad r_T / r = 0.225$$

* De même si un atome O peut s'insérer dans un site octaédrique sans déformer la structure, il occuperait le centre de gravité du site cad le centre du carré de côté a délimité par 4 des 6 atomes formant l'octaèdre.



Le rayon maximal r_O de l'atome à insérer doit être au maximum tel que:

$$r_O + r = a\sqrt{2} / 2 \quad \text{avec} \quad a = 2r$$

$$\Downarrow$$

$$r_O = 0.414r \quad \text{ou} \quad r_O / r = 0.414$$

En conclusion: les conditions géométriques d'insertion pour les deux types d'empilement compact CFC et HC sans déformation de réseau sont:

* $r_T / r \leq 0.225$ pour les sites [4],

* $r_O / r \leq 0.414$ pour les sites [6].