

Chapitre 2 : Les structures métalliques

Introduction : L'un des modèles qui permettent de comprendre la liaison métallique est celui qui considère les métaux comme des ions positifs baignant dans un nuage électronique. Dans le but d'étudier les différents types d'empilements d'atomes métalliques, ces derniers sont assimilés à des sphères rigides. Ainsi, lorsqu'on juxtapose une série de sphères semblables pour en faire une couche uniforme, on peut partir sur deux bases :



L'une réalisant tout contact possible
entre les sphères

Structure compacte :
caractérisée par

- Un maximum d'espace occupé,
- Un minimum de vide.

La succession de plans compacts conduit à deux types de structures :
CFC et HC.

CFC : cubique à faces centrées
HC : hexagonal compact

L'autre plus lâche

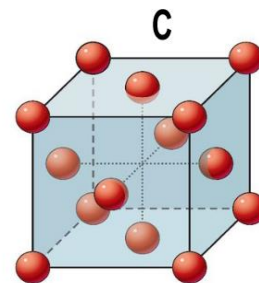
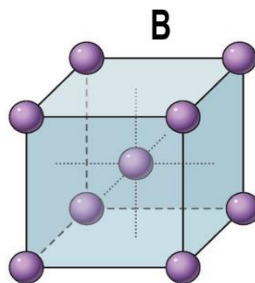
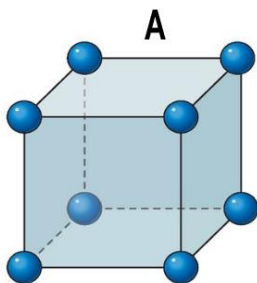
Structure non compacte :

La succession de plans non compacts conduit à
deux types de structures :
CS et CC.

CS : cubique simple
CC : cubique centré

Etude de système cubique :

En cristallographie, le système cubique est un système dont la maille conventionnelle a la forme d'un cube. Voici la description de trois réseaux cubiques :

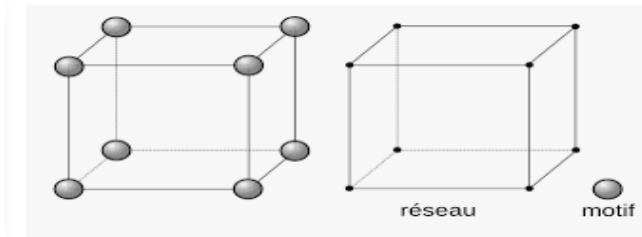


A : cubique simple (CS)

B : cubique centré (CC)

C : cubique à faces centrées (CFC)

1) **Système cubique simple (CS):** Il s'agit de la maille la plus simple où seuls les sommets sont occupés



Une entité (atome, ion, molécule) à sommet de cube → il ya 8 sommets donc :

Le nombre d'entité par maille, noté z , vaut :

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \quad \text{1 entité par maille}$$

La compacité C :

$$C = \frac{\text{nombre d'entités par maille} \times \text{volume d'une sphère}}{\text{volume total de la maille}}$$

On assimile les entités à des sphères de volume : $V_{\text{entité}} = \frac{4}{3}\pi R^3$

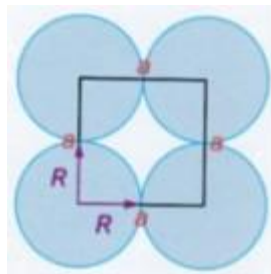
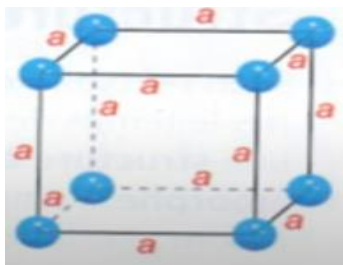
Le volume d'une maille d'arête a vaut : $V_{\text{total}} = a^3$

Dans une maille cubique simple il ya une entité

$$C = \frac{1 \times \left(\frac{4}{3} \times \pi \times R^3\right)}{a^3}$$

Trouvons une relation entre a et R pour pouvoir calculer la compacité

Les sphères représentant les entités sont en contact le long des arêtes, donc Les atomes sont tangents le long des arêtes



$$a = 2R$$

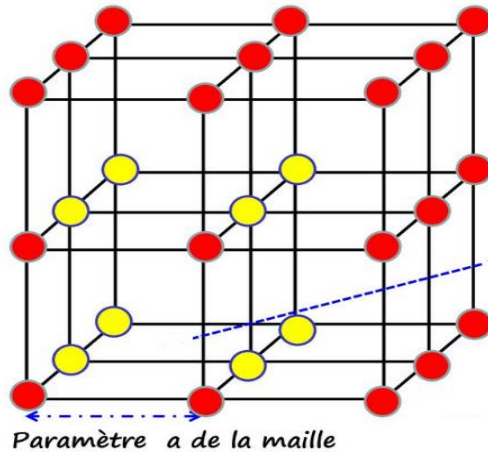
D'où : $R = \frac{a}{2}$

$$C = \frac{1 \times \left(\frac{4}{3} \times \pi \times R^3\right)}{a^3} \quad \text{et} \quad R = \frac{a}{2} \quad \text{donc :}$$

$C = 0,52 \Rightarrow 52\%$ du volume de cube est occupé par les entités

La coordinence c'est le nombre d'atomes voisins les plus proches.

Coordinence = 6 (un atome au sommet est entouré par 6 atomes les plus proches voisins)



La masse volumique :

$$\rho = \frac{M}{V}$$

La masse d'une maille vaut : $\mathbf{m} = \frac{z \cdot M}{N_A}$

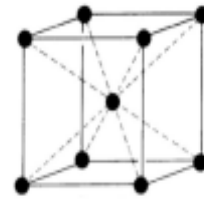
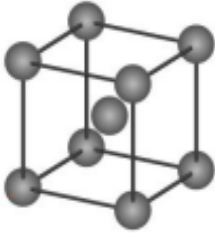
(N_A : Nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$)

$$\rho = \frac{1 \cdot M}{N_A \cdot a^3} \quad \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$$

Les coordonnées cartésiennes des atomes occupant les 8 sommets d'une maille simple sont: (X Y Z) = (000) (100) (010) (001) (110) (101) (011) (111)
Les 8 sommets sont équivalents car ils se déduisent les uns des autres par des translations de a selon x , b selon y et/ou c selon z : les positions correspondantes sont représentées par les coordonnées réduites (000) du nœud origine des axes de référence.

Nombre de coordonnées réduites est égale au nombre d'atomes par maille (multiplicité)

2) Système cubique centré (CC) : Dans cette structure qui dérive d'un assemblage non compact, les atomes occupent les sommets et le centre de la maille.



Nombre de motif appartenant en propre à la maille (multiplicité):

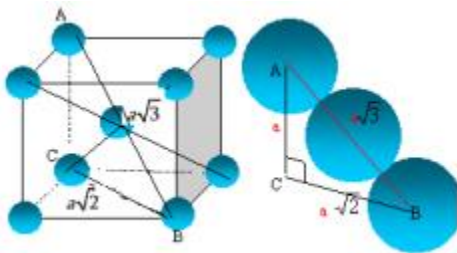
1 atome placé au sommet du cube est commun à 8 cubes, il compte donc pour 1/8 ème pour chaque cube or il y a 8 sommets dans un cube.

1 atome placé au milieu du cube :

donc $z = 8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2 = 2 \text{ atomes/maille}$.

Coordinnence = 8: (un atome au centre entouré de 8atomes les plus proches voisins)

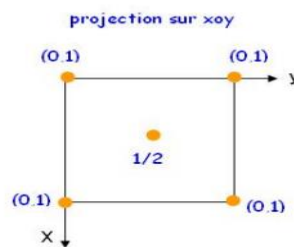
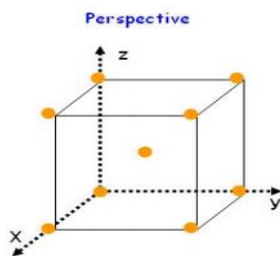
Les atomes sont tangents selon la grande diagonale du cube



$$C = \frac{V_{\text{occupé par les sphres}}}{V_{\text{totale de la maille}}} \rightarrow C = \frac{v_{\text{occupé}}}{v_{\text{maille}}} = \frac{2 \cdot \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{(a)^3} = 0.68$$

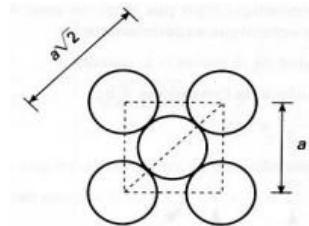
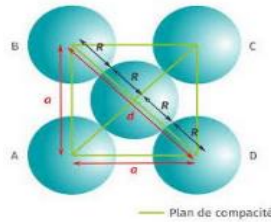
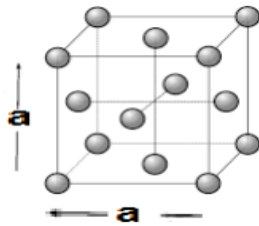
$$\rho = \left(\frac{m}{v}\right) = \frac{2 \cdot (m)_{\text{motif}}}{a^3}$$

• Représentations :



Les coordonnées réduites des atomes : (000) et (1/2 1/2 1/2)

3) Système cubique à faces centrées (CFC)



Nombre d'atomes appartenant à la maille CFC (z)

Dans une structure cubique à faces centrées représentée ci-dessus, les atomes sont placés sur les sommets et au centre de chaque face (6 faces).

- 1 atome placé au sommet du cube et commun à 8 cubes, il compte donc pour 1/8 ème pour chaque cube or il y a 8 sommets dans un cube.
- 1 atome placé au milieu d'une face d'un cube est commun à 2 cubes, il compte donc pour 1/2 pour chaque cube or il y a 6 faces dans un cube.

Donc : $z = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ atomes / maille

La multiplicité $z = 4$ atomes/maille

La relation entre r et a : les atomes sont tangents selon la diagonale de la face de cube

La diagonale de la face a comme longueur d, elle contient 4 rayons r :

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

La compacité C: $C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} \Rightarrow C = \frac{1}{6} \pi \sqrt{2} = 0,74 \Rightarrow C = 74 \%$

74% de la maille est réellement occupé par les atomes, et les vides sont appelés les sites interstitiels.

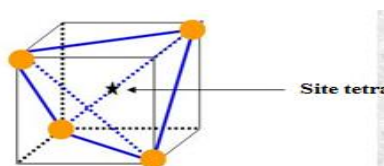
La Coordinence = 12 (une sphère est tangente à 12 autres), nombre de plus proches voisins à égale distance d'un atome donné .12 atomes à $d = a\sqrt{2} / 2$

Les coordonnées réduites : $(0 \ 0 \ 0)$, $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$, $(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$, $(0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$

Conclusion : il y a autant de coordonnées réduites que de motifs par maille.

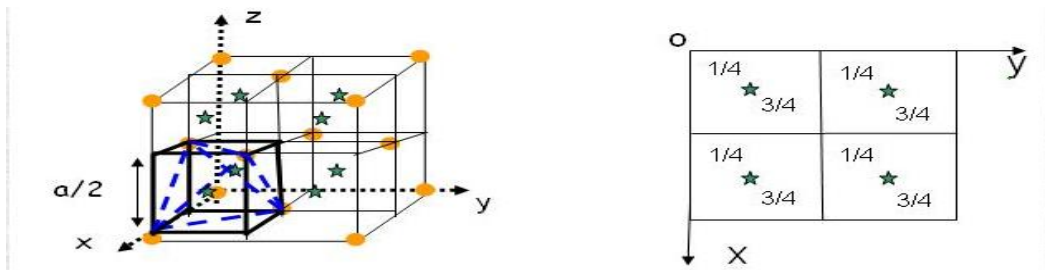
Sites : C'est la cavité délimitée par des particules sphériques voisines. On distingue deux types de sites :

Sites tétraédriques (ST)



Un site est dit tétraédrique s'il est délimité par un tétraèdre formé par quatre atomes voisins.

La maille CFC peut être divisée en 8 petits cubes d'arête $a/2$. Le centre de chaque petit cube constitue un site tétraédrique, ce qui donne un total de 8 sites tétra/maille CFC.



Remarques :- les 8 sites tétra forment un cube simple d'arête $a/2$.

- le nombre de sites tétraédriques = $8 = 2z$ (= nombre de sommets).

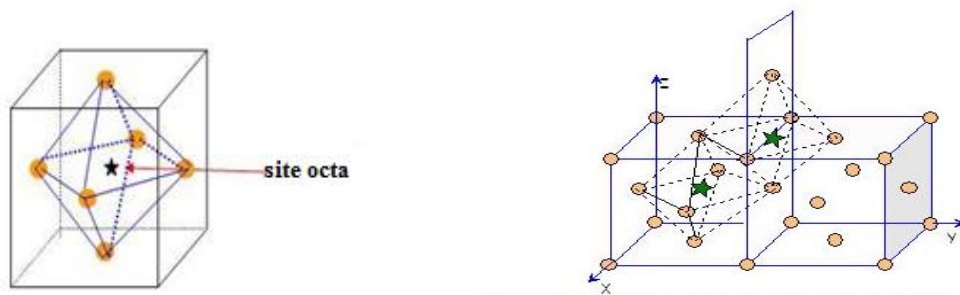
Positions ou coordonnées réduites des sites

Il y a autant de positions que de sites : 8 dont 4 à $z=1/4$ et 4 à $z=3/4$. Les coordonnées x et y sont déduites de la projection sur le plan xoy :

$(1/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 1/4, 3/4)$; $(1/4, 3/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$; $(3/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$;
 $(3/4, 3/4, 1/4)$; $(3/4, 3/4, 3/4)$

$$R_T = 0,225 R \Rightarrow \frac{R_T}{R} = 0,225$$

Sites octaédriques : Un site est dit octaédrique s'il est délimité par un octaèdre formé par six atomes voisins.



Dans une maille CFC : les sites octaédriques se trouvent au centre de la maille et aux milieux des arêtes : $1 \times 1 + 12 \times 1/4 = 4$ sites octa /maille CFC.

Remarque : - le nombre de sites octa = $4 = z$ (nombre de motifs).

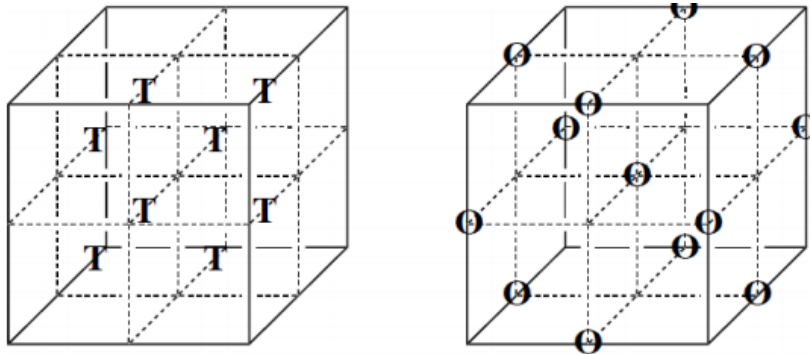
• Positions ou coordonnées réduites des sites octa :

Il y a 4 coordonnées réduites : 1 (centre de la maille) et 3 (milieux arêtes de la maille).

Centre de la maille : $(1/2, 1/2, 1/2)$

Milieux des arêtes de la maille : $(1/2, 0, 0)$, $(0, 1/2, 0)$ et $(0, 0, 1/2)$.

$$R_O = 0,414 R \Rightarrow \frac{R_O}{R} = 0,414$$



Positions des sites tétraédriques et octaédriques dans la structure c.f.c.

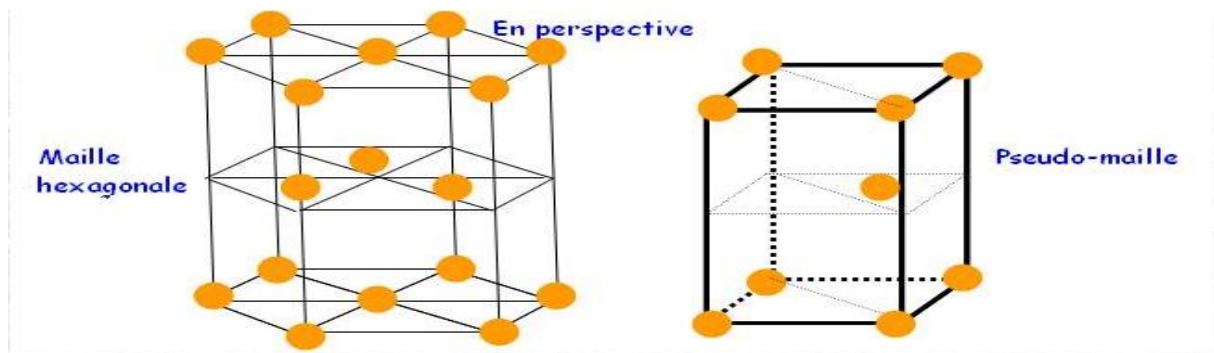
Structure hexagonale compacte :

C'est une structure qui dérive de l'empilement compact ...ABABAB....

• Représentation de la structure

Cette structure peut être représentée soit par une maille hexagonale (= maille triple), soit par une pseudo - maille (= 1/3 de la maille hexagonale).

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



La maille représentative contient 6 ions (3 à l'intérieur et 2 sur les bases, communs chacun à 2 mailles, et 12 sur les sommets, communs chacun à 6 mailles).

$$Z = 12 \times \frac{1}{6} + 3 + 2 \times \frac{1}{2} = 6$$

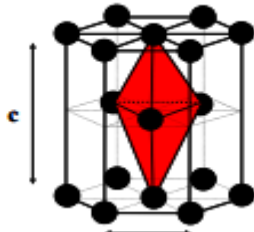
La compacité d'une structure h.c. est calculée à partir des paramètres de maille a (longueur de l'arête de la base hexagonale) et c (hauteur du prisme). Le volume occupé par les atomes est (avec r le rayon de l'atome) :

$$V_{\text{atomes}} = 6 \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)$$

$$V_{\text{maille}} = c \left[6 \left(a^2 \frac{\sqrt{3}}{4} \right) \right] = \frac{3\sqrt{3}}{2} c a^2$$

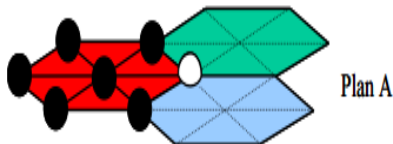
Relation entre le paramètre c et le paramètre a : $c = 2a \sqrt{\frac{2}{3}} = a \sqrt{\frac{8}{3}}$

Compacité : $C = \frac{\text{Volume des atomes de la maille}}{\text{Volume de la maille}} = \frac{6 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (Ra)^3}{3a \cdot \frac{a\sqrt{3}}{2} \cdot C} = 0.74$



La coordinnence =12

Volume de la maille hexagonale :



$$V_{\text{hc}} = c \times S_{\text{hexagone}} = c \times 2 \times S_{\text{losange}} = c \times 6 \times S_{\text{triangle équilatéral}}$$

$$V_{\text{hc}} = 6 c \left(\frac{1}{2} a h_{\text{tr}} \right) = 6 c \left(\frac{1}{2} a \cdot a \sqrt{3}/2 \right)$$

$$V = 3 a^2 c \sqrt{3}/2$$

$$\text{Or } c = a \sqrt{8/3} \text{ d'où } V_{\text{maille hc}} = 3 a^3 \sqrt{2}$$

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|
| Li <i>cc</i> | Be <i>hc</i> | | | | | | | | | | | B |
| Na <i>cc</i> | Mg <i>hc</i> | | | | | | | | | | | Al <i>cfc</i> |
| K <i>cc</i> | Ca <i>cfc</i> | Sc <i>hc</i> | Ti <i>hc</i> | V <i>cc</i> | Cr <i>cc</i> | Mn – | Fe <i>cc</i> | Co <i>hc</i> | Ni <i>cfc</i> | Cu <i>cfc</i> | Zn <i>hc</i> | Ga – |
| Rb <i>cc</i> | Sr <i>cfc</i> | Y <i>hc</i> | Zr <i>hc</i> | Nb <i>cc</i> | Mo <i>cc</i> | Tc <i>hc</i> | Ru <i>hc</i> | Rh <i>cfc</i> | Pd <i>cfc</i> | Ag <i>cfc</i> | Cd <i>hc</i> | In – |
| Cs <i>cc</i> | Ba <i>cc</i> | La – | Hf <i>hc</i> | Ta <i>cc</i> | W <i>cc</i> | Re <i>hc</i> | Os <i>hc</i> | Ir <i>cfc</i> | Pt <i>cfc</i> | Au <i>cfc</i> | Hg – | Tl <i>hc</i> |