

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.

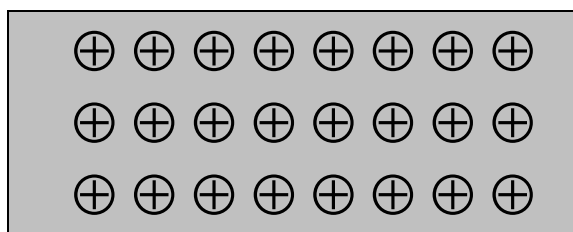


Figure II-1- Section plane d'un réseau cristallin d'un métal

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.

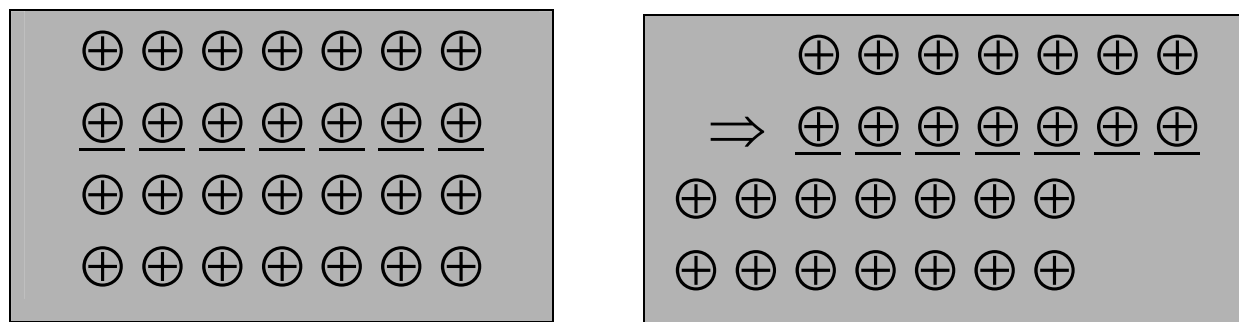


Figure II-2- Déformation d'un cristal métallique le long d'un plan, sans qu'il résulte de puissantes forces répulsives

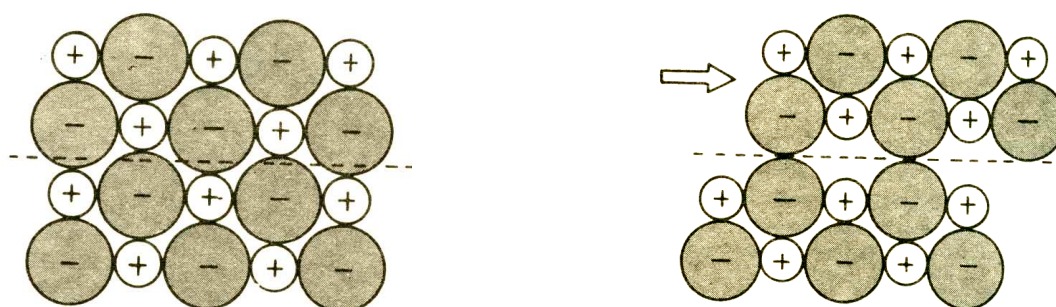


Figure II-3- Déformation d'un cristal ionique le long d'un plan, produisant de puissantes forces répulsives et une distorsion du réseau.

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, il 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.

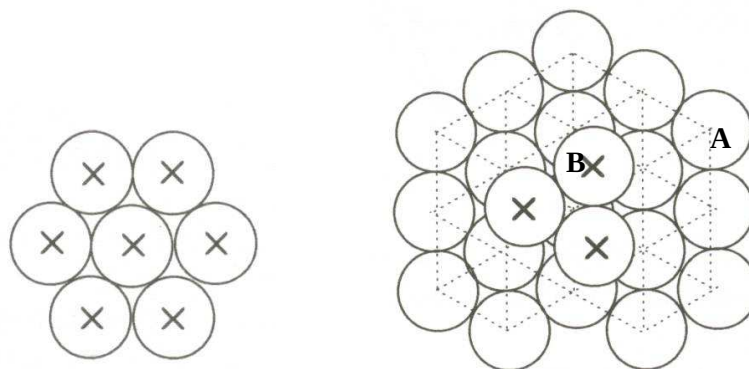


Figure II-4- Assemblage compact de sphères identiques

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 constitué de triangles équilatéraux. Ces plans se superposent les uns aux autres de façon à occuper le plus faible volume (figure II-4):

Si l'on superpose à la première couche A une deuxième couche B de sphères identiques, chaque sphère du plan supérieur B repose sur trois sphères du plan inférieur A, de façon à obtenir le système le plus compact possible. Ces quatre sphères forment les sommets d'un tétraèdre régulier de côté $2r$ et délimitent une lacune appelée site tétraédrique. Réciproquement chaque sphère du plan inférieur est en contact avec trois sphères du plan supérieur.

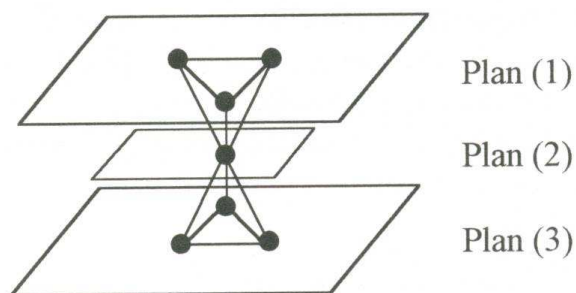


Figure II-5- Sites tétraédriques

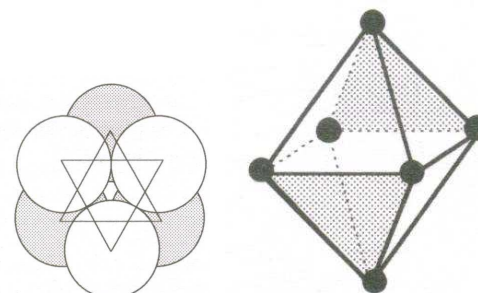


Figure II-6- Site octaédrique

Si nous considérons 3 plans d'atomes (1) (2) et (3), un atome du plan médian (2) et ses proches voisins dans les plans (1) et (3) (figure II-5): il est en contact avec trois atomes du plan supérieur (1) et trois 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.

Ce mode d'assemblage entraîne aussi l'existence de sites octaédriques délimités par six sphères appartenant à deux plans successifs: trois atomes du plan inférieur dont les centres constituent les sommets d'un triangle équilatéral et trois atomes du plan supérieur dont les centres forment les sommets d'un triangle équilatéral opposé au premier (figure II-6). L'ensemble des centres des six atomes sont les sommets d'un octaèdre régulier de côté $2r$ (figure II-6). 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-7). Les couches se succèdent selon la séquence ABCABC...

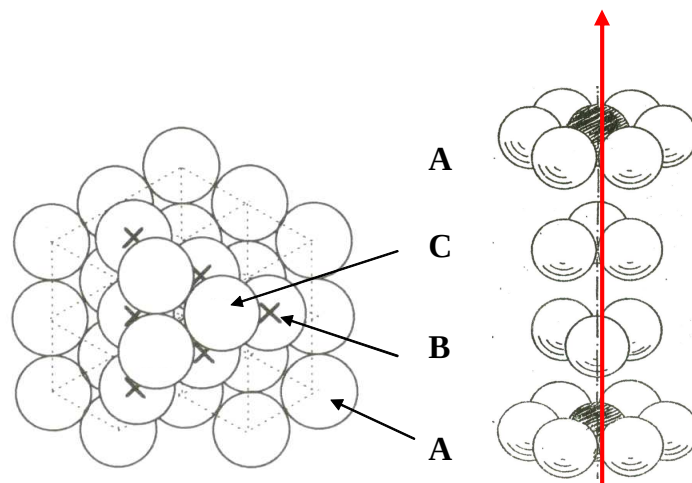


Figure II-7- Empilement cubique à faces centrées

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 coordinnence est donc égale à 12.

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

Maille cubique à faces centrées

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-8). Les couches A, B, C,...se succèdent perpendiculairement à la grande diagonale du cube, celle-ci représente la direction d'empilement.

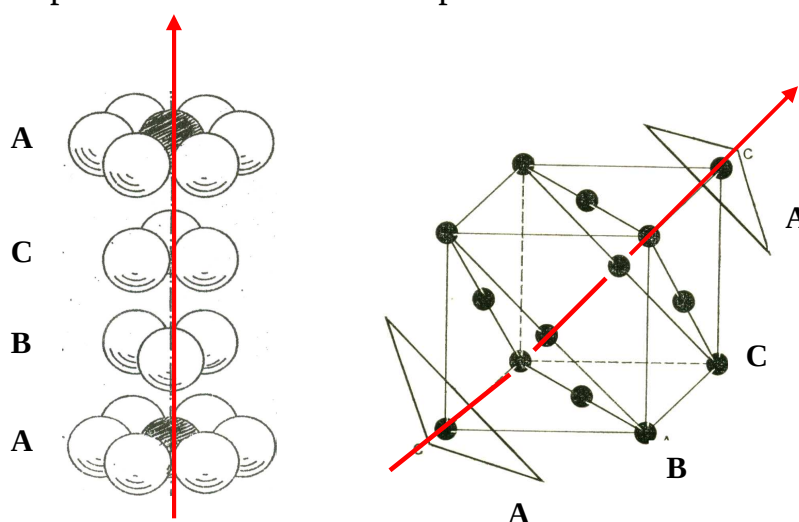


Figure II-8- Succession des plans ABC dans la maille CFC

Multiplicité de la maille:

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

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 six 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 huit 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 également équivalents par les translations du réseau. Par conséquent les coordonnées qui permettent d'identifier leurs positions 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

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

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

$$C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$$

b- Structure hexagonale compacte (HC)

Les sphères de la nouvelle 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-9).

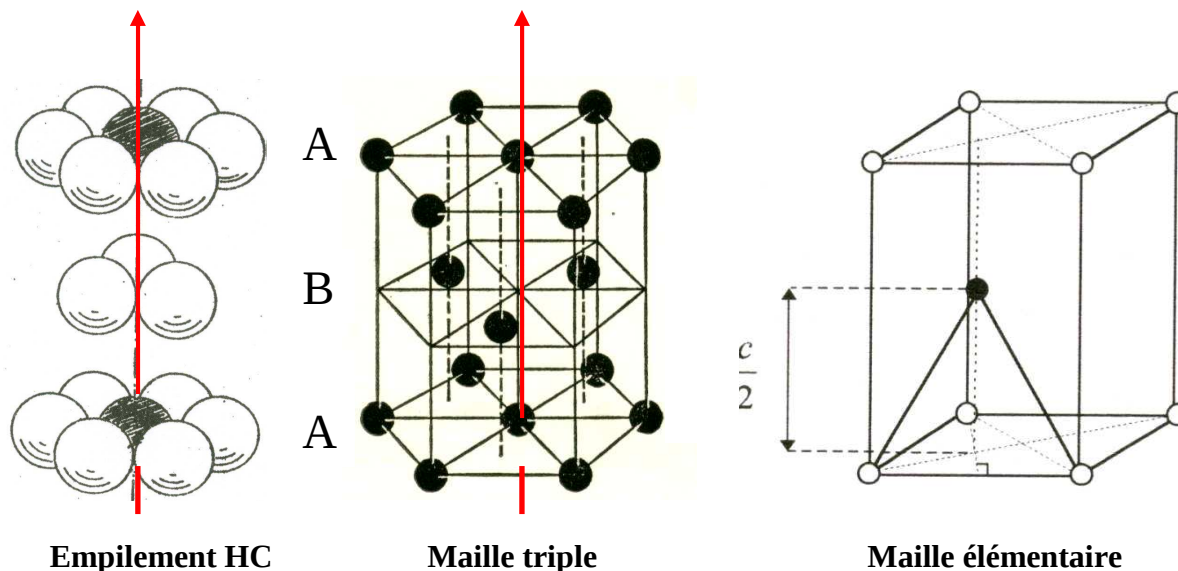


Figure II-9- Empilement et mailles HC

Coordinance

Chaque sphère est en contact avec 12 sphères voisines. La coordinaire est donc égale à 12.

Maille hexagonale

La maille utilisée pour décrire la structure hexagonale compacte peut être considérée soit comme un prisme droit à base hexagonale soit comme un prisme droit à base losange ($1/3$ du premier prisme) (figure II-9) définies par les paramètres a et c tels que $c/a = 1.633$.

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

* Maille triple: $z = 2 \times 1/2 + 3 \times 1 + 12 \times 1/6 = 6$

* Maille élémentaire: $z = 4 \times 1/12 + 4 \times 1/6 + 1 = 2$

Compacité

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

avec $a = 2r$ et $\frac{c}{a} = \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{3}}$

$$C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$$

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

- Al, Cu, Ag, Au, Pb, Pt, Fe γ ... 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-10).

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

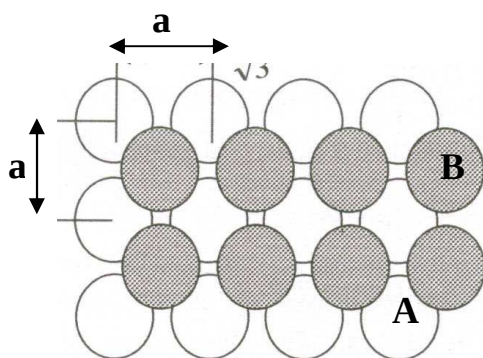


Figure II-10- Assemblage semi-compact

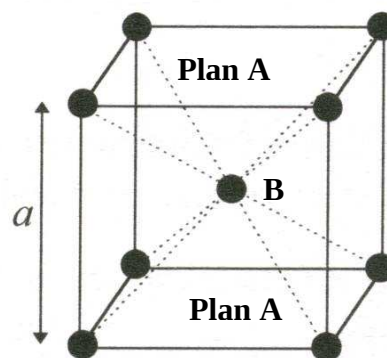


Figure II-11- Maille CC

La maille représentant cet empilement est cubique centrée (figure II-11). Les sphères sont tangentes le long d'une diagonale du cube.

Coordinnence

Dans cet empilement chaque particule est en contact avec 8 autres voisines. La coordinnence 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:

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

* 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 dans les deux types de réseaux compacts: hexagonal compact et cubique à faces centrées.

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

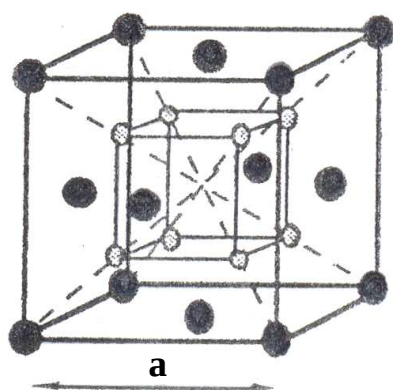
Coordonnées réduites des sites tétraédriques et octaédriques

* Une maille cubique à faces centrées comporte huit sites tétraédriques correspondant aux centres des huit petits cubes d'arêtes $a/2$ (Figure II-12a). Les coordonnées réduites de ces sites sont:

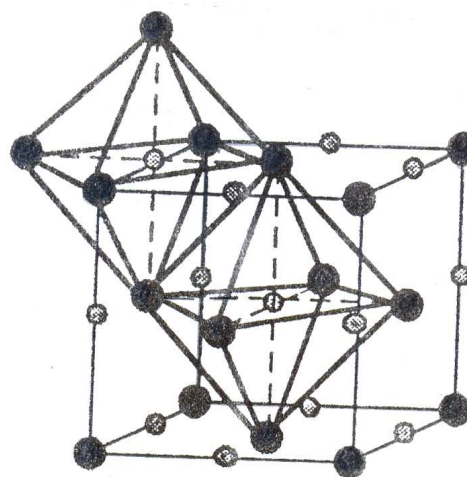
$$\begin{aligned} & (1/4 \ 1/4 \ 1/4) \ (3/4 \ 1/4 \ 1/4) \ (1/4 \ 3/4 \ 1/4) \ (3/4 \ 3/4 \ 1/4) \\ & (1/4 \ 1/4 \ 3/4) \ (3/4 \ 1/4 \ 3/4) \ (1/4 \ 3/4 \ 3/4) \ (3/4 \ 3/4 \ 3/4) \end{aligned}$$

* La maille CFC comporte quatre sites octaédriques: un au centre du cube et trois aux milieux des arêtes (Figure II-12b). Les coordonnées réduites de ces sites sont :

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



a: sites tétraédriques

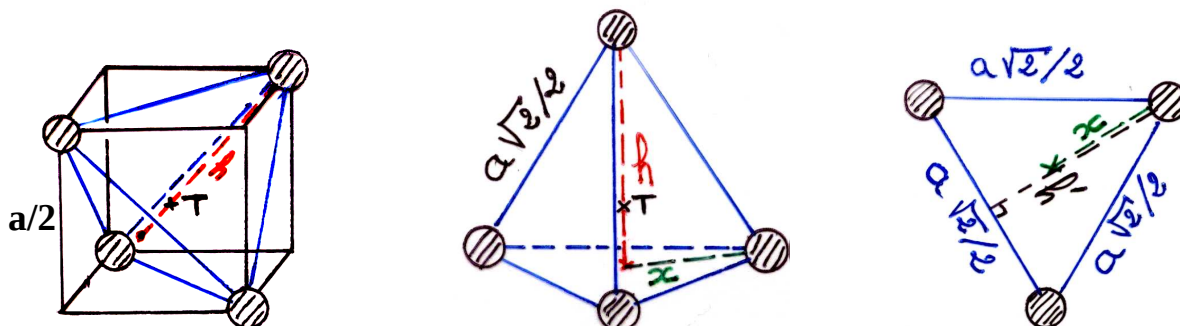


b: sites octaédriques

Figure II-12- ○: Positions des sites dans une maille CFC

Conditions d'insertion

* Soit r_T le rayon maximal de l'atome T que l'on peut insérer dans un site tétraédrique d'une structure CFC cad au centre de gravité du tétraèdre délimité par 4 atomes voisins:



Soient h la hauteur du tétraèdre et h' la hauteur du triangle équilatéral représentant chacune une des 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 tiers de la diagonale du cube d'arête a .

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

* Soit r_O le rayon maximal de l'atome O que l'on peut insérer dans un site octaédrique d'une structure CFC cad au centre du carré, de côté $a\sqrt{2}/2$, formé par 4 des 6 atomes formant l'octaèdre:

$$r_O + r = a/2 \quad \text{et} \quad a\sqrt{2} = 4r \quad \Rightarrow \quad r_O = 0.414r \quad \text{ou} \quad r_O / r = 0.414$$

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

Coordonnées réduites des sites tétraédriques et octaédriques

* La maille élémentaire HC contient quatre sites tétraédriques (Fig.II-13a) dont les coordonnées réduites sont:

$$(2/3 \ 1/3 \ 1/8) \ (2/3 \ 1/3 \ 7/8) \ (0 \ 0 \ 3/8) \ (0 \ 0 \ 5/8)$$

* La maille élémentaire HC contient deux sites octaédriques (Fig. II-13b) dont les coordonnées réduites sont: $(1/3 \ 2/3 \ 1/4)$ $(1/3 \ 2/3 \ 3/4)$

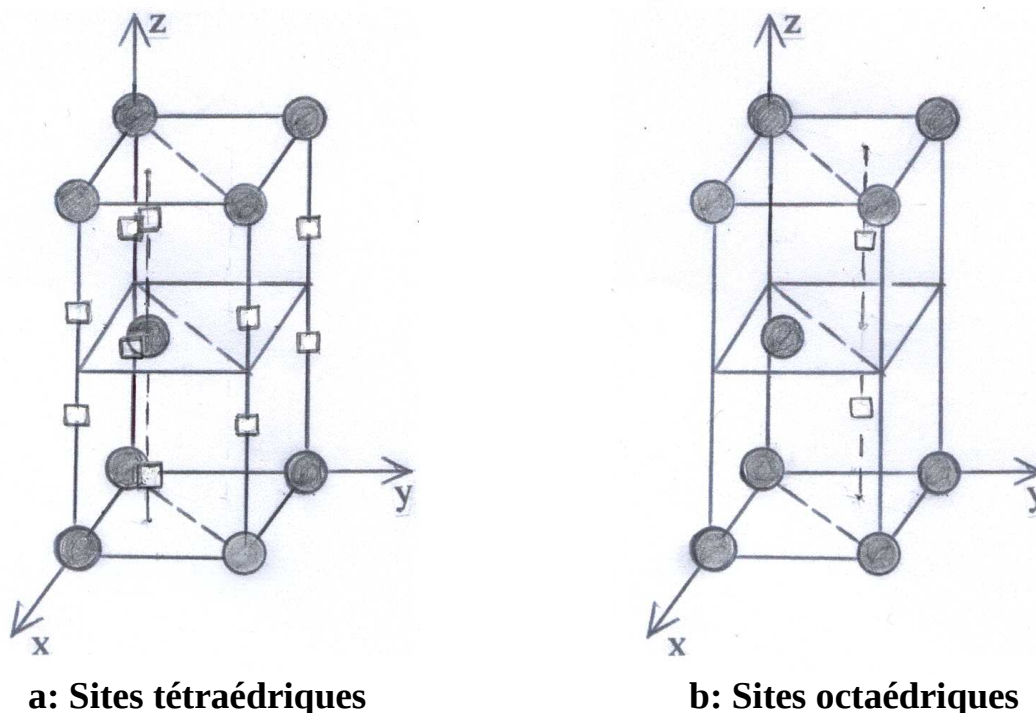


Figure II-13- □: Positions des sites dans une maille élémentaire HC

Conditions d'insertion

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

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

$$r_T + r = \frac{3h}{4} \quad \text{et} \quad h = \frac{c}{2} \quad \Rightarrow \quad r_T + r = \frac{3c}{8}$$

$$\text{avec } a = 2r \quad \text{et} \quad \frac{c}{a} = \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{3}} \quad \Rightarrow \quad r_T = 0.225r \quad \text{ou} \quad r_T / r = 0.225$$

* 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:

$$r_O + r = a\sqrt{2}/2 \quad \text{avec} \quad a = 2r \Rightarrow \quad r_O = 0.414r \quad \text{ou} \quad r_O / r = 0.414$$

d'où les conditions géométriques d'insertion pour les deux types d'empilement compact (CFC et HC):

* En site tétraédrique: $r_T / r \leq 0.225$

* En site octaédrique: $r_O / r \leq 0.414$