

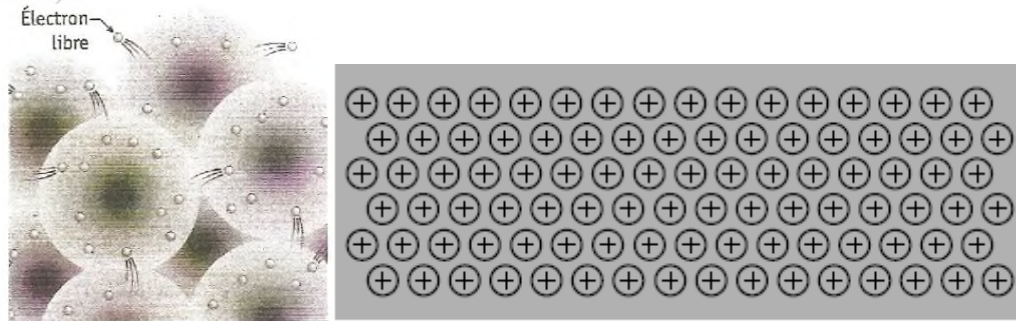
Thème 1 : Cristallographie

Chapitre 3 : Cristaux métalliques

Dans le cadre de ce chapitre, nous utilisons l'approximation évoquée précédemment : les atomes assemblés dans une structure cristalline sont assimilés à **des sphères dures**, c'est-à-dire des volumes définis par un rayon, impénétrables et non déformables.

1. Rappel : liaison métallique

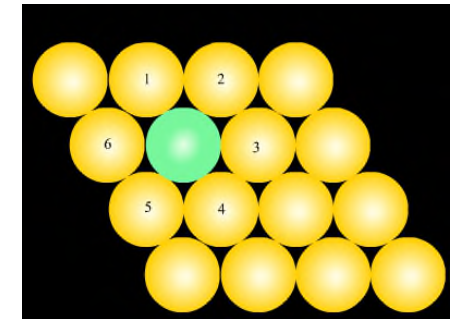
La liaison métallique, s'établit entre les atomes qui possèdent peu d'électrons sur leurs couches extérieures. Par exemple le sodium avec un seul électron, afin de posséder une couche électronique extérieure complète, chaque atome perd alors son électron de valence et le met en commun avec ces voisins, il en résulte la formation d'un ensemble d'ions positifs baignant dans un gaz d'électrons de liaisons qui ne sont pas localisés dans l'espace, et se déplacent sous l'effet de l'agitation thermique. La liaison métallique est donc, une liaison non directionnelle. La stabilité de l'ensemble est assurée par des forces de répulsions entre les ions et les forces d'attractions entre les ions et les électrons libres de se déplacer au travers de l'ensemble d'ions.



2. Structures des solides à liaison métallique

Parmi les quatorze réseaux de BRAVAIS, trois ont une importance particulière : les réseaux cubique faces centrées, hexagonal et cubique centré. Ces trois réseaux permettent de comprendre l'organisation des structures adoptées par la plupart des métaux et qui sont : Les structures cubique faces centrées (cfc) et hexagonale compacte (hc) correspondent à un assemblage particulier dit **assemblage compact**.

Ces assemblages sont le résultat d'empilements de plans compacts où chaque atome de ce plan touche à six voisins aussi en contacts.

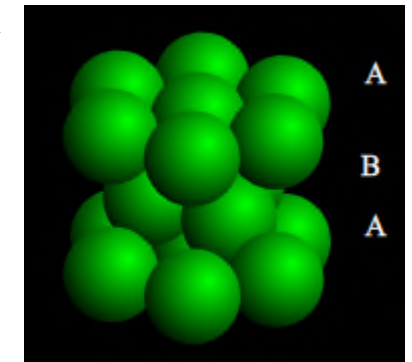
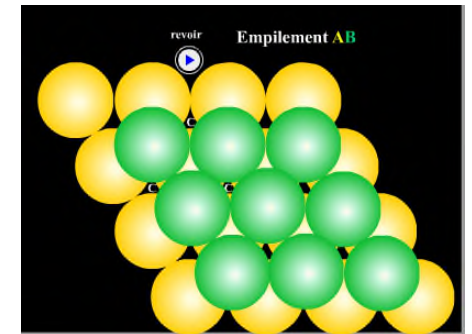
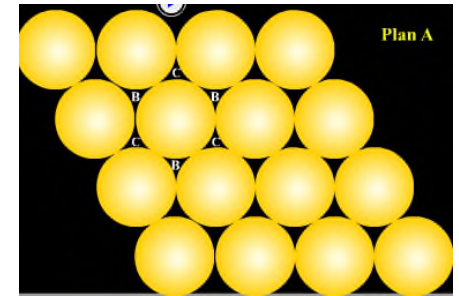


Autour d'un atome **d'un plan** qu'on nommera **A**, il existe six creux dans lequel peut venir siéger un atome, du plan voisin. Ces creux sont repérés alternativement par B et C.

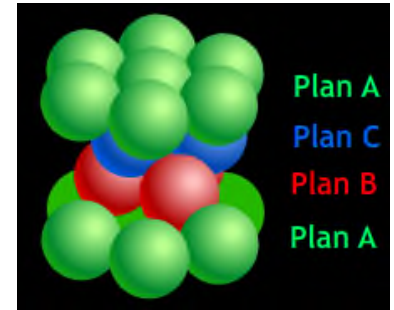
Pour construire un empilement compact, il faut d'abord positionner un autre plan compact nommé B sur le plan A. on remarque que ces creux C du plan A, ne sont pas occupé par les atomes du plan B.

Lorsque l'on ajoute un nouveau plan sur le plan B, il y a maintenant deux façons de positionner les atomes de ce troisième plan dans les creux du plan B.

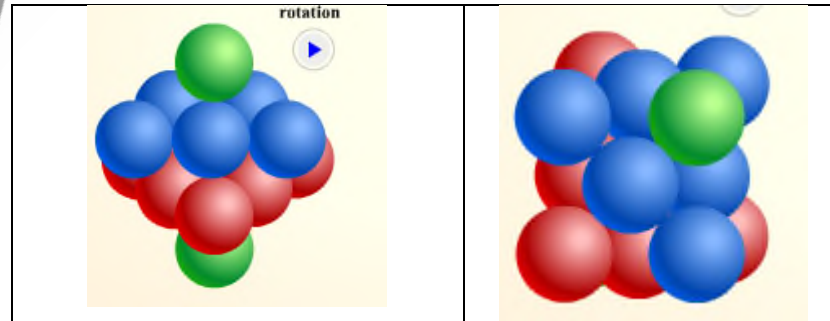
La première méthode, consiste à positionner les atomes du troisième plan de sorte qu'ils soient à l'aplomb des atomes du plan A, Le troisième plan est donc de type A, et l'ordre d'empilement est ABAB...avec un tel empilement, on obtient la structure hexagonale compacte.



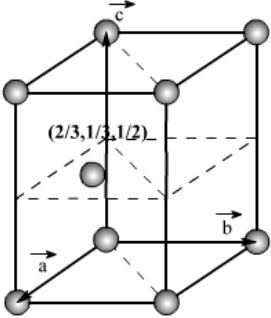
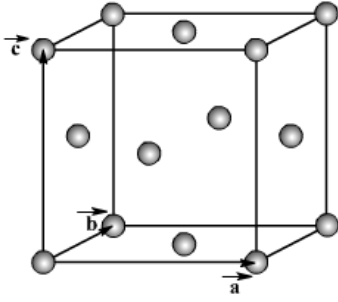
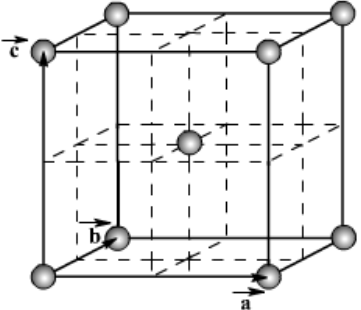
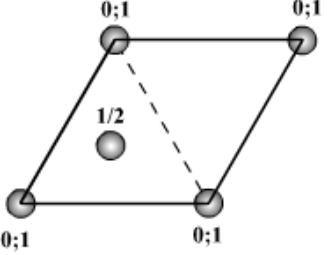
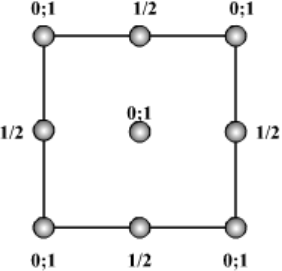
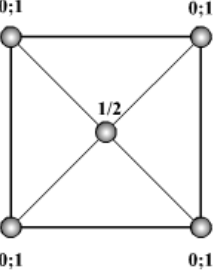
Dans la deuxième méthode, les atomes du troisième plan, seront positionné sur le plan B de sorte qu'ils soient à l'aplomb des creux C du plan A. Le troisième plan est donc différent du plan A et noté C, l'ordre d'empilement est maintenant ABCABC....

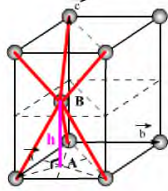
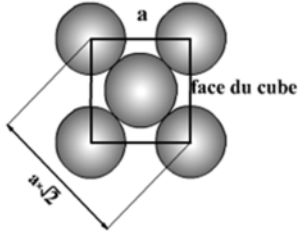
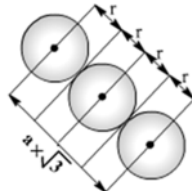


La structure obtenue est un réseau cubique à faces centrées, dont tous les nœuds sont occupés par des atomes. On remarquera que les plans compacts d'indices (111) sont perpendiculaires à la direction [111] qui est une des grandes diagonales du cube.



Les cristaux métalliques

Structure cristalline	Hexagonal compact	Cubique à faces centrées	Cubique centrée
Exemples	- <i>He</i> - alcalino-terreux : <i>Mg, Be</i> - <i>Ti, Zn, Cd, ...</i>	- Métaux de transition (<i>Cu, Ni, Ag, Au, Fe_γ, ...</i>) et métal (<i>Al</i>). - Gaz rares : <i>Ne, Ar, Kr, Xe</i>. - Alcalino-terreux : <i>Ca, Sr</i>	- métaux alcalins : <i>Li, K, Rb, Cs</i> - métaux de transition : <i>Fe_α, Mo</i>
Modèle éclaté			
Projection sur le plan (a,b)			
Paramètres de maille	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Mode de réseau	P	F	I

Structure cristalline	Hexagonal compact	Cubique à faces centrées	Cubique centrée
Relation entre a et R	- Les sphères modélisant les atomes (de rayon R) sont tangentes suivant une arête de l'hexagone : $a \approx 2 \times R$ - relation entre a et c : $c = 2 \times \sqrt{\frac{2}{3}} \times a \approx 1,633 \times a$ 	Les sphères modélisant les atomes (de rayon R) sont tangentes le long de la diagonale d'une face $a \times \sqrt{2} = 4 \times R$ 	Les sphères modélisant les atomes (de rayon R) sont tangentes le long de la grande diagonale du cube : $a \times \sqrt{3} = 4 \times R$. 
Nombre d'atomes par maille	$n_{\text{atom}} = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$	$n_{\text{atom}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$	$n_{\text{atom}} = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$
Motif	2 atomes en (0,0,0) et (2/3,1/3,1/2)	Atome (0,0,0)	Atome (0,0,0)
Multiplicité	$m = 1$	$m = 4$	$m = 2$
Coordinance	Chaque atome est tangent à : 6 atomes dans la même couche A 3 atomes sur la couche inférieure B 3 atomes sur la couche supérieure C Coordinance = 12	Chaque atome est tangent à : 6 atomes dans la même couche A 3 atomes sur la couche inférieure B 3 atomes sur la couche supérieure C Coordinance = 12	Chaque atome est tangent à 8 voisins immédiats (cf. l'atome central de la maille et les 8 atomes qui occupent les sommets de cette maille) : Coordinance = 8.
Compacité	Dans une structure compacte h.c. : il y a 74% de volume occupé par les atomes il y a 26% de vide qui peut être occupé sous deux types de cavités : - les sites tétraédriques $[T]$ - les sites octaédriques $[O]$	Dans une structure compacte cfc. : Il y a 74% de volume occupé par les atomes Il y a 26% de vide qui peut être occupé sous deux types de cavités : - les sites tétraédriques $[T]$ - les sites octaédriques $[O]$	Dans une cubique centrée c.c. : Il y a 68% de volume occupé par les atomes Il y a 32% de vide qui peut être occupé par des atomes étrangers (impuretés qui se logent les sites interstitiels) Comme $C = 0,68 \leq 0,74 = C_{\text{max}}$ on parle de structure « pseudo-compacte »

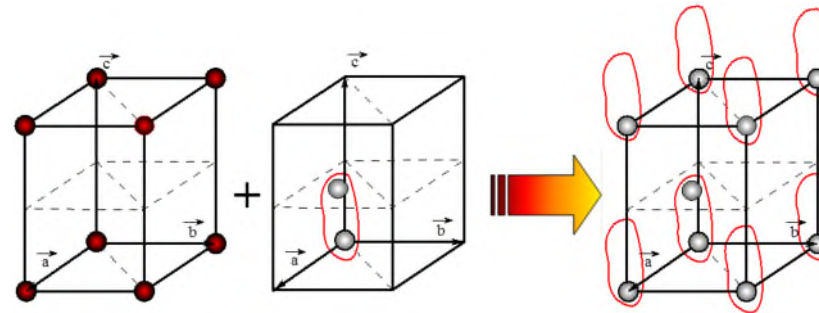
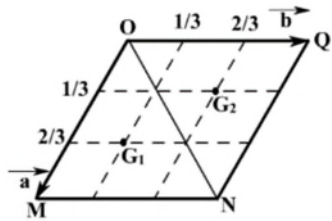
Remarques

Multiplicité h.c.

Réseau de Bravais : P

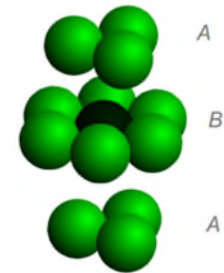
Les translations permises : $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

Motif : 2 atomes en $(0,0,0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$

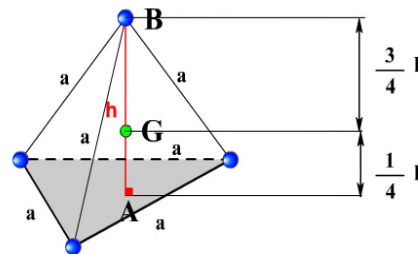


La coordinence

La coordinence d'un atome de la structure h.c. est égale à 12 puisque l'atome possède six voisins au sommet de l'hexagone dont il occupe le centre et trois dans les plans supérieur et inférieur.



Rappel :



Hauteur d'un tétraèdre de coté a : $AB = h = a \times \sqrt{\frac{2}{3}}$

Distance centre de gravité-sommet : $GB = \frac{3}{4} h$

Distance base-centre de gravité : $AG = \frac{1}{4} h$

Remarque

Le rapport c/a est un critère pour tester un cristal réel hexagonal compact :

voici le calcul de rapport pour quelques éléments susceptibles d'être concernés par la structure « hexagonal compact » :

Mg	$c/a = 1,63$	empilement parfait de sphères.
Be	$c/a = 1,57$	empilement ellipsoïdes aplatis selon Oz.
Zn	$c/a = 1,86$	empilement ellipsoïdes allongés selon Oz.
C	$c/a = 2,73$	empilement absolument non compact.

Notion de variétés allotropiques (polymorphisme)

Lorsqu'un corps pur peut exister à l'état solide sous plusieurs variétés cristallines, on dit qu'il présente le phénomène d'allotropie.

Par exemple, le soufre dit α , jaune clair, se transforme par chauffage sous pression atmosphérique en soufre dit β d'une autre variété cristalline, à 95°C . Ce dernier fond à 119°C pour donner le soufre liquide.

Définition : variétés allotropiques

Sont des corps solides qui diffèrent au niveau microscopique par l'arrangement des atomes.

On retrouve ce phénomène dans tous les types de cristaux :

- Cristaux métalliques : Fe_α , Fe_δ , ...
- Cristaux ioniques : diverses variétés de ZnS blende et wurtzite.
- Cristaux covalents : carbone graphite et diamant.
- Cristaux moléculaires : très nombreuses variétés de glace selon les conditions de température et de pression.

Exercices à chercher : Activité du cours 3 – Ex1.1, Ex1.2