

CHAPITRE I

STRUCTURE CRISTALLINE DES METAUX ET ALLIAGES :

Introduction :

Un métal est formé d'une multitude de petits volumes polyédriques appelés grains dont la taille varie en général de 2 à 20 μm , et qui sont limités par des surfaces appelées **joints de grains**.

Chaque grain est en fait **un monocristal**, c'est-à-dire un empilement régulier d'ions métalliques dont la cohésion est assurée par un gaz d'électrons.

L'orientation du réseau cristallin propre à chaque grain est différente et le matériau est dit **polycristallin**. Dans le cas très particulier où le matériau n'est constitué que d'un seul grain, il est dit monocristallin.

Dans les cas les plus simples (métaux purs, solutions solides) tous les cristaux ont une structure et une composition identiques : le matériau est **monophasé**.

Mais en général le matériau est **polyphasé**, chaque ensemble de cristaux de mêmes structure et composition formant une phase distincte (voir schéma ci-contre).

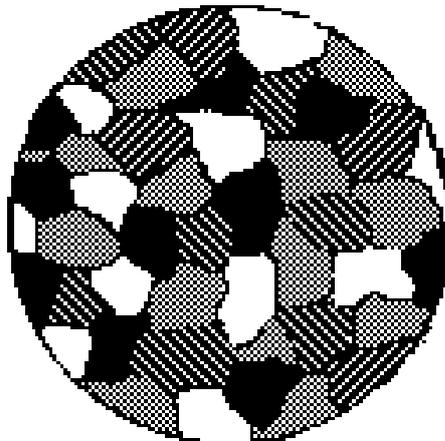


Fig.1 Polycristal polyphasé [1]

Les propriétés macroscopiques d'un matériau métallique sont en relation directe avec sa structure à l'échelle cristalline.

1.1 Liaisons interatomiques

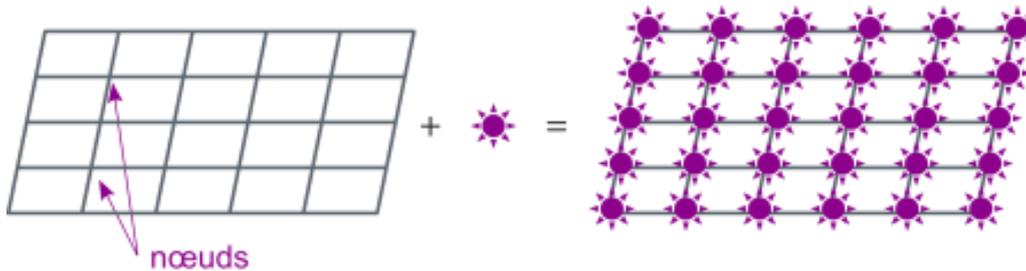
On peut considérer le métal comme un empilement d'ions positifs entouré par un nuage d'électrons libres. Ces électrons libres expliquent par exemple les propriétés de

conductivité thermique et électrique des métaux. De plus, dans le cas des métaux cet empilement d'ions est d'une forte compacité.

1.2 Cristallographie géométrique

1.3 Réseaux cristallins

Un monocristal géométriquement parfait est un ensemble d'ions régulièrement répartis dans l'espace. Pour décrire cet arrangement, on définit **un réseau cristallin** par un ensemble de nœuds obtenus à partir d'**une maille élémentaire** qui fixe la périodicité tridimensionnelle de répétition d'**un motif élémentaire** (voir schéma ci-contre).



Réseau (Cristallin) + Motif (élémentaire) = Structure cristalline

Fig.2 Structure cristalline [2]

La maille élémentaire est définie par trois vecteurs a , b , c .

Après avoir choisi une origine des axes, la position d'un quelconque des nœuds du réseau est donnée par le vecteur :

$$\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (u, v, w \text{ entiers})$$

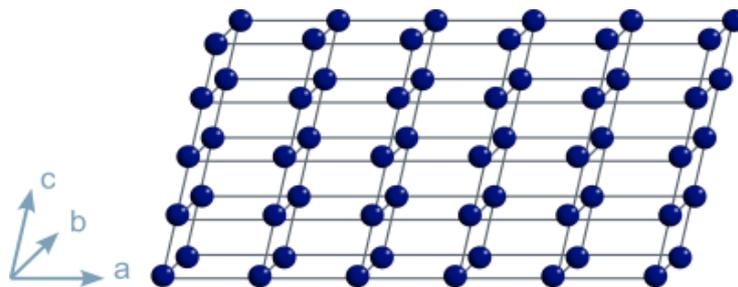


Fig.3 Réseau cristallin [2]

Tous les réseaux cristallins peuvent être décrits à partir de 7 mailles élémentaires qui définissent les **7 systèmes cristallins** décrits dans le tableau suivant.

SYSTEME	$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$	EXEMPLES
Triclinique	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma = \frac{\pi}{2}$	
Monoclinique	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = \frac{\pi}{2} \neq \beta$	
Orthorhombique	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$	$U\alpha, Fe_3C$
Quadratique	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$	Martensite (aciers) (steels)
Hexagonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \frac{\pi}{2}; \gamma = \frac{2\pi}{3}$	Zn, Mg, Be
Rhomboédrique	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq \frac{\pi}{2}$	As, Sb, Bi
Cubique	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$	Fe, Cu, Al, Ni

Tableau 1 : Les 7 systèmes cristallins

Une structure cristalline est donc parfaitement définie par la connaissance du réseau cristallin ($\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$) et du motif élémentaire (X_i, Y_i, Z_i), variant de 1 à N.

1.4 Notations cristallographiques

1.4.1 Plans cristallographiques :

Indices de MILLER

On appelle **plan cristallographique** un plan qui passe par trois nœuds non alignés du réseau ; ce plan sera désigné par ses **indices de MILLER h, k, l**. En réalité, tout ensemble h, k, l désigne non seulement un plan, mais toute une famille de plans parallèles et équidistants que l'on désigne par : (hkl).

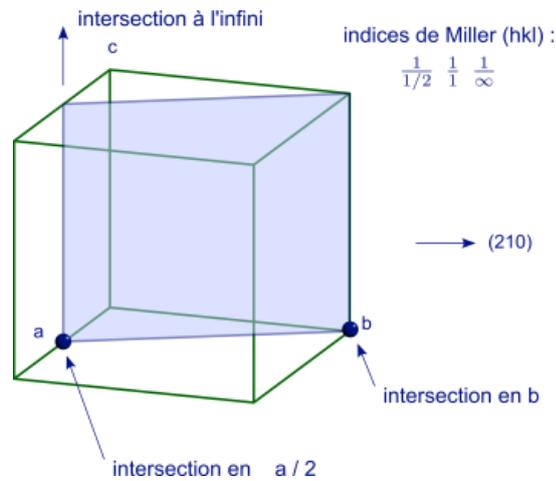


Fig.4 Indices de Miller [2]

1.4.2 Directions cristallographiques

Une droite est dite cristallographique quand elle passe par deux nœuds du réseau, donc par une infinité de nœuds. Comme pour les plans, on définit des séries de droites cristallographiques, parallèles et équidistantes, qui contiennent tous les centres des ions du cristal. Les droites cristallographiques sont évidemment situées dans des plans cristallographiques. Si l'on suppose que la droite passe par l'origine, on peut la désigner par les coordonnées u, v, w du nœud le plus proche de l'origine (fig.5). Comme pour les plans, un ensemble de coordonnées u, v, w désignera la famille de droites parallèles à la précédente, que l'on note $[uvw]$ définissant une direction cristallographique.

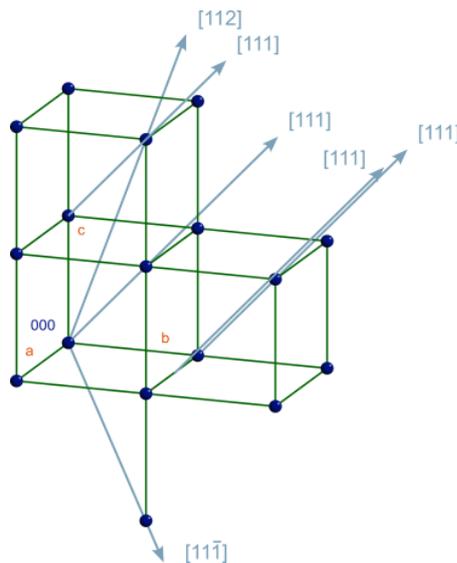


Fig.5 Directions cristallographiques [2]

1.4.3 Distance interréticulaire

Les plans de la famille (hkl) sont équidistants. Cette équidistance ou distance interréticulaire notée d_{hkl} diminue lorsque les indices de MILLER augmentent. Simultanément, la densité diminue.

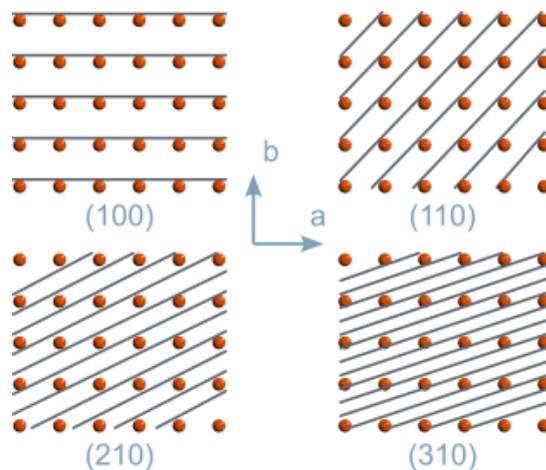


Fig.6 Distance interréticulaire [2]

Un calcul de géométrie analytique permet de calculer la distance interréticulaire d_{hkl} en fonction de h, k, l. L'ensemble des distances interréticulaires d'un cristal est directement mesurable par diffraction (de rayons X par exemple) grâce à la loi de Bragg et permet d'identifier le cristal en question par comparaison avec les banques de données existantes.

Pour le système cubique elle est égale à :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Dans le cas de la famille cristalline quadratique, nous avons :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2} l^2}}$$

1.4.4 Structures cristallines principales des métaux purs et des alliages

Les structures cristallines les plus fréquentes présentées par les métaux purs à l'état solide appartiennent comme le montre le tableau ci-contre aux systèmes cubique et

hexagonal. Trois structures principales y sont représentées : **la structure cubique centrée (cc)**, **la structure cubique à faces centrées (cfc)**, **la structure hexagonale compacte (HC)**.

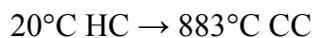
REMARQUE :

Il faut noter que ces structures cristallines très stables sont uniques pour un métal donné à une température fixée mais, pour certains métaux, elles changent lorsque la température varie :

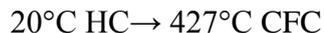
Cas du fer



Cas du Titane



Cas du cobalt



On parle alors de polymorphisme ou d'allotropie et on dit qu'un tel métal change d'état allotropique suivant la température.

1.5 Structure compacte des métaux :

1.5.1 Structures cubiques et hexagonales compactes

La liaison métallique est une liaison forte non orientée et les atomes des métaux ont tendance à adopter l'arrangement le plus compact possible avec, comme conséquence, la formation de structures cristallines simples et de haute densité. Dans la maille nous assimilons l'atome à une sphère relativement dure et pratiquement impénétrable. C'est ce modèle qui est généralement adopté pour décrire la structure cristalline des métaux.

1.5.2 Structure cubique centrée (CC)

La maille est un cube ; les centres des ions se trouvent non seulement aux sommets, mais aussi au centre de chaque cube élémentaire (voir figure 7). Par cube, on compte 2 atomes, chaque ion central comptant pour 1 atome, et chaque ion du sommet pour 1/8 d'atomes puisqu'il est commun à 8 cubes.

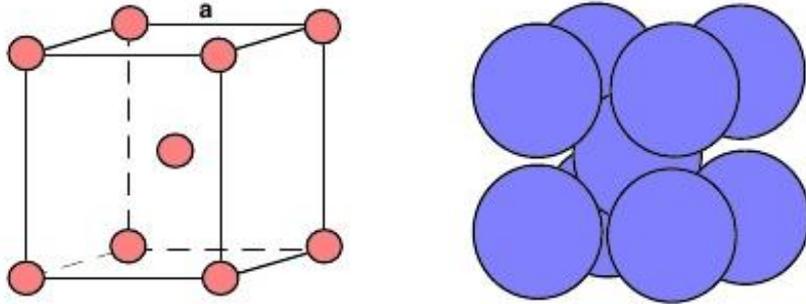


Fig.7 Maille du système cristallin cubique centrée (cc) [3]

Exemples de métaux qui cristallisent dans le système cubique centré (CC)

Fer α , chrome, tungstène, molybdène, vanadium. Ce sont des métaux particulièrement **résistants**.

Comme le montre la figure 7, les sphères ioniques sont tangentes le long des diagonales du cube. Le rayon ionique est donc égal à $a\sqrt{3}/4$ et le long de chaque arête, on a un espace vide égal a :

$$a - \frac{2a\sqrt{3}}{4} = 0,134 a$$

Le nombre de coordination d'un atome est le nombre d'atomes équidistants de l'atome considéré et qui en sont les voisins les plus proches.

Dans le système cc, le nombre de coordination est égal à 8, ce que l'on établit en considérant l'atome central ou un atome situé à un sommet du cube.

1.5.3 Structure cubique à faces centrées

La structure CFC est définie par un motif élémentaire de 4 ions (l'un à l'origine, les 3 autres au centre des faces du cube). La maille élémentaire comprend 4 ions par maille (6 sur les faces appartenant chacun à 2 mailles + 8 aux sommets appartenant chacun à 8 mailles).

Exemples de métaux qui cristallisent dans le système cristallin cfc :

Fer γ , aluminium, nickel, cuivre, argent, or, plomb. La particularité de ces métaux c'est qu'ils sont ductiles et malléables.

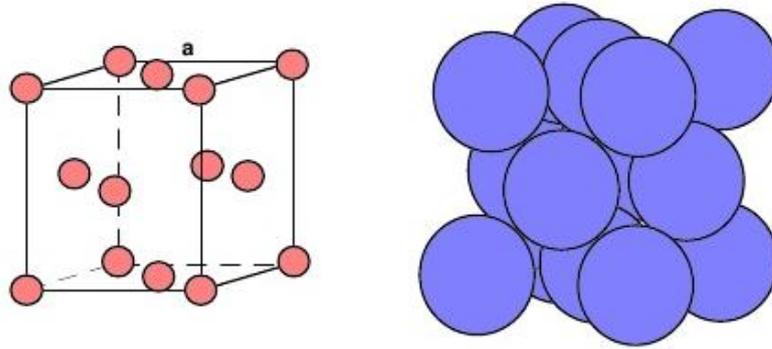


Fig.8 Maille du système cristallin cubique à faces centrées (cfc) [3]

Les sphères ioniques sont tangentes le long des diagonales des faces du cube ; le rayon ionique est donc égal à $a\sqrt{2}/4$ et le long de chaque arête, on a un espace vide égal à :

$$a - = \frac{2a\sqrt{2}}{4} = 0,293 a$$

Espace qui se trouve à l'intérieur du cube.

Le nombre de coordination est égal à 12, ce que l'on détermine en considérant trois plans trirectangulaires passant par le sommet.

La compacité a pour expression (on note r le rayon de l'atome considéré, et V le volume de la maille) :

$$\text{Compacité} = \frac{\text{Volume des atomes}}{\text{Volume de la maille}}$$

La compacité pour une maille cubique à faces centrées est égale à :

$$4 \times \frac{4}{3}\pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3 : a^3 = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0.74$$

1.5.4 Structure hexagonale compacte

La maille est un prisme droit à base losange (coté a , angles 60 et 120°), mais on considère généralement comme solide élémentaire l'ensemble de trois de ces prismes et le réseau est formé par la juxtaposition de prismes droits à base hexagonale régulière.

La structure HC est définie par un motif élémentaire de 2 ions. La maille hexagonale représentative comprend 6 ions par maille (3 à l'intérieur +2 sur les bases, communs chacun à 2 maille +12 sur les sommets, communs chacun à 6 mailles).

Tous les métaux à liaison métalliques prononcée cristallisent suivant un des trois systèmes cc, cfc et hc. Il faut souligner que le système cristallin exerce une très grande influence sur les propriétés physiques du métal. En particulier, on observe que les possibilités de déformation plastique sont beaucoup plus restreintes pour les réseaux hexagonaux que pour les réseaux cubiques à faces centrées. Les métaux qui cristallisent suivant le système

hexagonal (par exemple le Mg) sont plus difficiles à étirer sous forme de fil que les métaux cubiques comme le cuivre et l'aluminium.

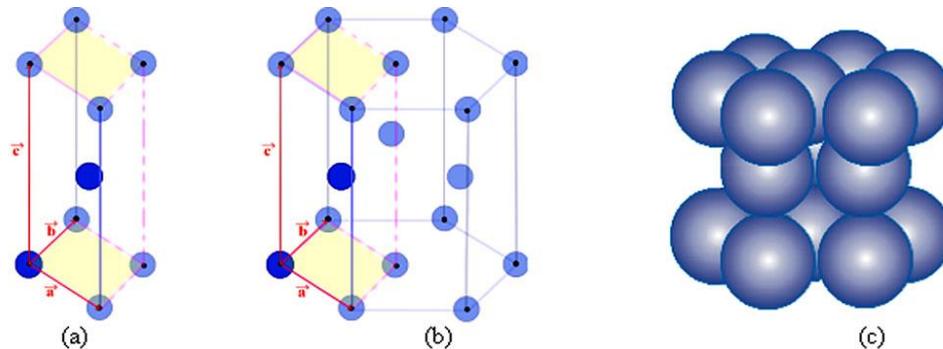


Fig.9 Maille du système cristallin hexagonal compact (hc) [4]

- a) maille élémentaire : prisme droit à base losangique (coté a, angles 60 et 120°)
Les ronds bleus foncés représentent le motif de la maille hexagonale = atomes (n = 2)
- (b) maille de la structure hexagonale compacte (hc)
- (c) Représentation des atomes

Le réseau est dit compact parce qu'il correspond à l'empilage des atomes le plus dense possible. Le rapport c/a de la hauteur du prisme au coté de la base est égal à $1,633\sqrt{8/3}$

Ce rapport est différent du rapport idéal. Voici quelques exemples des valeurs de c/a :

Mg (1.62) ; Ti (1.59) ; Zn (1.86)

Ces différences de c/a avec 1,633 peuvent s'expliquer en supposant que le métal est un empilement compact d'ellipsoïdes allongées (Zn) ou aplatis (Be).

Dans le système hc le nombre de coordination est égal à 12.

La compacité est égale à :

$$6 \times \left(\frac{4}{3}\right) \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3 : 6 \times a^2/4\sqrt{3} \times a \frac{\sqrt{8}}{3} = \pi/\sqrt{2} = \mathbf{0.74}$$

1.6 Sites interstitiels

On appelle **sites interstitiels**, les espaces vides situés entre les atomes sphériques dans les réseaux cristallins. Ces sites servent de logements pour les atomes de petit diamètre. Il existe deux types de sites interstitiels : les sites tétraédriques et les sites octaédriques. Les sites octaédriques sont formés par six sphères disposées suivant les sommets d'un octaèdre. Les sites tétraédriques sont formés par empilement compact de quatre sphères dont les centres constituent les sommets d'un tétraèdre.

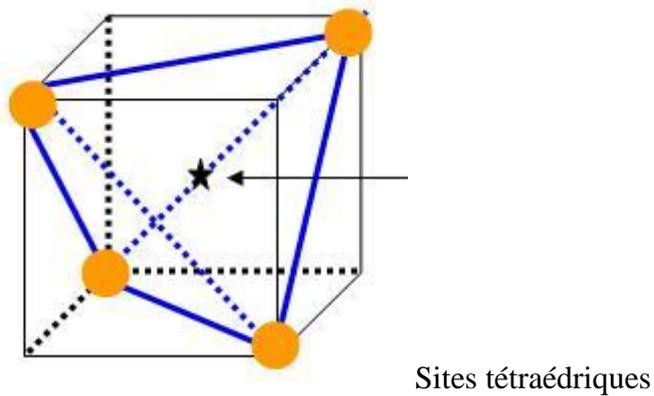
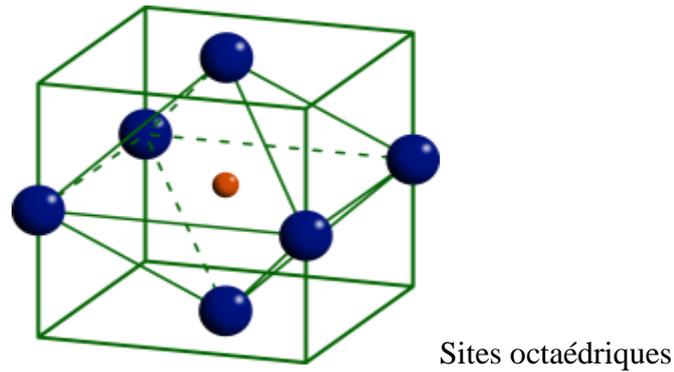
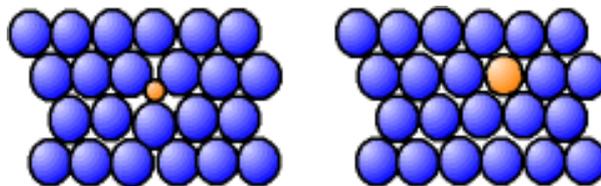


Fig.10 Sites interstitiels dans la structure cfc [2]

1.7 Solutions solides :

Une solution solide est constituée par un mélange homogène de deux éléments différents. L'élément de base A, appelé solvant, l'élément B, appelé soluté, passe dans le réseau. Il y occupe les sites interstitiels ou substitutionnels. On a deux types de solution solide

- En insertion : l'atome étranger se glisse dans les espaces vides, les positions interstitielles, des atomes du cristal
- En substitution : l'atome étranger remplace un des atomes du cristal.



Solution solide interstitielle

Solution solide par substitution

Fig.11 Différents types de solution solide [5]

1.7.1 Solutions solides de substitution

Dans ce deuxième type de solution solide, les atomes du soluté B occupent des sites normalement occupés par des atomes de A dans le métal pur, on obtient ainsi un mélange intime où les atomes des métaux alliés sont assemblés en un édifice cristallin unique.

Exemple : Ag (diamètre 288,3 pm) et Au (diamètre 287,8) ont le même système cristallin c'est-à-dire CFC et ont des diamètres voisins.

1- Règles de Hume-Rothery

La solubilité des atomes en substitution peut être plus ou moins prévue par des lois empiriques, connues sous le nom de **règles de Hume-Rothery** (règles qui régissent la formation des solutions) :

1. **Dimensions relatives des atomes**: (règle des 15%). La différence entre les rayons atomiques ne doit pas être supérieure à 15%. La solubilité est faible si l'écart des rayons atomiques dépasse les 15%. Nous pouvons ajouter que la solubilité est inversement proportionnelle à la différence de taille des atomes.

2. **Affinité chimique** : les métaux électroniquement semblables peuvent former des solutions étendues en raison de la similitude de leur liaison.

3. **Différence des électrovalences** : s'ils ont la même valence, ils vont se dissoudre facilement mais les métaux de faible valence dissolvent davantage un métal de valence semblable que ceux de valence élevée.

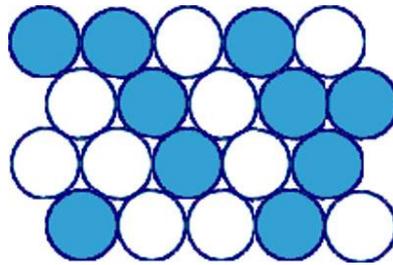
4. **Type de structure cristalline** : L'analogie des systèmes cristallins est un facteur favorable à l'étendue des solutions solides.

Si tous les facteurs sont favorables, on observe le plus souvent une intersolubilité complète, c'est-à-dire une solution solide quelle que soit la concentration (solution solide illimitée). C'est le cas de l'or et du cuivre.

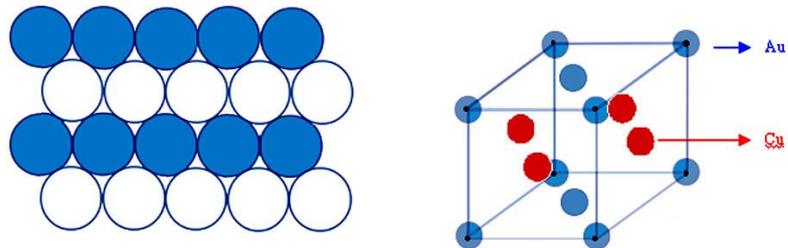
1.7.2 Solutions solides ordonnées et désordonnées

Deux types de solutions solides de substitution peuvent être distinguées :

- Dans les **solutions désordonnées (Figure 11 a)**, les sites de A occupés par des atomes de B sont répartis au hasard.
- A l'opposé, dans les **solutions ordonnées (Figure 11 b)**, les atomes de soluté B sont répartis de façon régulière.



a) Représentation schématique en 2 dimensions
d'une solution solide (HC) désordonnée



b) Représentation schématique d'une solution solide ordonnée ou superstructure

Fig.12 Représentation schématique d'une solution solide désordonnée a)
et d'une solution solide ordonnée b) [6]