

Chapitre III

Les structures métalliques

La plupart (75%) des éléments du tableau périodique sont métaux. Dans Les métaux, le nombre d'électrons externes des atomes est souvent trop faible pour qu'il leur soit possible, par addition, d'atteindre la structure d'un gaz rare. Par contre, ils peuvent facilement perdre leurs électrons périphériques pour former des cations de grande taille. Un métal est donc constitué d'ions positifs et d'électrons libres.

1. La liaison métallique

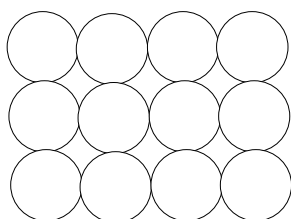
Les cristaux sont classés selon la nature de la liaison qui assure la cohésion du réseau. La liaison métallique s'établit entre des atomes de faible électronégativité possédant peu d'électrons dans leurs couches externes (métaux et alliages).

On peut représenter un métal comme un assemblage d'ions positifs baignant dans un nuage électronique provenant de la couche externe de l'atome. La cohésion de la structure est assurée par l'attraction ion positifs – électrons. Cette liaison est non dirigée et non saturable.

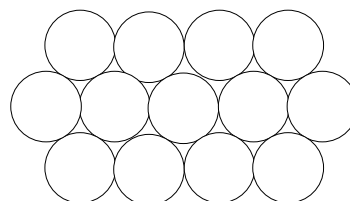
Remarque : Les électrons acquièrent une mobilité qui explique la haute conductivité électrique des métaux.

2. Assemblage des atomes

Tous les atomes sont assimilés à des sphères identiques rigides et non déformables. La structure de plus basse énergie potentielle est celle où la distance est plus courte que possible car la liaison métallique est non dirigée et non saturable ; les sphères sont alors contraintes à occuper le minimum d'espace et l'assemblage peut s'effectuer dans ce cas de deux façons différentes : la disposition carrée et la disposition triangulaire (Figure1).



Disposition carrée



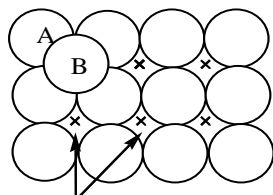
Disposition triangulaire

Figure1. Arrangement des atomes métalliques dans un plan.

a. Empilement des atomes dans la disposition carrée (structure pseudo compact).

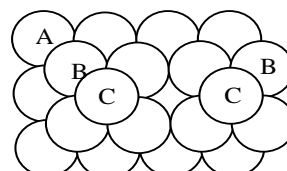
Les atomes du deuxième plan (B) se placent au dessus des cavités (ou creux) carrées engendrées par la disposition des atomes du premier plan (A) (Figure 2a).

Les atomes du troisième plan (C) se localisent au dessus des cavités (ou creux) carrées engendrées par la disposition des atomes du deuxième plan (B) (Figure 2b).



Cavités carrées permettant l'emplacement du deuxième plan d'atomes de type B

Figure 2a



Empilement de trois plans d'atomes de type A, B et C. Les plans A et C coïncident.

Figure 2b

Figure 2. Empilement des atomes dans la disposition carrée.

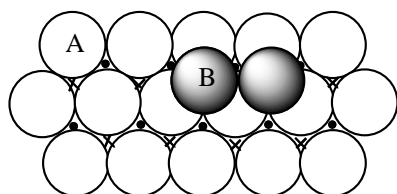
La disposition des atomes du troisième plan (C) coïncide exactement avec celle des atomes du premier plan (A) alors la séquence d'empilement est de type ABABABAB...

Remarque : L'empilement des atomes dans la disposition carrée engendre un édifice à maille centrée.

b. Empilement des atomes dans la disposition triangulaire (empilement compact).

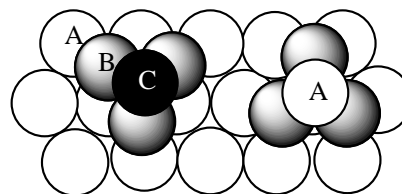
Les atomes du deuxième plan (B) se placent au dessus de l'un des deux types de cavités triangulaires, pointant vers le haut ou vers le bas (impossible les deux à la fois), engendrées par l'arrangement des atomes du premier plan (A) (figure 3a).

Les atomes du troisième plan (C) peuvent se localiser au dessus des cavités triangulaires engendrées par la disposition des atomes du deuxième plan (B) selon deux façons différentes (figure 3b) :



Sites triangulaires pointant vers le haut (●) et vers le bas (▲). Les atomes B ne peuvent se localiser que sur l'un des deux types de sites.

Figure 3a



Séquence ABC (à gauche)

Séquence AB (à droite)

Figure 3b

Figure 3. Empilement des atomes dans la disposition triangulaire.

1^{ère} façon : Les atomes (C) se placent de telle sorte à former des cavités (ou sites) tétraédriques avec les atomes du plan (B) (figure 4 a). Le centre de l'atome du troisième plan (C) se projette exactement sur le centre de l'atome (A) (figure 3b à droite).

Un atome A avec trois atomes B contigus forme un tétraèdre (figure 4b).

La répétition périodique et alternative des plans d'atomes (A) et (B) engendre la séquence ABABAB...

2^{ème} façon : Les atomes (C) se placent au dessus des cavités octaédriques formées par les deux plans d'atomes (A) et (B) (figure 4a).

Trois atomes A contigus pointant vers le haut avec trois atomes B contigus pointant vers le bas forment un octaèdre (figure 4b).

La répétition périodique et alternative des trois plans successifs d'atomes (A), (B) et (C) conduit à la séquence ABCABCABC...

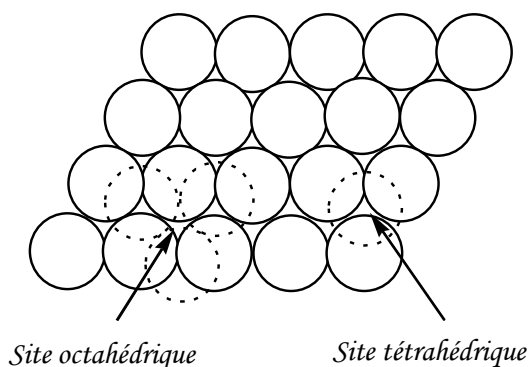


Figure 4a

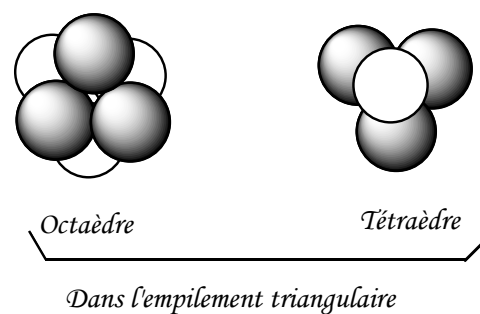


Figure 4b

Figure 4. Sites octaédrique et tétraédrique dans un empilement à disposition triangulaire.

Remarques :

- Dans la disposition triangulaire, l'empilement des atomes selon la séquence ABAB... engendre un édifice à maille hexagonale compacte (HC) et l'empilement des atomes selon la séquence ABCABC... engendre un édifice à maille Cubique à Faces Centrées (CFC).
- Dans la disposition triangulaire, l'empilement ABC est plus compact que l'empilement AB.

I. Structures des métaux

95% des métaux cristallisent dans trois structures :

- Cubique Centrée (CC ou CI) ;
- Cubique à Faces Centrées (CFC) ;
- Hexagonale Compacte (HC).

1. Structure Cubique Centrée (CC ou CI)

Le réseau de cette structure est à maille cubique centrée (figure 5) (empilement AB à cavités carrées).

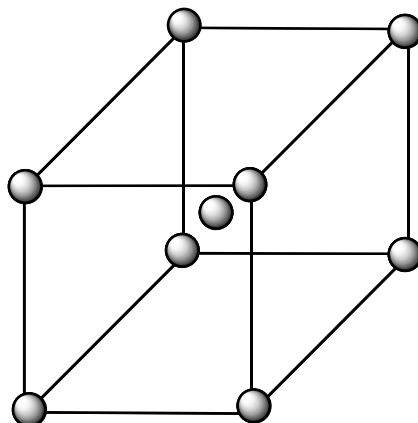
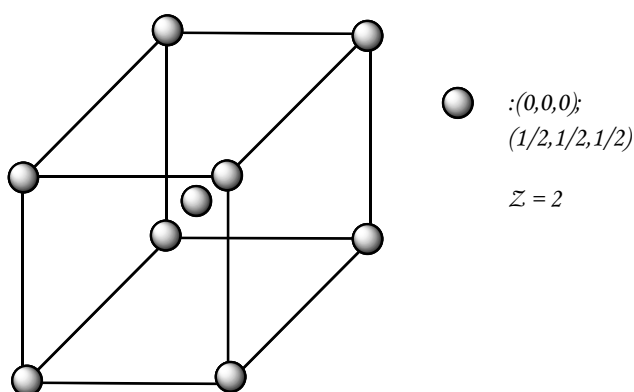


Figure 5. Maille Cubique Centrée.

L'assemblage des atomes dans cette structure n'est pas compact, car l'atome central de la maille ne peut se localiser que lorsqu'il écarte les huit atomes qui occupent les sommets et qui ont évidemment le même rayon que lui. Le contact entre les atomes se fait à travers la diagonale du cube (figure 6b).

a. Le motif de la maille

Définition : Déterminer le motif d'une maille, revient à l'identification du contenu de la maille tout en précisant la nature et l'emplacement des atomes (figure 6a).



Motif de la maille cubique centrée.

Figure 6a

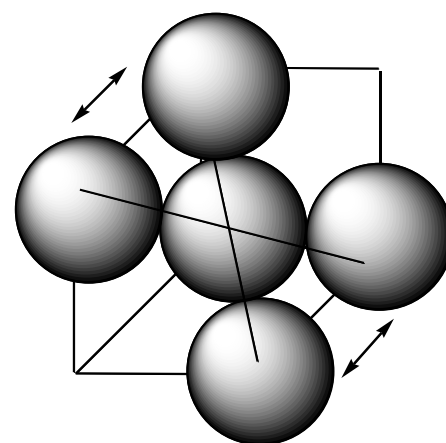


Schéma montrant la tangence des atomes selon la diagonale et l'écartement des atomes aux sommets.

Figure 6b

Figure 6. Motif (figure 6a) et Tangence des atomes (figure 6b) dans une maille CI.

6. La ligne de densité maximale

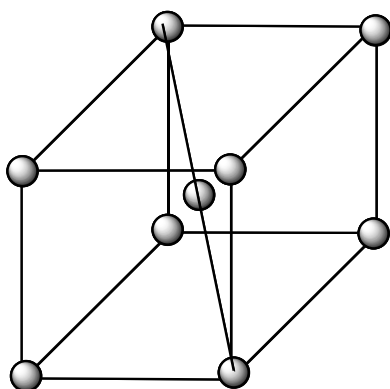
Définition : C'est la ligne qui contient le plus grand nombre d'atomes par unité de longueur.

- Dans la maille cubique centrée c'est la diagonale du cube : [111], [-111], [1-11] et [11-1] (figure 7a).

c. Le plan de densité maximale

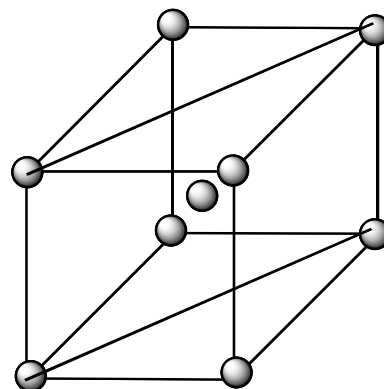
Définition : C'est le plan qui contient le plus grand nombre d'atomes par unité de surface.

- Dans la maille cubique centrée c'est le plan diagonal du cube (110), (101) et (011) (figure 7b).



Ligne de densité maximale

Figure 7a



Plan de densité maximale

Figure 7b

Figure 7. Ligne et plan de densité maximale.

d. La compacité de la maille

Définition : C'est le volume des atomes de la maille par rapport au volume de la maille. On la note « f ».

$$f = Z \times V_{\text{atomes}} / V_{\text{maille}}$$

- Dans la maille cubique centrée :

$$f = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} ; R = \frac{a\sqrt{3}}{4} \implies f = 0.68 \implies 68\% \text{ de l'espace de la maille est occupé par des atomes.}$$

e. L'indice de coordination

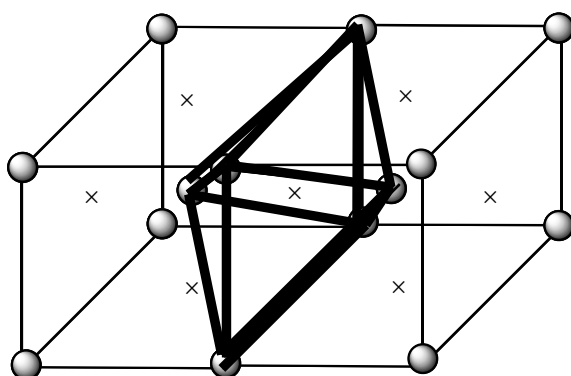
Définition : C'est le nombre des plus proches voisins situés à égale distance de l'atome central (noté n).

- Dans la maille cubique centrée : $n = 8$ (8 atomes voisins à une distance de $a\sqrt{3}/2$).

f. Les sites octaédriques

Définition : un site octaédrique est un espace libre formé à partir de l'assemblage de 6 atomes occupant les sommets d'un octaèdre. Ce site peut loger un atome de taille inférieure à celle des atomes qui occupent l'octaèdre.

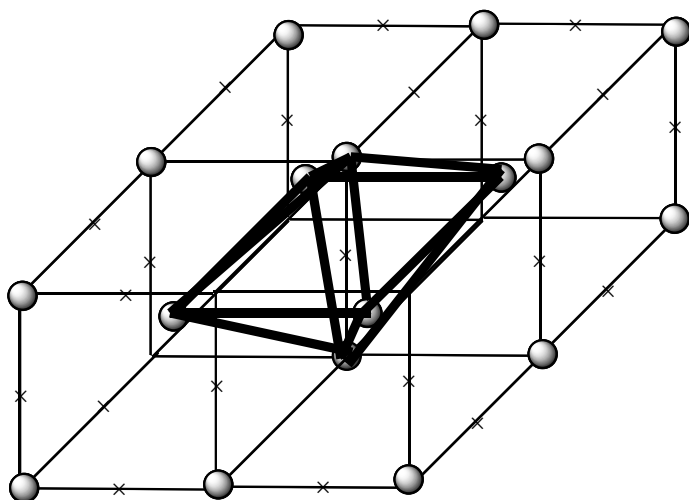
▪ **Sites octaédriques sur la face de la maille**



× : 3 S.O aux positions:
 $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(0, 1/2, 1/2)$

Figure 8. Sites octaédriques figurant sur les trois faces de la maille CI.

▪ **Sites octaédriques sur l'arête de la maille**



× : 3 S.O aux positions:
 $(1/2, 0, 0)$; $(0, 1/2, 0)$; $(0, 0, 1/2)$

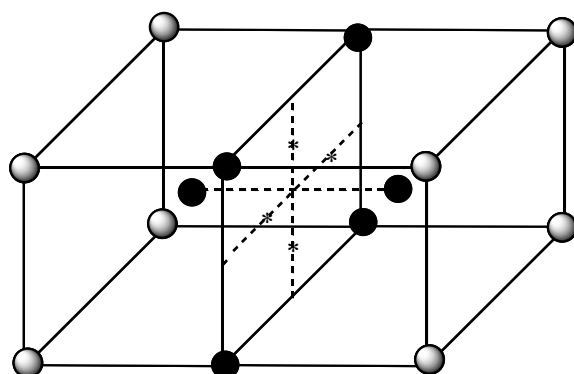
Figure 9. Sites octaédriques figurant sur les trois arêtes de la maille CI.

Conclusion : la maille cubique centrée possède six sites octaédriques (6 S.O).

g. Les sites tétraédriques

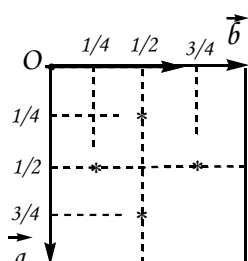
Définition : un site tétraédrique est un espace libre formé à partir de l'assemblage de 4 atomes occupant les sommets d'un tétraèdre. Ce site peut loger un atome de taille inférieure à celle des atomes qui occupent le tétraèdre.

▪ **Sites tétraédriques sur la face de la maille**

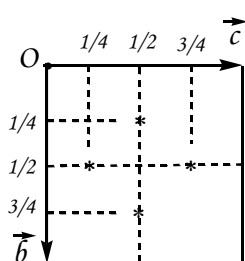


* : site tétraédrique

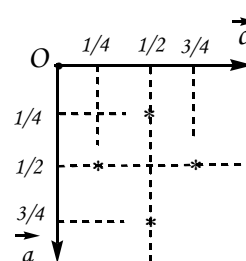
4 sites tétraédriques par face ;
Chaque maille contient 6 faces ;
Chaque face contribue pour 1/2.
Soit $4 \times 6 \times (1/2) = 12 \text{ S.T}$



4 S.T sur la face (001)
en positions :
(1/2, 1/4, 0); (1/2, 3/4, 0);
(1/4, 1/2, 0); (3/4, 1/2, 0).



4 S.T sur la face (010)
en positions :
(0, 1/4, 1/2); (0, 3/4, 1/2);
(0, 1/2, 1/4); (0, 1/2, 3/4).



4 S.T sur la face (100)
en positions :
(1/4, 0, 1/2); (3/4, 0, 1/2);
(1/2, 0, 1/4); (1/2, 0, 3/4).

Figure 10. Sites tétraédriques figurant sur les trois faces de la maille CI.

Conclusion : la maille cubique centrée possède douze sites tétraédriques (12 S.T).

Remarque : le nombre de sites tétraédriques est le double du nombre de sites octaédriques.

Exemple de métaux qui cristallisent dans la maille CI : Fe α ; Na ; Mo ; Ba ; Cr α ; ...

2. Structure Cubique à faces Centrées (CFC)

Le réseau de cette structure est formé de mailles cubiques à faces centrées (Figure 11a). Ce réseau est à l'origine d'un empilement ABC à cavités triangulaires où la disposition des atomes A, B et C est comme indiquée dans la figure 11b.

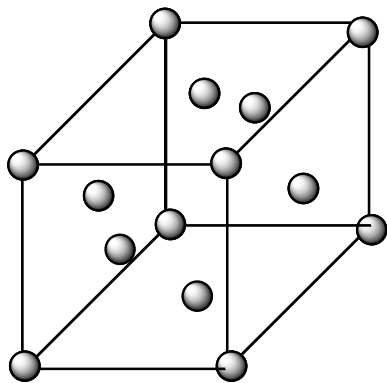


Figure 11a. Maille CFC.

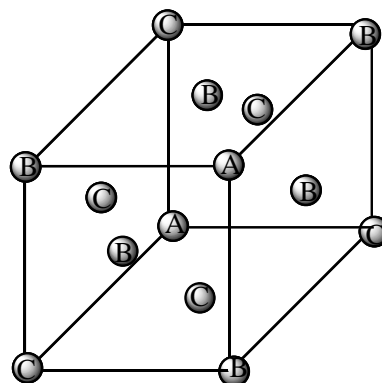
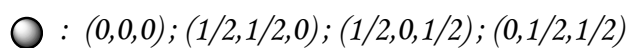
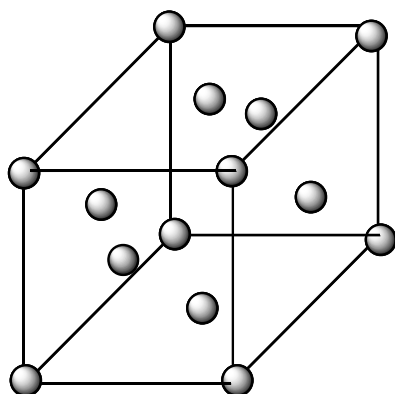


Figure 11b. Distribution des atomes dans la maille CFC à partir des plans ABC

Figure 11. Maille Cubique à faces Centrées.

a. Le motif de la maille



$$Z = 8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$$

Figure 12. Motif d'une maille CFC.

b. La ligne de densité maximale

La ligne de densité maximale dans une maille CFC est la diagonale de la face soit: $[110]$, $[101]$ et $[011]$ (figure 13a). La tangence des atomes est assurée selon cette direction (figures 13b et 13c).

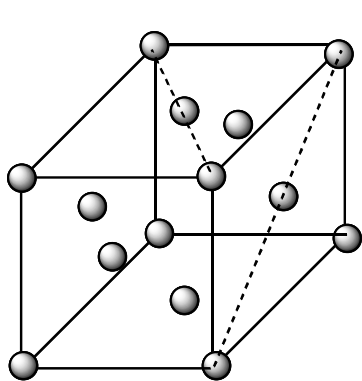


Figure 13a.
Ligne de densité maximale.

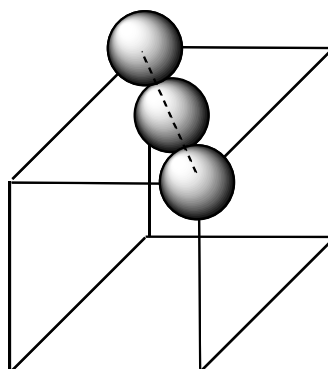


Figure 13b.
Ligne de densité maximale
et tangence des atomes.

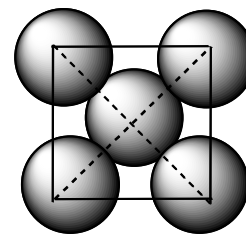


Figure 13c.
Face d'un CFC montrant la
tangence des atomes selon ses
deux diagonales.

Figure 13. Ligne de densité maximale et tangence des atomes d'un CFC selon la diagonale d'une face.

c. Le plan de densité maximale

Dans la maille CFC, le plan de densité maximale est le plan diagonal (111). (figure 14a).

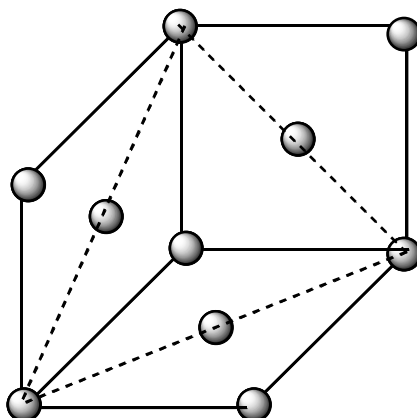


Figure 14. Plan de densité maximale.

d. L'indice de coordination

Dans la maille CFC, chaque atome est entouré de 12 atomes proches voisins (figure 15a) à une distance de $a\sqrt{2}/2$. Le polyèdre de coordination est un cuboctaèdre ou anti-prisme trigonal (figure 15b).

On peut construire un cuboctaèdre à partir de trois atomes contigus du plan A, pointant dans un sens, trois atomes contigus du plan C, pointant dans le sens inverse et au milieu des deux types de plans A et C, 7 atomes de type B formant un hexagone compact (figure 15c).

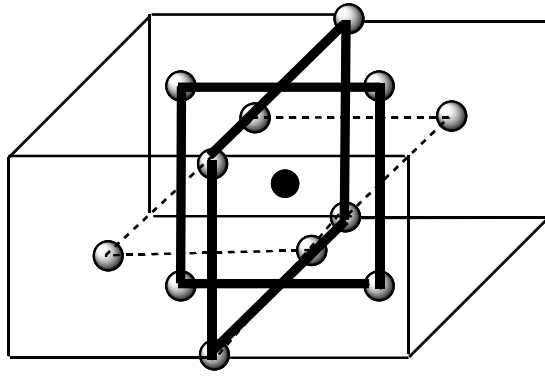


Figure 15a.
Coordination d'un atome dans un CFC.
L' atome en noir est entouré de 12 atomes voisins:
Les 4 sommets d'une face commune à 2 mailles voisines et qui porte l' atome repéré (noir), 4 centres de faces (001) opposées deux à deux et 4 centres de faces (100) opposées deux à deux.

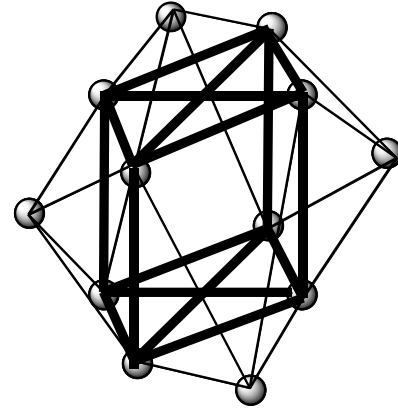


Figure 15b.
Représentation d' un cuboctaèdre.

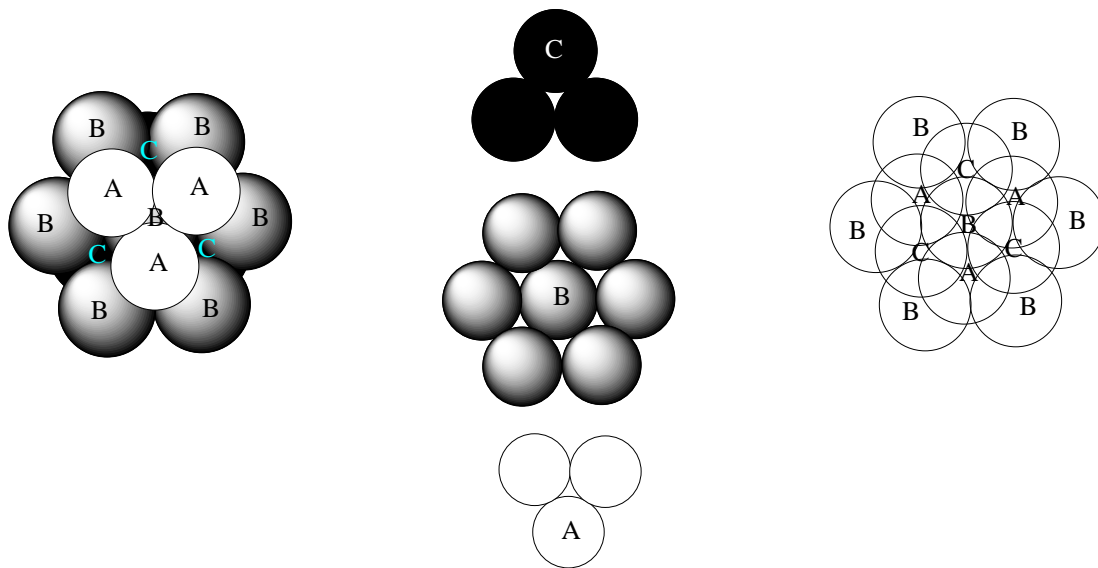


Figure 15c. Empilement des atomes dans un cuboctaèdre

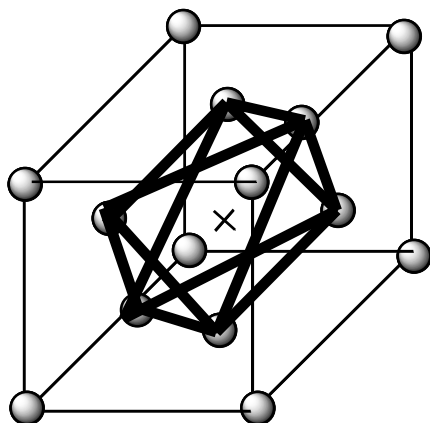
Figure 15. Coordination d'un atome dans un CFC et polyèdre de coordination.

e. Le facteur de compacité

$$f = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} ; R = \frac{a\sqrt{2}}{4} \implies f = 0.74 \implies 74 \% \text{ de l'espace de la maille est occupé par des atomes.}$$

f. Les sites octaédriques

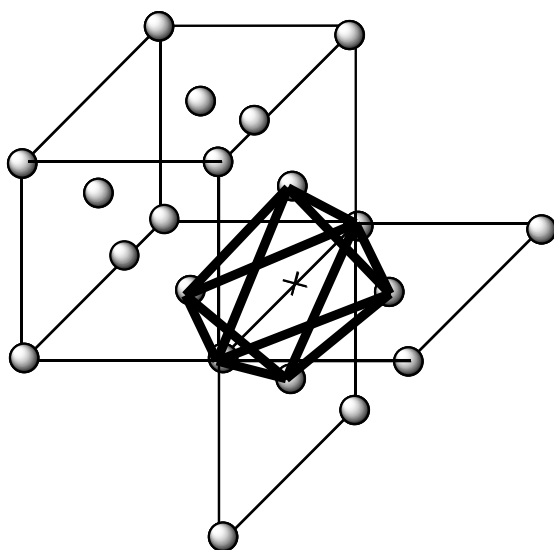
▪ **Site octaédrique au centre de la maille**



× : S.O en position $(1/2, 1/2, 1/2)$.

Figure 16. Site octaédrique au centre de la maille.

▪ **Sites octaédriques aux milieux des arêtes**

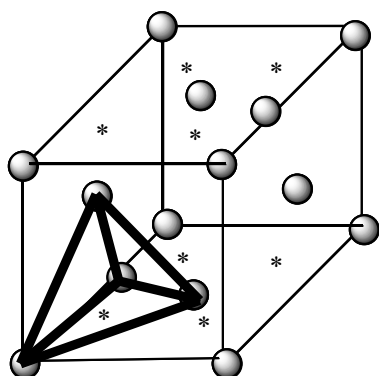


× : 3 S.O en positions $(1/2, 0, 0)$; $(0, 1/2, 0)$; $(0, 0, 1/2)$.
(12 arêtes/maille et chaque arête contribue pour 1/4.

Figure 17. Sites octaédriques au x milieux des arêtes.

Conclusion : la maille cubique à faces centrées possède quatre sites octaédriques (4 S.O).

g. Les sites tétraédriques



* : 8 S.T par maille en positions :
 $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 1/4)$; $(3/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$;
 $(1/4, 1/4, 3/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 3/4)$.

Figure 18. Sites tétraédriques dans une maille CFC.

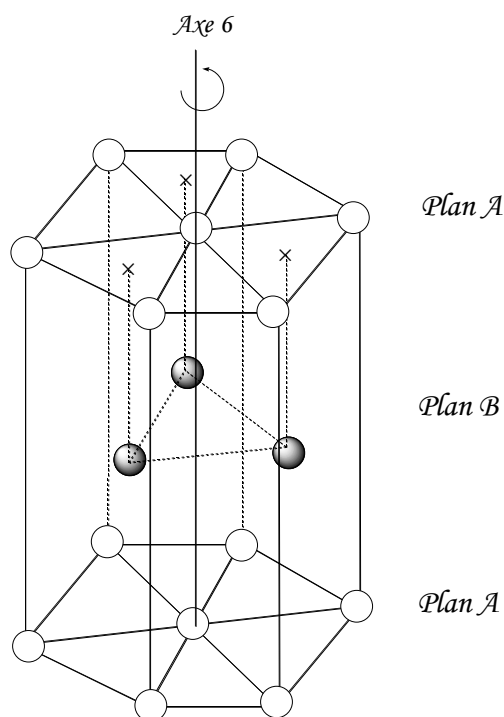
- La maille cubique à faces centrées possède huit sites tétraédriques (8 S.T).

Conclusion : Le nombre de sites tétraédriques est deux fois le nombre de sites octaédriques.

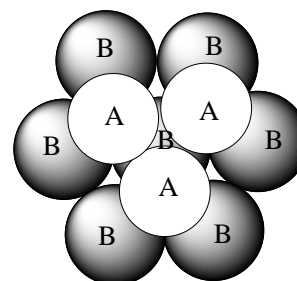
Exemple de métaux qui cristallisent dans la maille CFC : Fe γ ; Ni; Ag; Al;...

3. Structure Hexagonale Compacte

Les atomes sont disposés en couches compactes selon des axes sénaires. Cette structure revient à l'empilement alternatif des plans d'atomes de types (A) et (B) en disposition triangulaire (figure 19).



Forme élargie de la maille Hexagonale Compacte



Empilement de la maille Hexagonale Compacte

Figure 19. Maille Hexagonale Compacte

a. Le motif de la maille

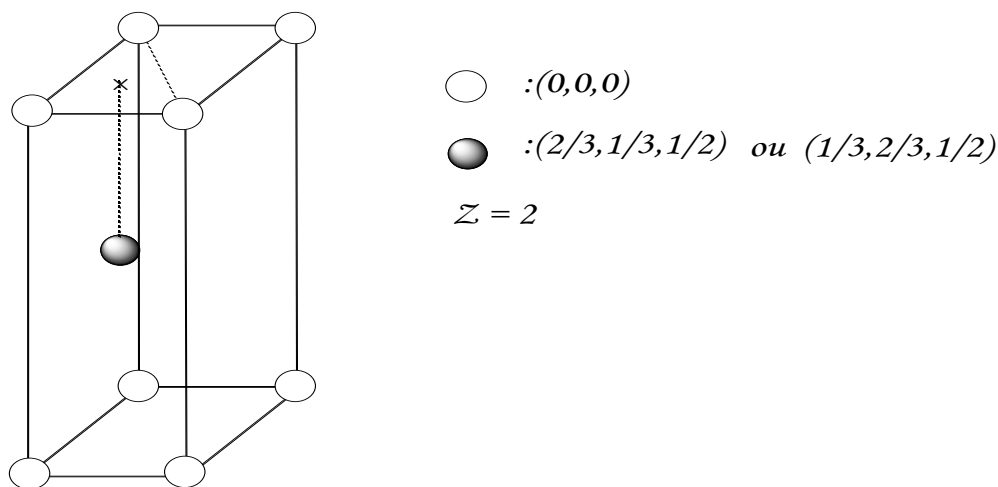


Figure 20. représentation de la maille élémentaire avec son motif

b. Indice et polyèdre de coordination

Chaque atome possède six atomes voisins qui occupent les sommets d'un hexagone et trois autres voisins de part et d'autre de l'hexagone pointant dans le même sens (figure 21a).

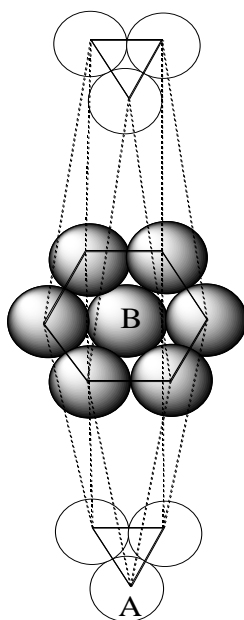


Figure 21a. coordination d'un atome dans la maille HC

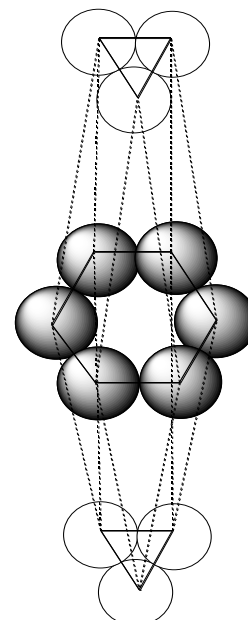


Figure 21b. Icosaèdre

Figure 21. coordination et polyèdre de coordination dans une maille HC

Le polyèdre de coordination est alors un icosaèdre formé de douze atomes comme indiqué à la figure 21b.

c. La ligne de densité maximale

Dans une maille HC la tangence des atomes est assurée selon les arêtes \vec{a} , \vec{b} et la diagonale de la face (\vec{a} , \vec{b}). La ligne de densité maximale peut être la rangée [100], [010] ou [110]. (figure 22).

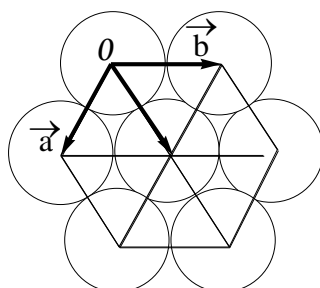


Figure 22. Tangence des atomes suivant \vec{a} , \vec{b} et la diagonale de la face (\vec{a} , \vec{b})

d. Le plan de densité maximal

Dans la maille HC le plan de densité maximale est le plan (001) ou face (\vec{a} , \vec{b}). (figure 22).

e. Le facteur de compacité

$$f = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^2 \times c \times \sin 120^\circ} ; R = \frac{a}{2} \text{ et } \frac{c}{a} = 1,633 \Rightarrow f = 0,74 \Rightarrow 74 \% \text{ de l'espace de la maille HC est occupé par des atomes}$$

f. Les sites octaédriques

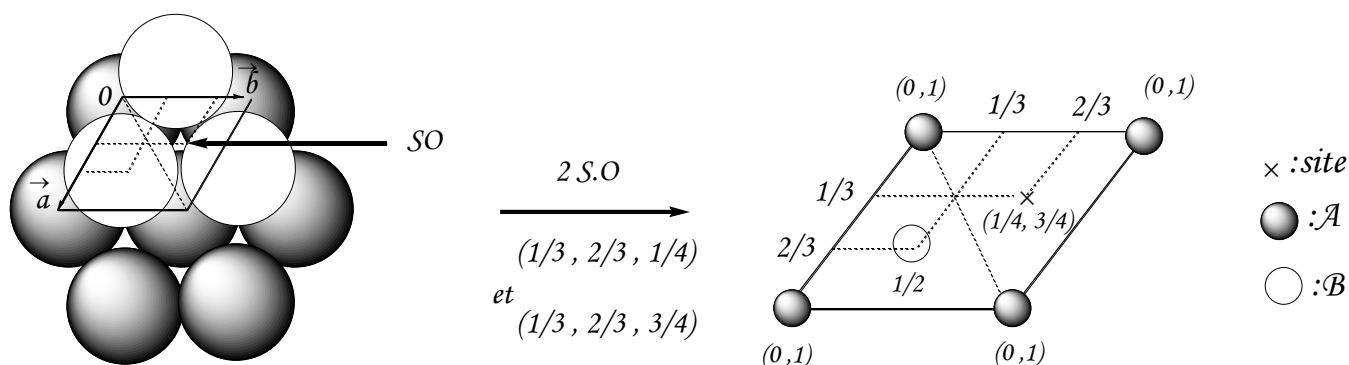


Figure 23. Sites octaédriques dans la maille HC

Remarque : On peut avoir les sites octaédriques sur les deux triangles qui pointent vers le haut et leurs positions seront alors : $(2/3, 1/3, 1/4)$ et $(2/3, 1/3, 3/4)$. L'atome B sera en position $(1/3, 2/3, 1/2)$.

g. Les sites tétraédriques

Les sites tétraédriques dans la maille HC sont au nombre de quatre. Deux d'entre eux appartiennent à deux tétraèdres à sommet commun (figure 24) et les deux autres appartiennent à deux tétraèdres à base commune (figure 25).

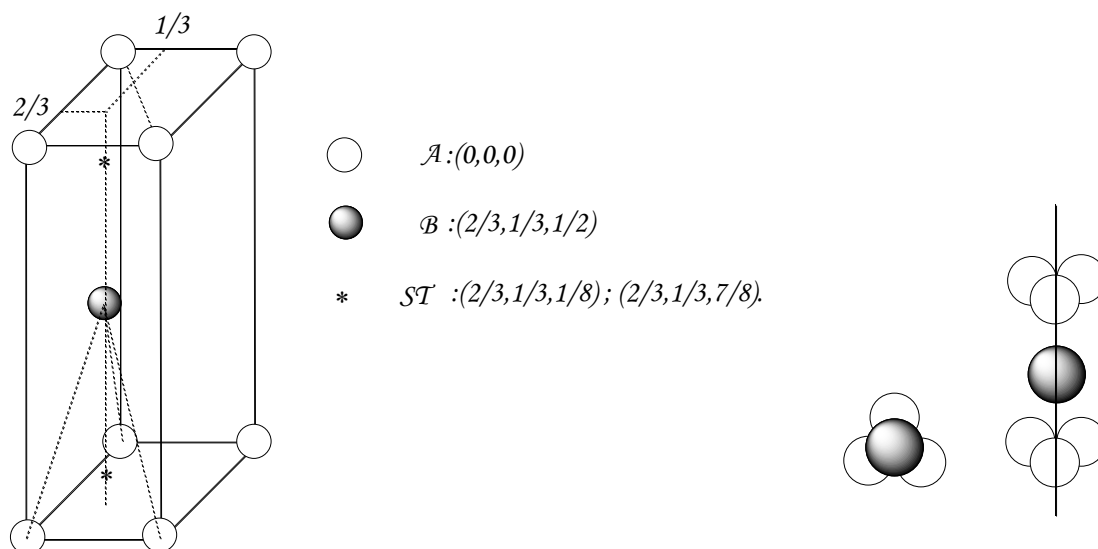


Figure 24. Représentation de deux ST apparents sur la maille élémentaire HC.

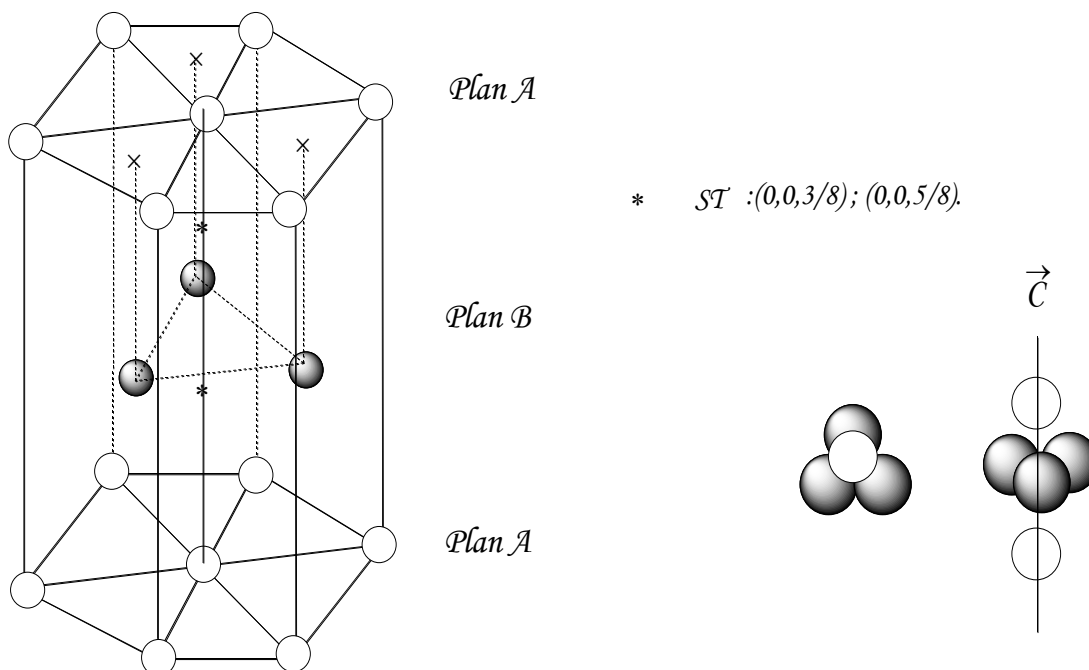


Figure 25. Représentation de deux ST apparents sur l'axe C de la maille HC.

