

Métaux - II. Propriétés des cristaux métalliques parfaits

Anne Mertens

Rappel: Qu'est-ce qu'un cristal ?

- Arrangement régulier et périodique des atomes liés entre eux par des forces de cohésion formant ainsi un réseau cristallin
- Cristal parfait: Chapitres 1 et 2

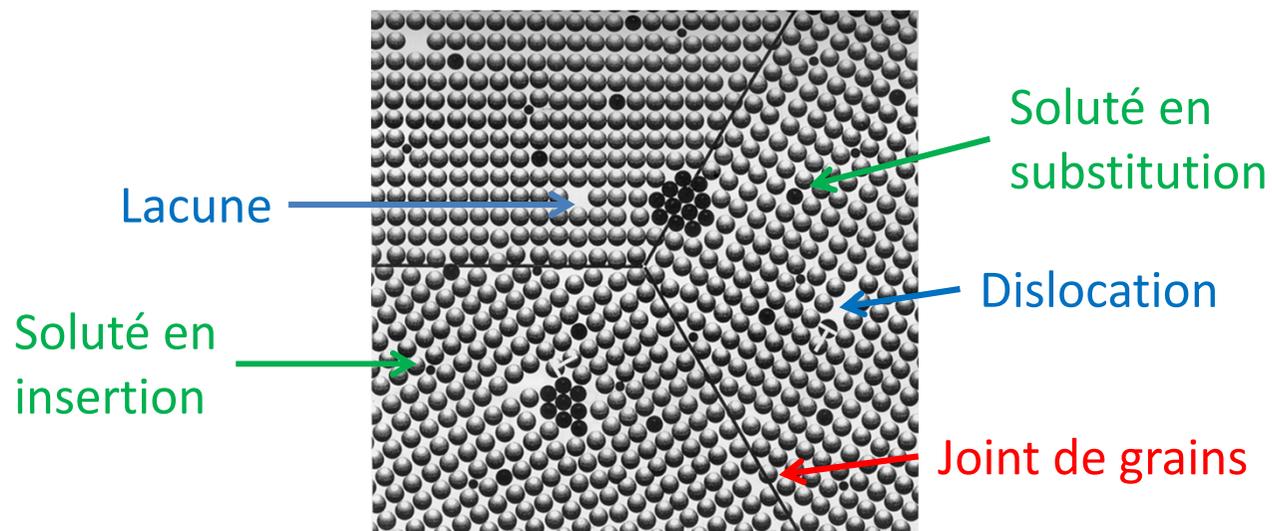


Prédire, pour un cristal parfait:

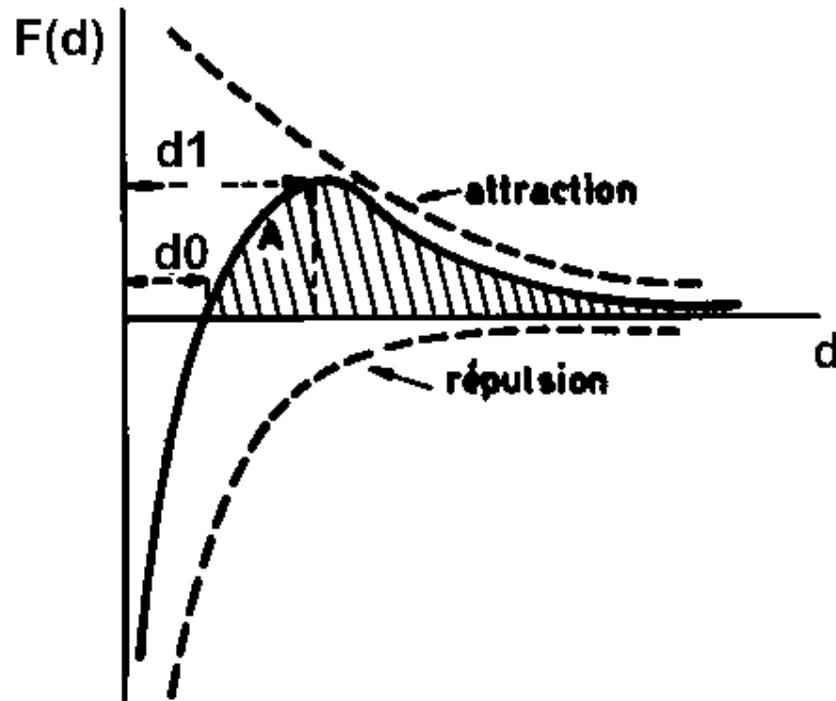
- les propriétés physiques
- les propriétés mécaniques
- les propriétés de conduction

Rappel: Qu'est-ce qu'un cristal ?

- Prédire les propriétés physiques, mécaniques et de conduction d'un cristal parfait: oui, mais...
- ...Limitation du modèle du cristal parfait \Rightarrow
- Cristal réel (défauts): Chapitre 3



Rappel: Force de cohésion



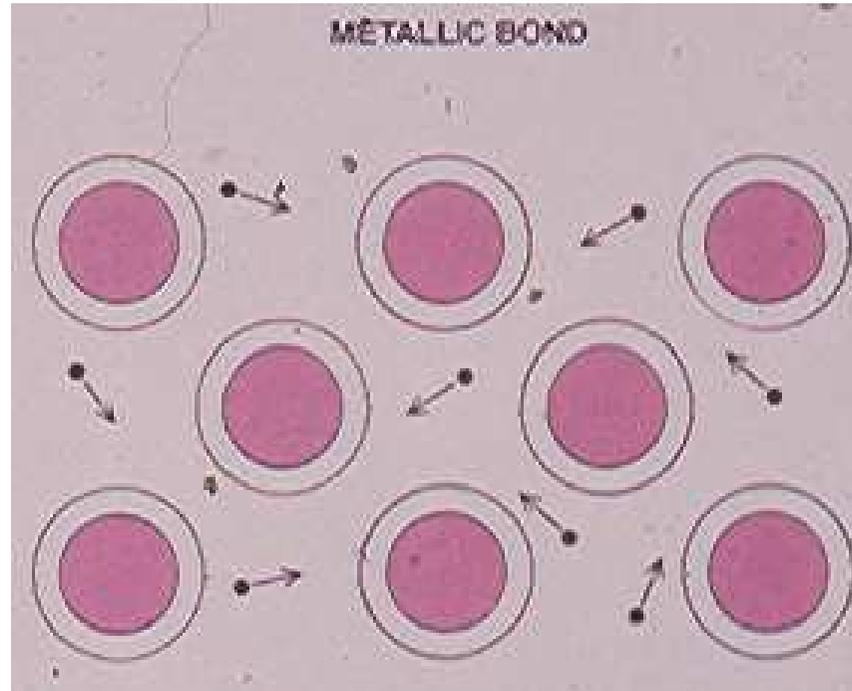
Modèle à 2 atomes

- force de répulsion $-a/d^n$
- force d'attraction $+b/d^m$
- $n \gg m$

1. Existence d'une position d'équilibre d_0 (qui correspond aux diamètres atomiques)
2. L'équilibre est dynamique
3. Il existe une force de décohésion, un allongement de décohésion $(d_1 - d_0)/d_0$ et un travail de décohésion

Cohésion \Rightarrow Liaison entre les atomes/molécules

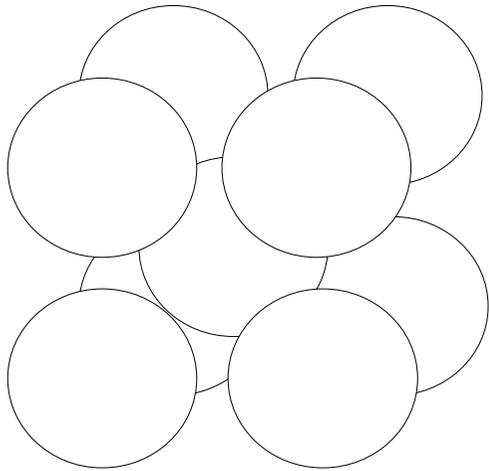
Rappel : Liaisons métalliques



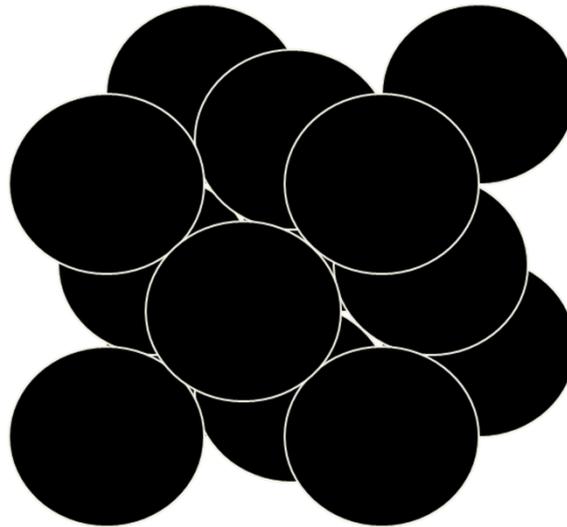
- Force d'attraction coulombienne $\epsilon q_1 q_2 / d^2$
- Pas de directionnalité : ensembles compacts
- Ions identiques

Rappel : Liaisons métalliques

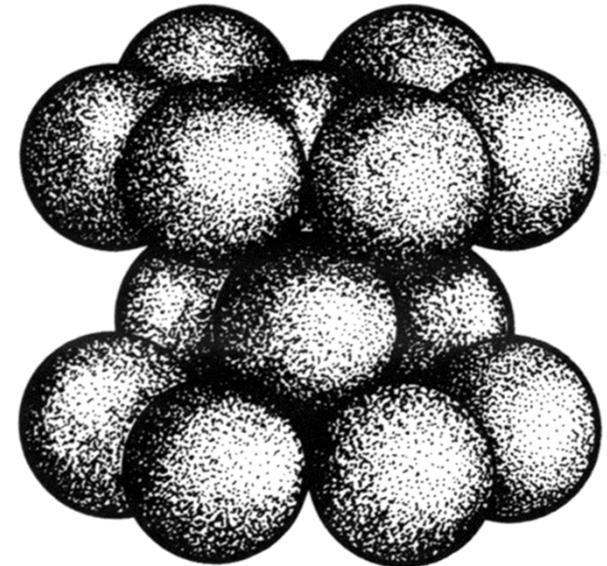
- Pas de directionnalité : ensembles compacts



Cubique Centré



Cubique à Face Centrée



Hexagonal Compact

Facteur de vide

0,32

0,26

0,26

Plan

Propriétés des cristaux métalliques parfaits

→ **Métal pur, cristal sans défaut**

- Propriétés physiques
- Propriétés mécaniques
- Propriétés de conduction

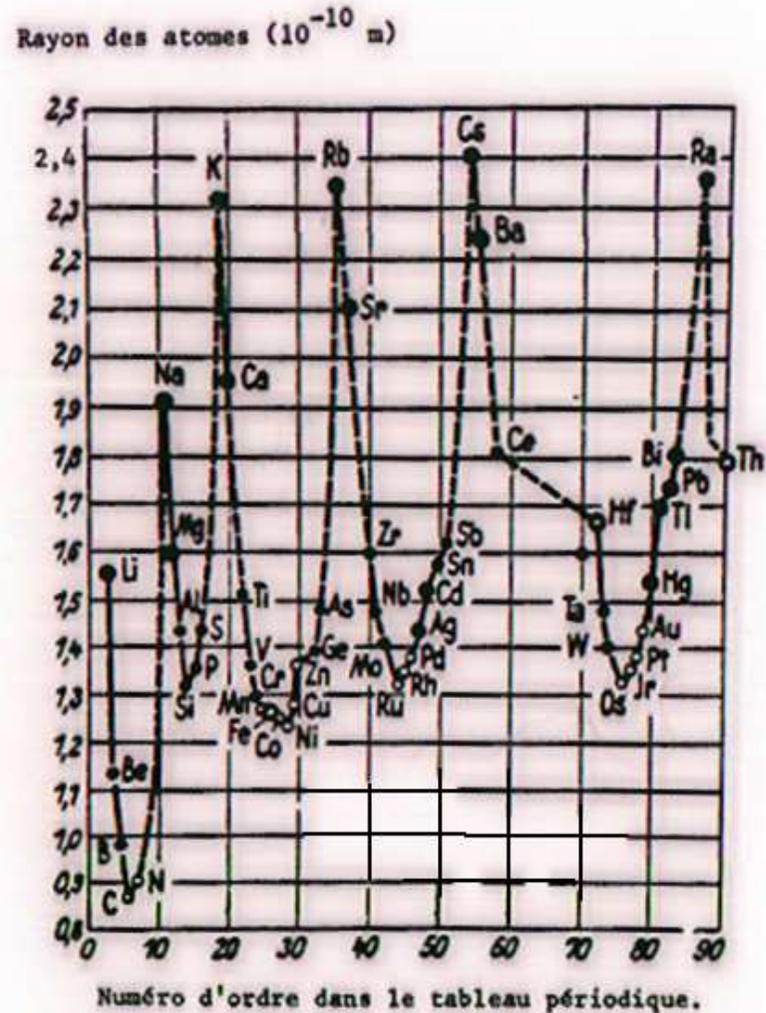
Propriétés physiques

- Masse volumique
- Dilatation (dilatabilité)
- Température de fusion

Masse volumique

$$\rho = \frac{M_{Atom}}{N_0} \frac{1}{\frac{\pi d^3}{6}} (1 - \varepsilon)$$

- La masse atomique oscille entre 7 (Li) et 238(U)
- d varie entre 2 et 5 Å
- ε varie entre 0,26 et 0,5



Masse volumique (t/m³)

Métaux légers		Métaux		Métaux denses	
Lithium	0,53	Zinc	7,13	Mercure	13,55
Potassium	0,86	Chrome	7,19	Tantale	16,6
Sodium	0,97	Etain	7,3	Uranium	18,7
Rubidium	1,53	Indium	7,31	Tungstène	19,3
Calcium	1,55	Manganèse	7,43	Or	19,32
Magnésium	1,74	Fer	7,87	Rhénium	20
Beryllium	1,82	Niobium	8,57	Platine	21,45
Caesium	1,9	Cadmium	8,65	Iridium	22,5
Carbone	2,22	Cobalt	8,9	Osmium	22,5
Bore	2,3	Nickel	8,9		
Silicium	2,33	Cuivre	8,96		
Strontium	2,6	Bismuth	9,8		
Aluminium	2,699	Molybdène	10,2		
Baryum	3,5	Argent	10,49		
Titane	4,54	Plomb	11,34		

Masse volumique (t/m³)

<u>Métaux</u>	
Zinc	7,13
Chrome	7,19
Etain	7,3
Indium	7,31
Manganèse	7,43
Fer	7,87
Niobium	8,57
Cadmium	8,65
Cobalt	8,9
Nickel	8,9
Cuivre	8,96
Bismuth	9,8
Molybdène	10,2
Argent	10,49
Plomb	11,34

Aciers et fontes présentent une densité comprise entre 7,8 et 8,0 t/m³

Masse volumique (t/m³)

Métaux légers	
Lithium	0,53
Potassium	0,86
Sodium	0,97
Rubidium	1,53
Calcium	1,55
Magnésium	1,74
Beryllium	1,82
Caesium	1,9
Carbone	2,22
Bore	2,3
Silicium	2,33
Strontium	2,6
Aluminium	2,699
Baryum	3,5
Titane	4,54

Les métaux de base des alliages légers (transport, aviation, fusées) sont Al, Mg et Ti.

Masse volumique (t/m³)

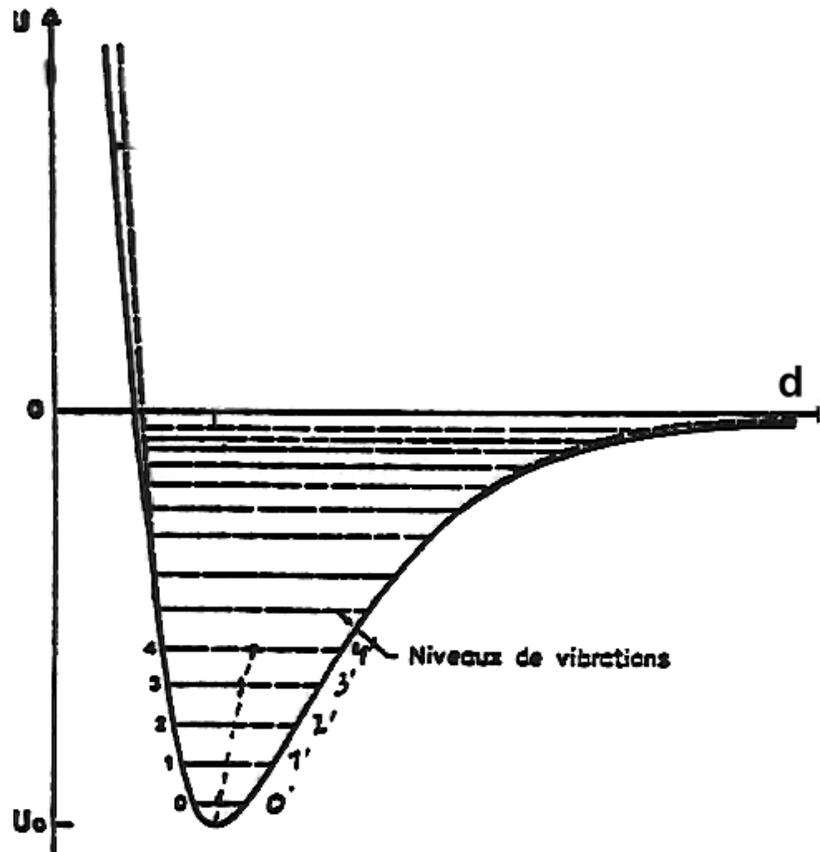
Métaux denses	
Mercure	13,55
Tantale	16,6
Uranium	18,7
Tungstène	19,3
Or	19,32
Rhénium	20
Platine	21,45
Iridium	22,5
Osmium	22,5

Le métal de base utilisé pour les alliages denses (projectiles, quille des bateaux) est l'uranium

Effet de T

- Les masses volumiques sont typiquement données à 25° C.
- La température a un effet sur les diamètres atomiques (dilatation)

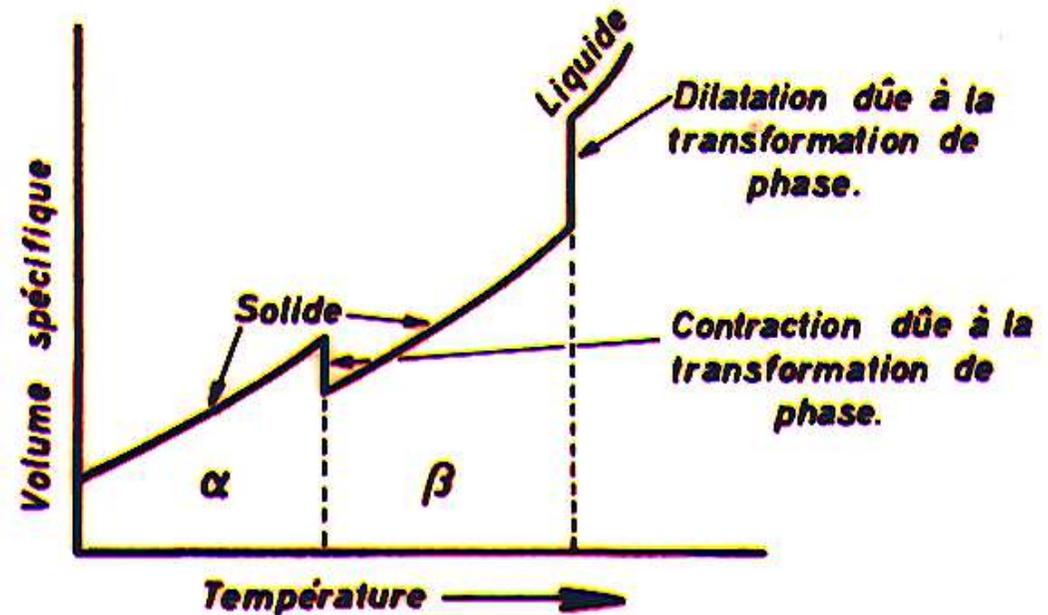
Dilatation



- L'énergie de liaison comprend 2 branches asymétriques.
- Les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre
- Cette position d'équilibre dépend de l'apport d'énergie thermique.
- **Plus les forces d'attraction sont élevées plus la dilatation est faible.**

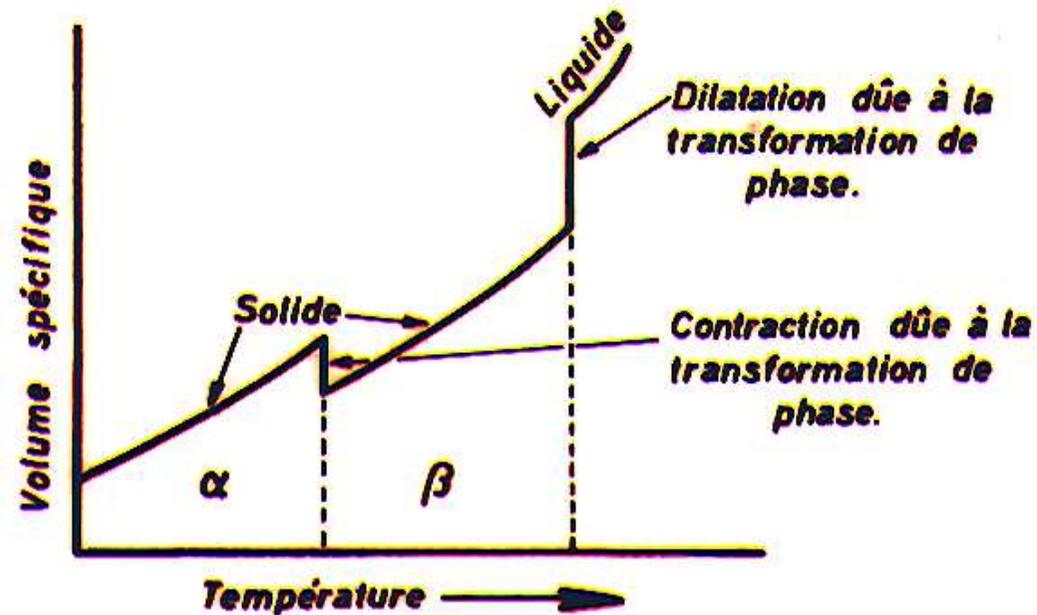
Dilatation

$$V_{sp} = \frac{1}{\rho} = \frac{N_0}{M_{Atom}} \frac{\pi d^3}{6(1-\varepsilon)}$$



- Le volume spécifique augmente avec la température
- Les changements d'état allotropiques induisent des discontinuités (changement du facteur de vide ε).

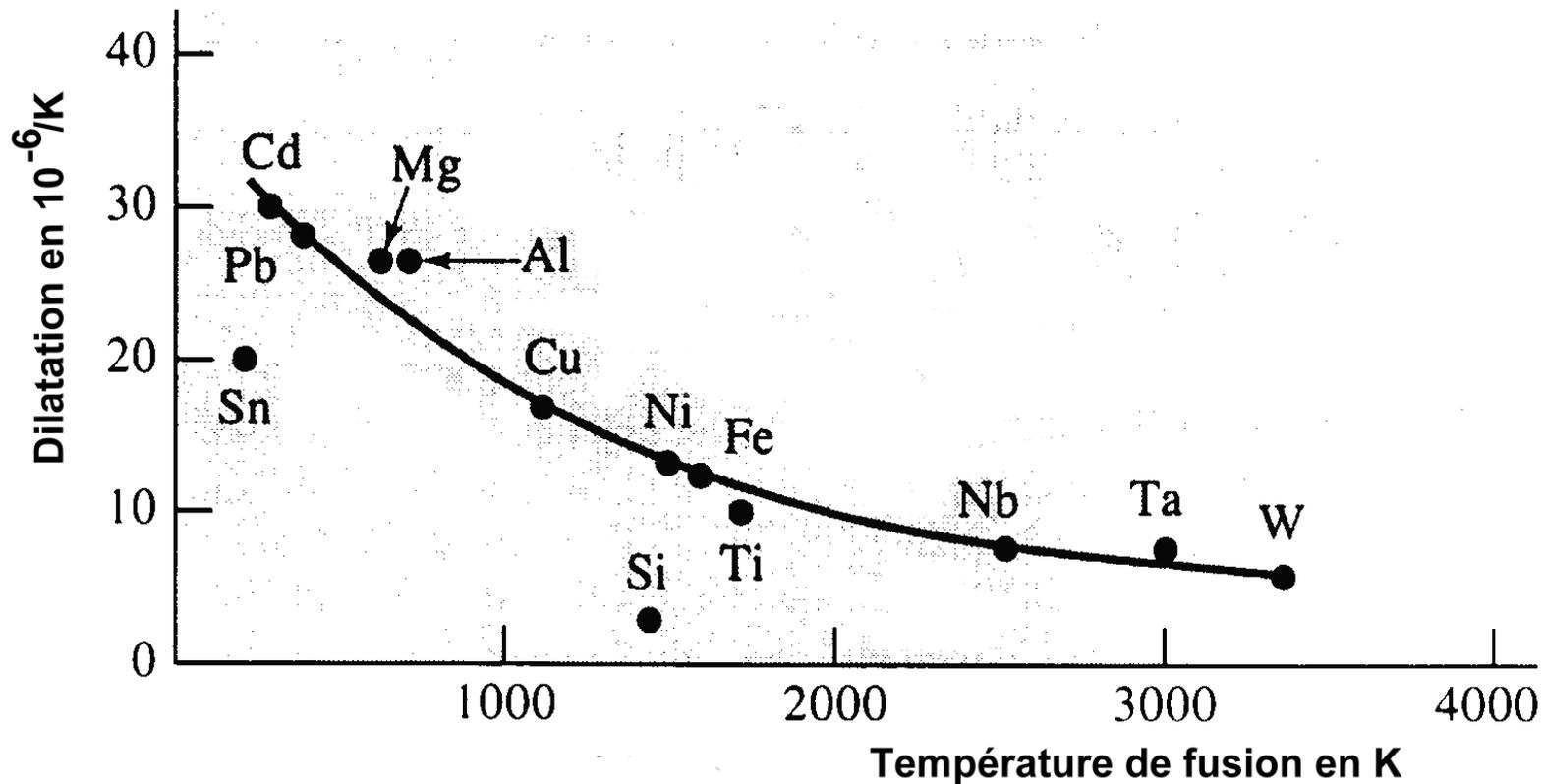
Fusion



- Lorsque la dilatation excède un certain seuil ($\pm 8\%$), la cohésion diminue \rightarrow fusion.
- Pour les métaux la fusion entraîne une augmentation du volume. Ceci n'est pas toujours le cas (eau, solides covalents).
- Plus les forces d'attraction sont faibles \Rightarrow
Plus le métal est dilatable et plus il fond facilement

Relation

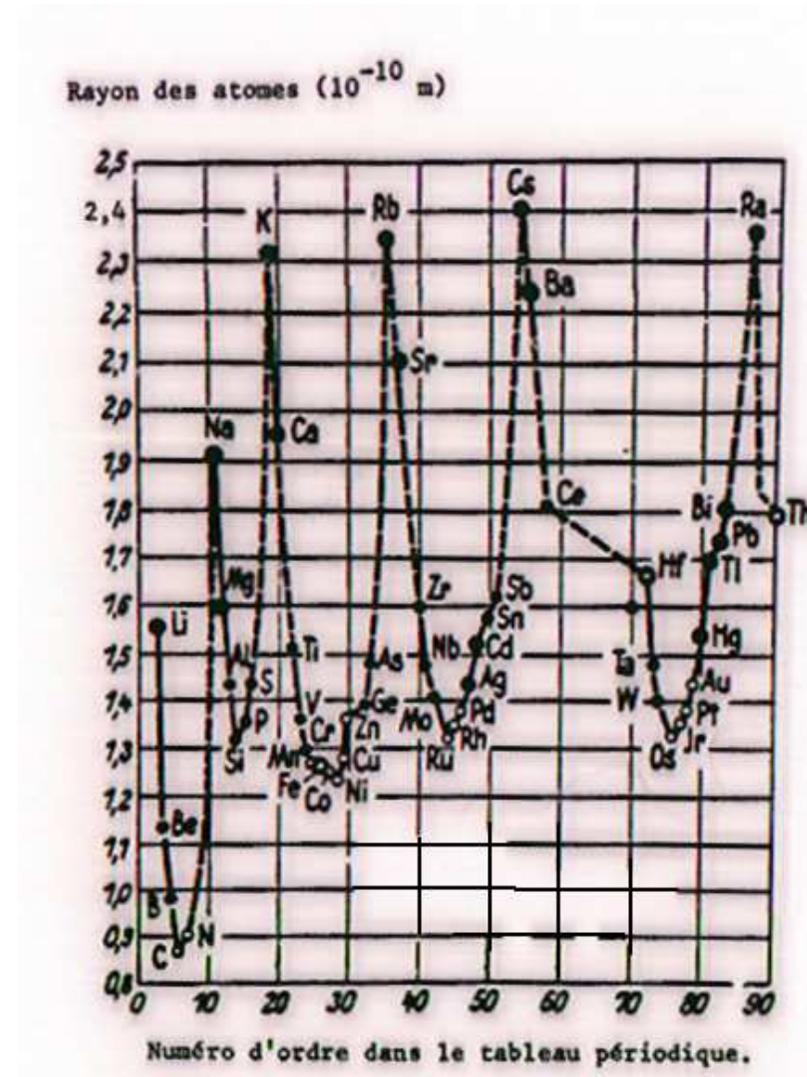
Dilatation – Température de fusion



Plus les forces d'attraction sont faibles \Rightarrow
Plus le métal est dilatable et plus il fond vite

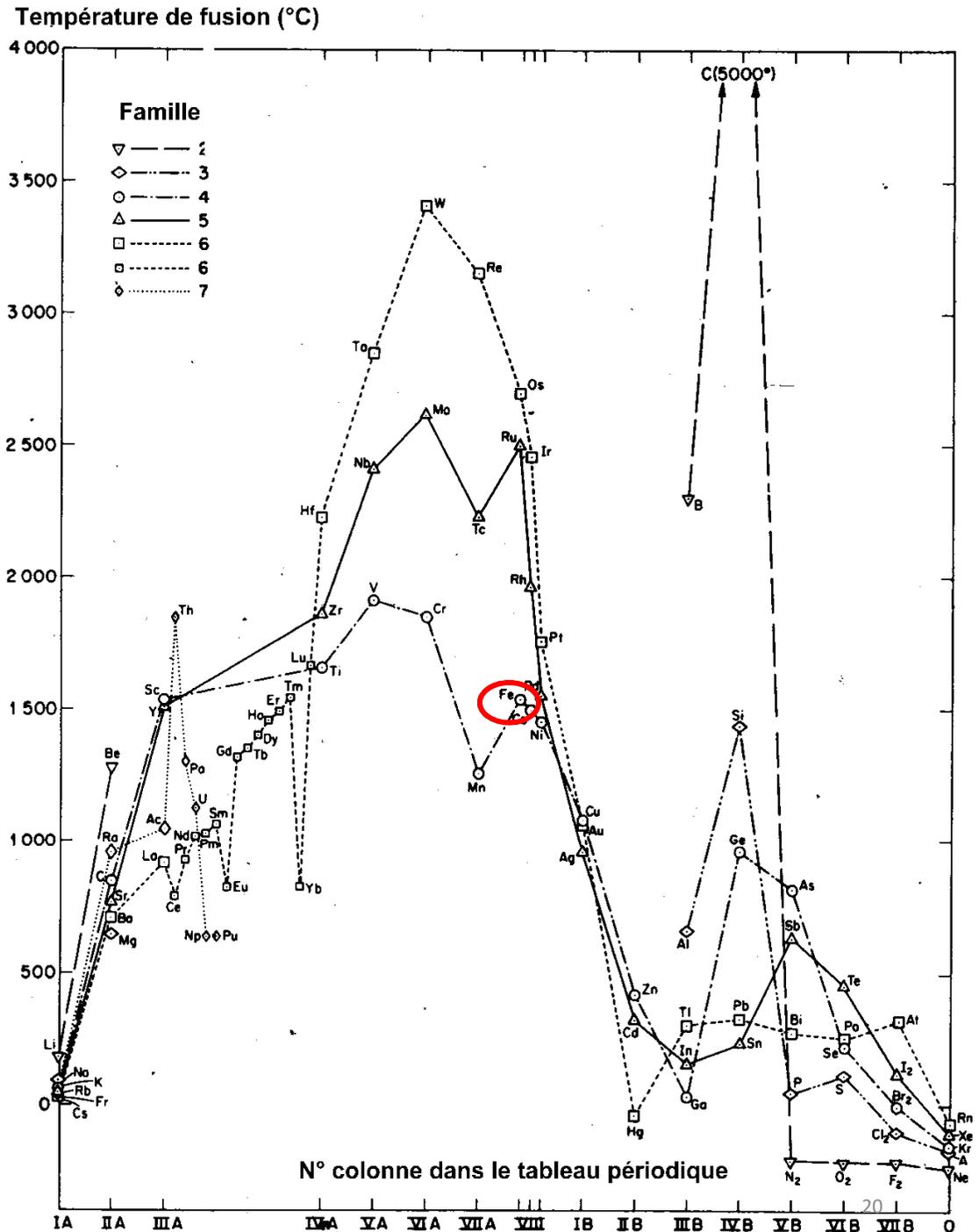
Relation Dilatation ou T fusion et n° ordre

- Les métaux à gros diamètres atomiques sont très fusibles.
- Ceux à faible diamètre sont très réfractaires.



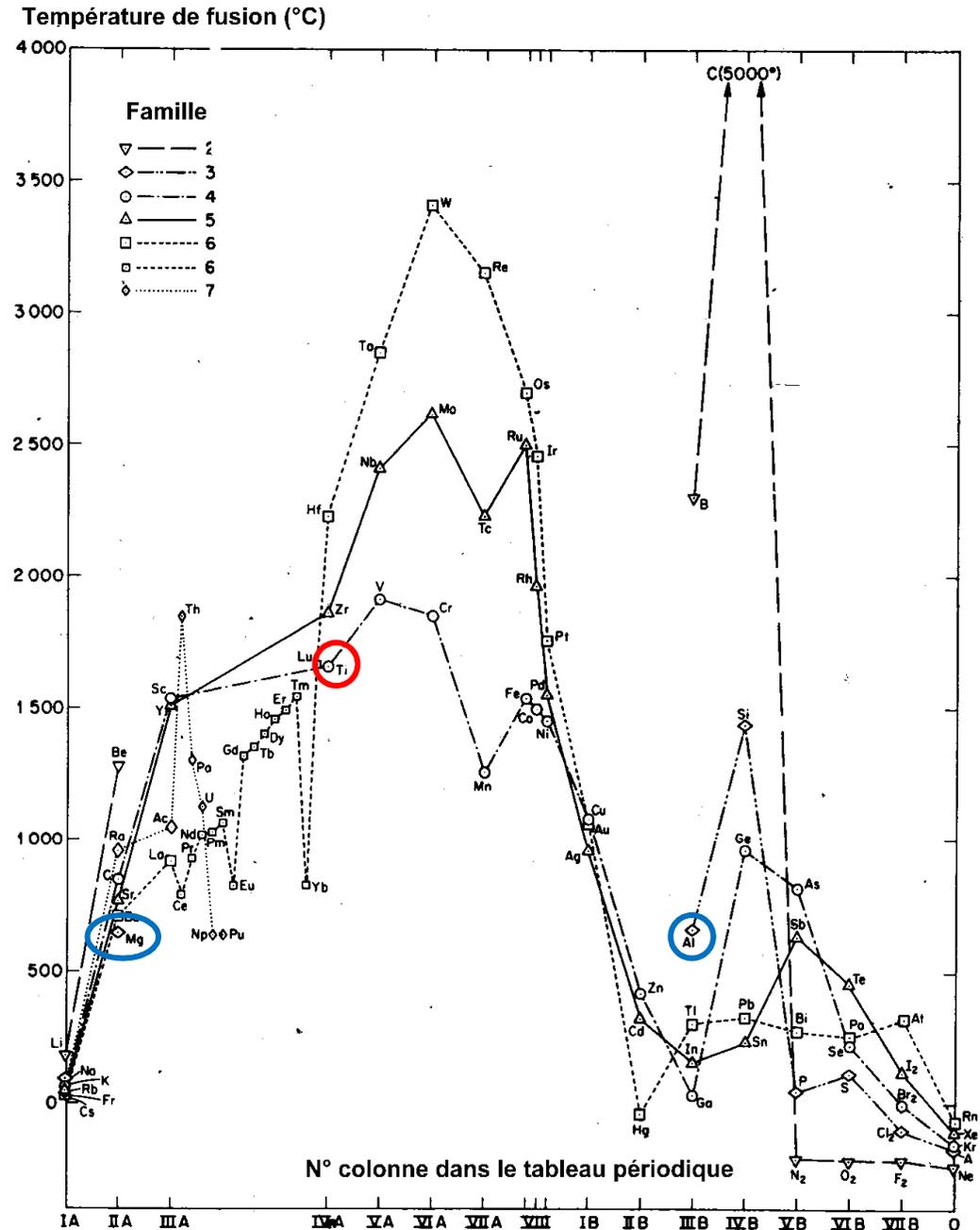
Relation Dilatation ou T fusion et n° ordre

- Le fer fond à 1535° C.



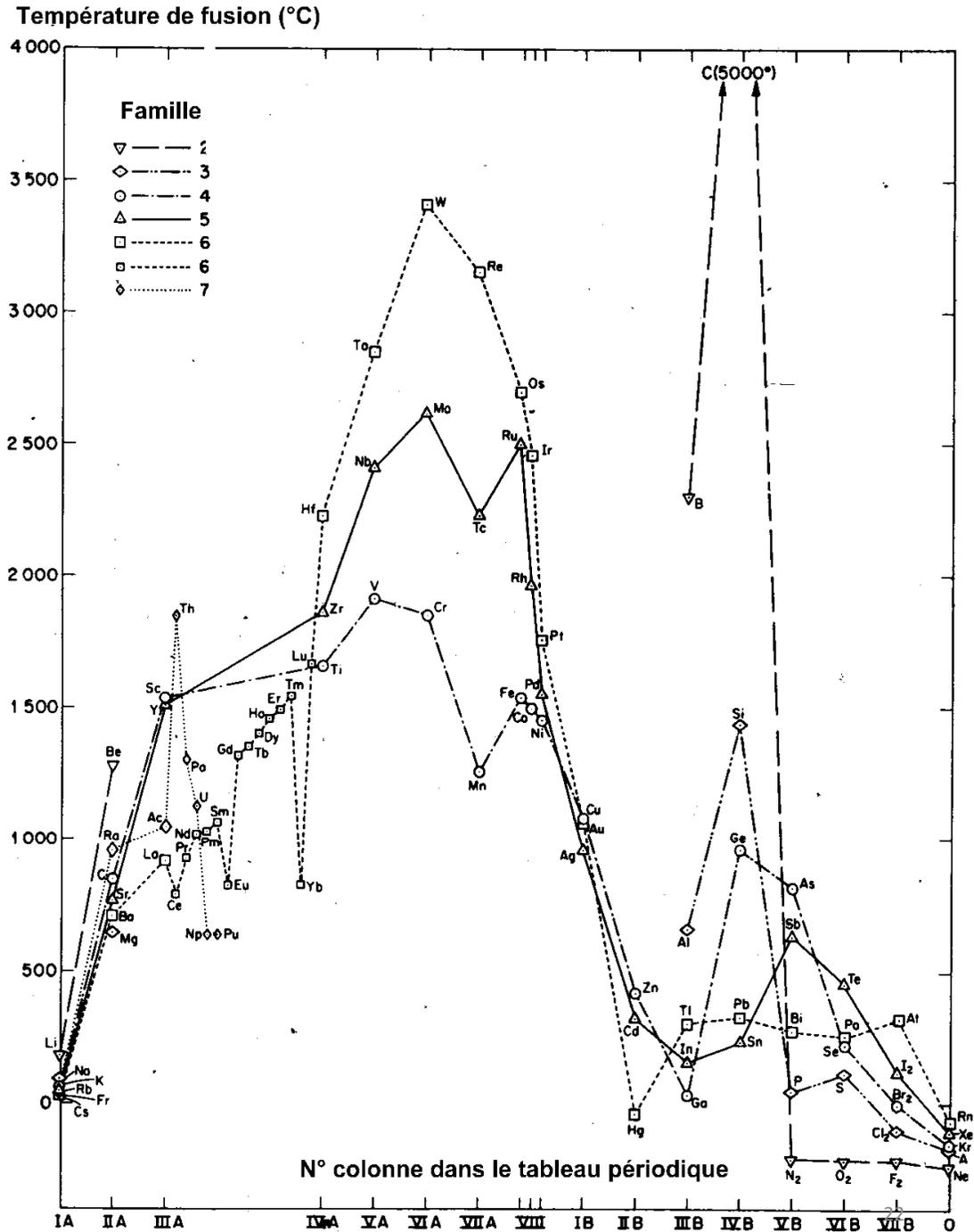
Relation Dilatation ou T fusion et n° ordre

- Dans les métaux légers seul le Ti a un haut point de fusion (1660°C). Al et Mg fondent à 600°C.



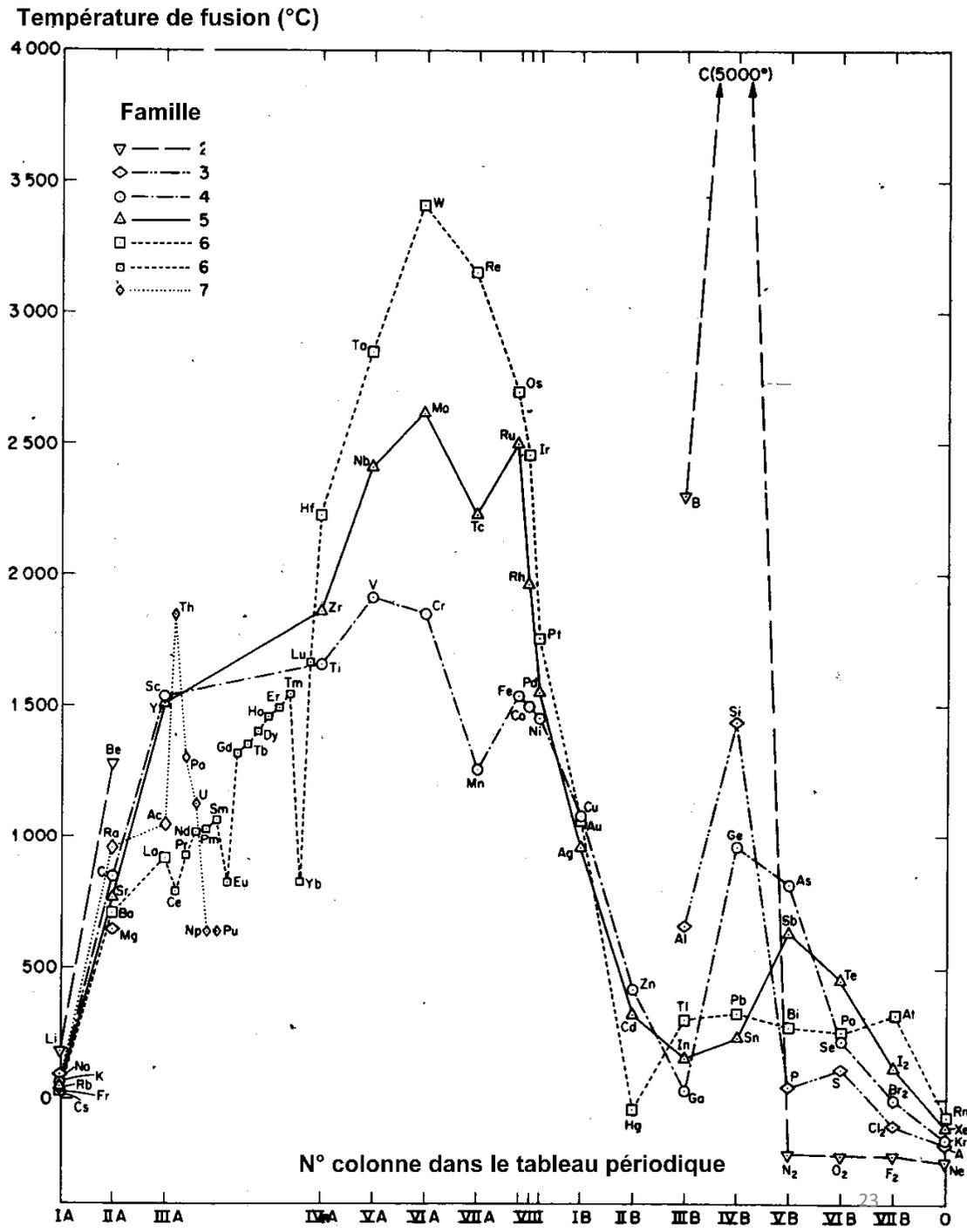
Relation Dilatation ou T fusion et n° ordre

- Les métaux réfractaires ($T > 2500\text{ °C}$) sont W, Mo, Ta



Relation Dilatation ou T fusion et n° ordre

- Les alcalins sont très fusibles ($<100^{\circ}\text{C}$)
- Il en est de même des éléments à la limite des métalloïdes Zn (400°C), Pb (300°C) et Hg (-40°C)



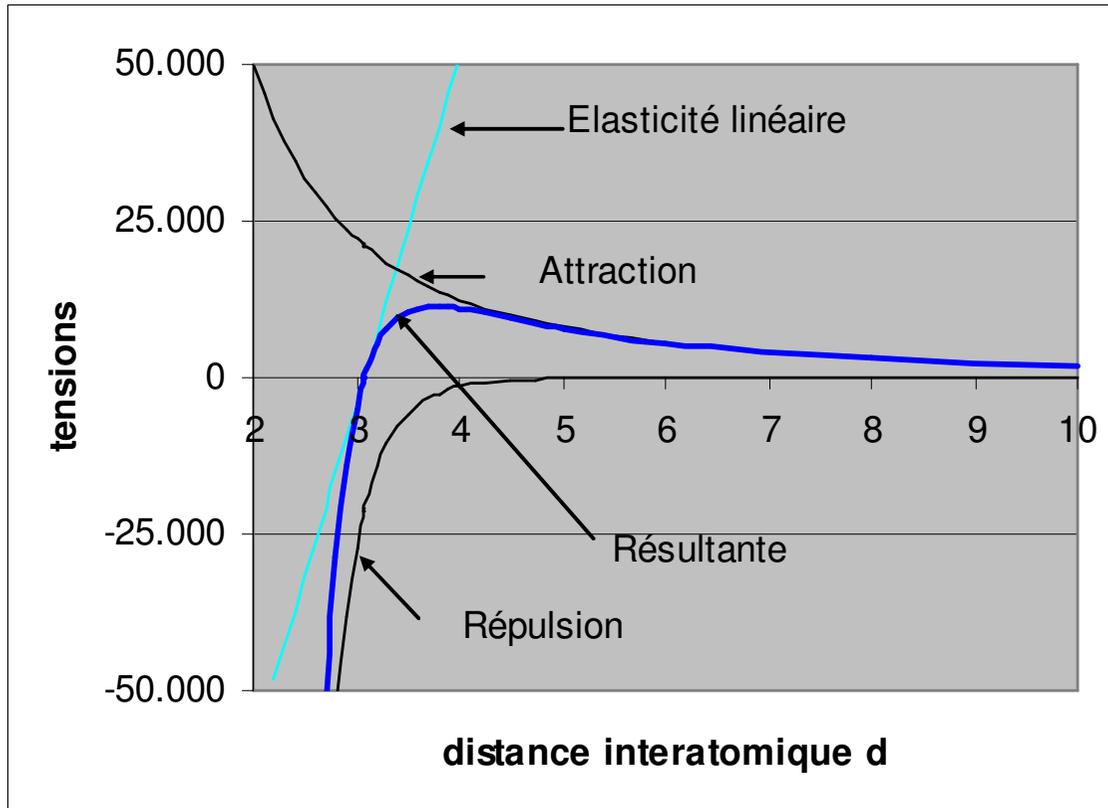
Plan

Propriétés des cristaux métalliques parfaits

→ Métal pur, cristal sans défaut

- Propriétés physiques
- **Propriétés mécaniques**
 - Elasticité
 - Décohésion
 - Plasticité
- Propriétés de conduction

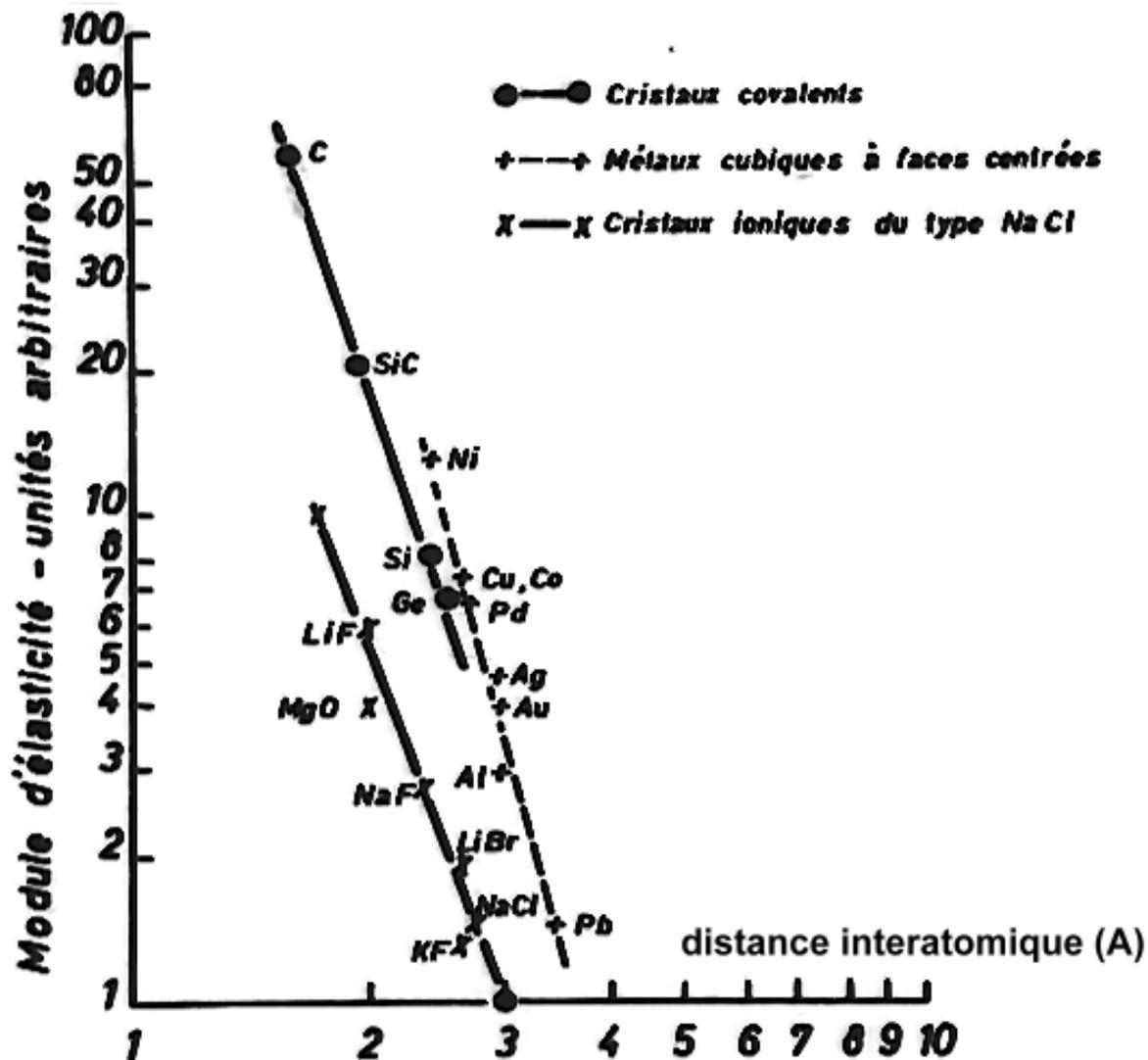
Elasticité



- L'élasticité n'est linéaire que pour les faibles efforts.
- Le module de Young dépend
 - du mode de liaison
 - de la distance interatomique

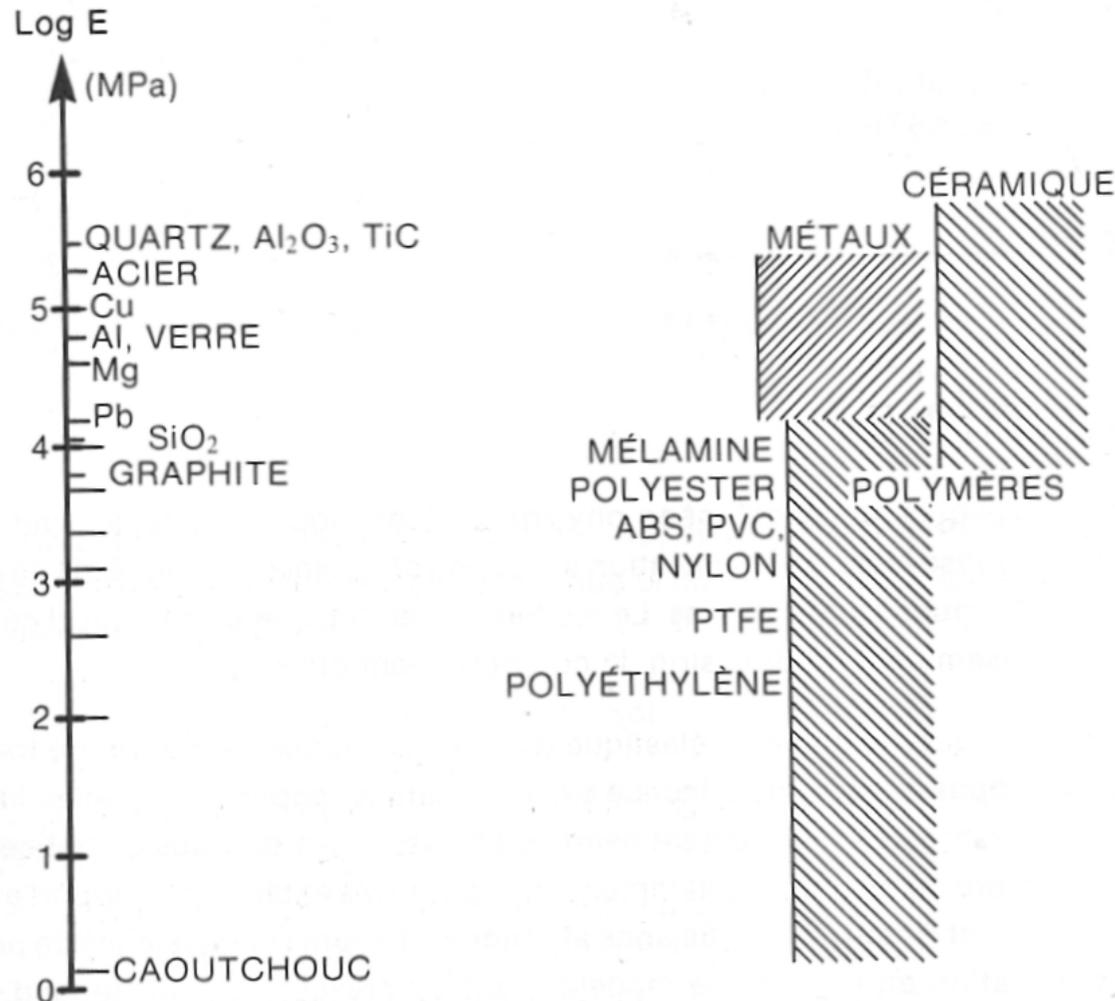
$$\sigma = E\varepsilon \quad d\varepsilon = \frac{dl}{l} \quad \longrightarrow \quad \varepsilon = \ln \frac{l}{l_0} = \ln(1 + e) \approx e$$

Elasticité



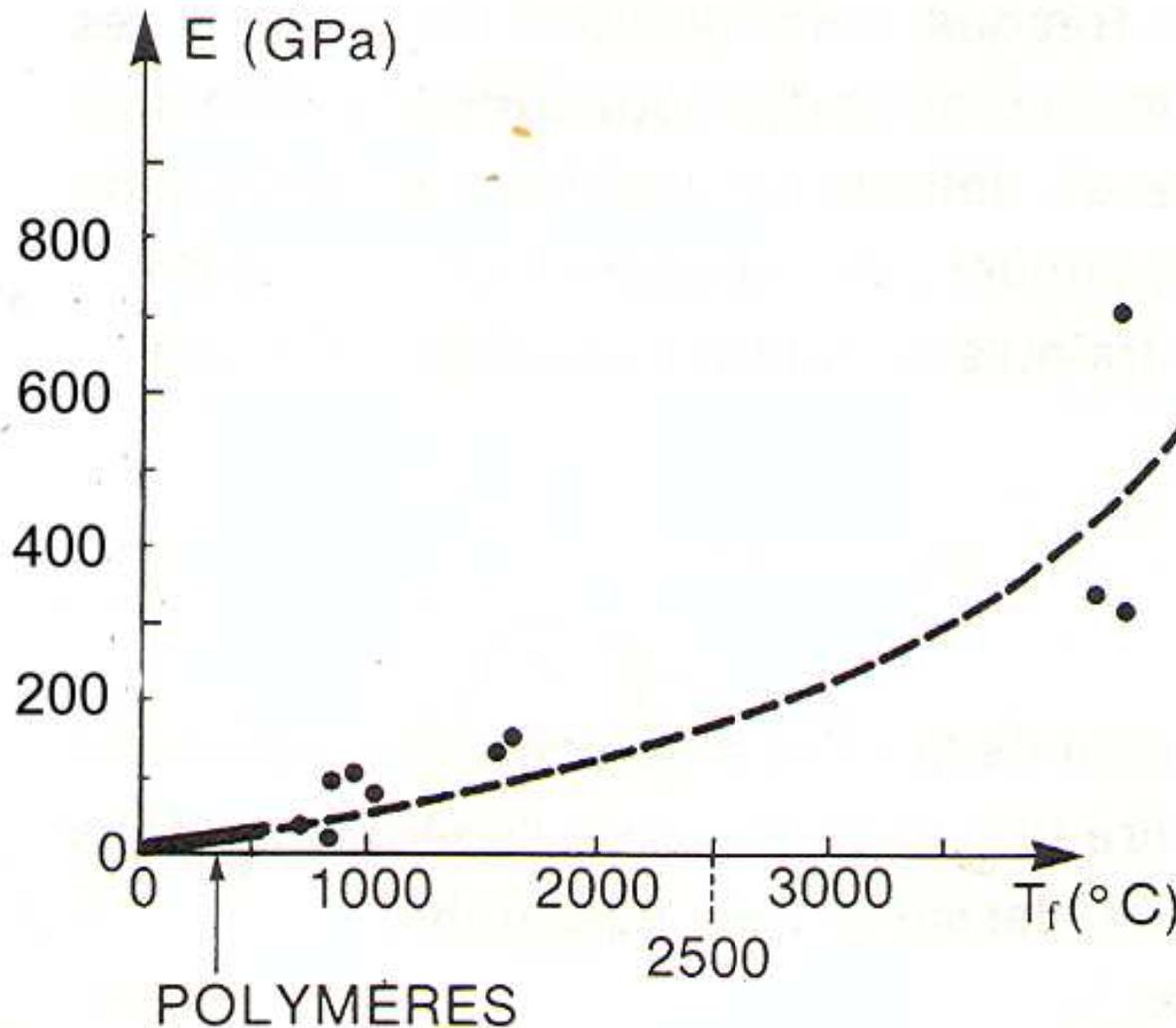
- Le module de Young dépend
 - du mode de liaison
 - de la distance inter-atomique

Elasticité – effet de la liaison



- Le module de Young dépend
 - du mode de liaison
 - de la distance interatomique
- Les variations sont considérables de 0,1 MPa à 10⁶ MPa
- Pour l'acier E vaut 210 GPa

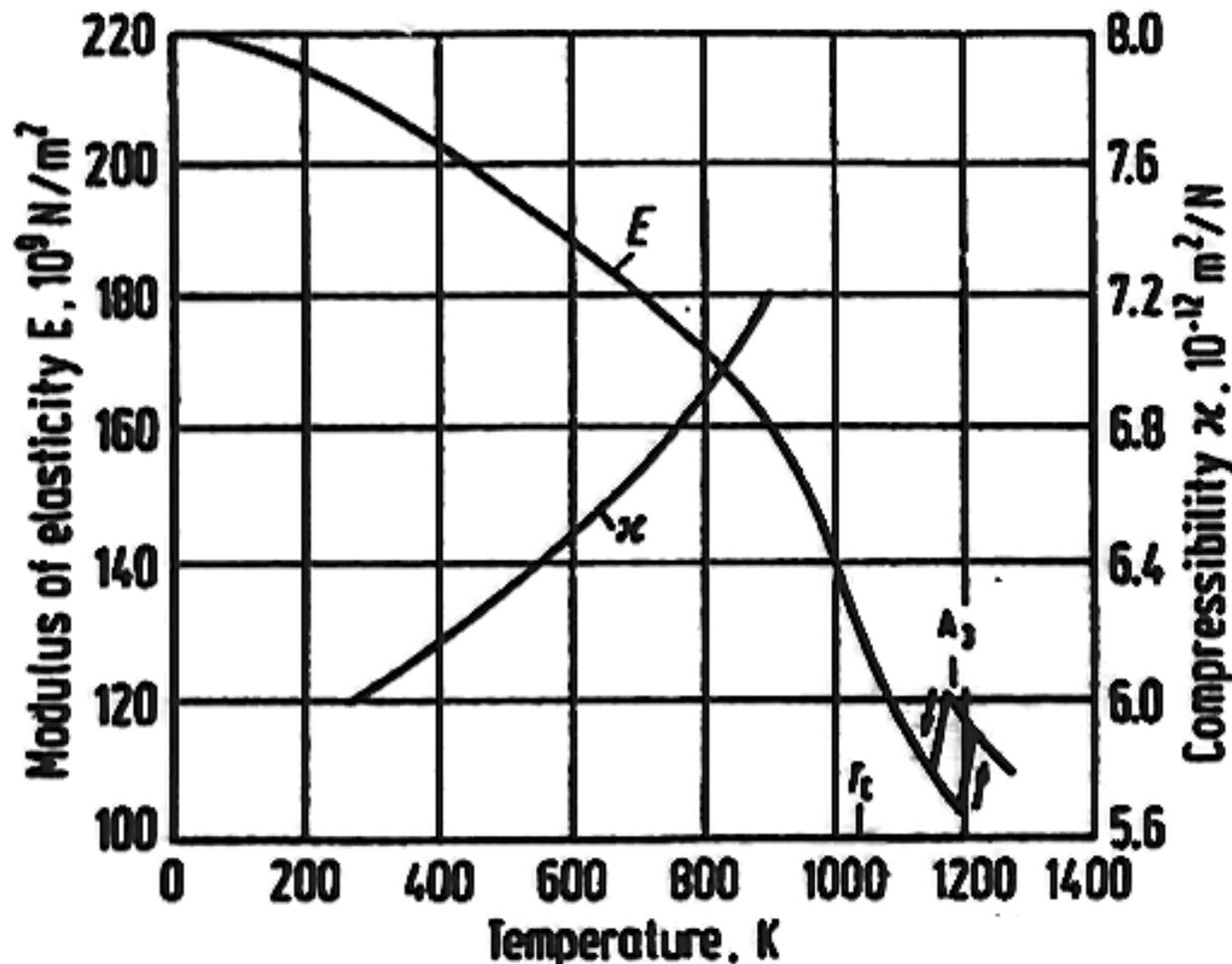
Elasticité – relation avec les propriétés physiques



Il résulte de ce qui précède que les 3 propriétés

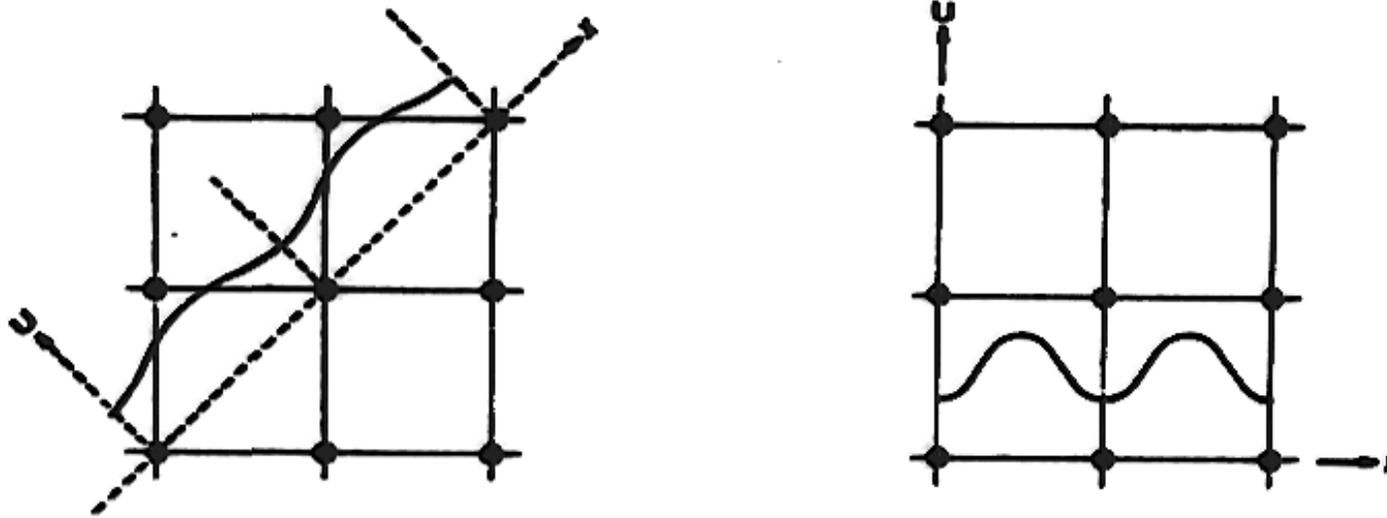
- Dilatabilité
 - Température de fusion
 - Module de Young
- sont liées.

Elasticité – effet de la température



- On a vu que le module de Young dépend de la distance entre les atomes
- Il dépend donc indirectement de la température.
- ! Perte de rigidité en cas d'incendie.

Elasticité – effet de la direction de l'effort



- Dans un cristal la distance interatomique dépend de la direction envisagée.
- Le module de Young dépend donc aussi de la direction.
- Pour un métal donné, il n'y a pas un seul module de Young.

Elasticité – effet de la direction de l'effort

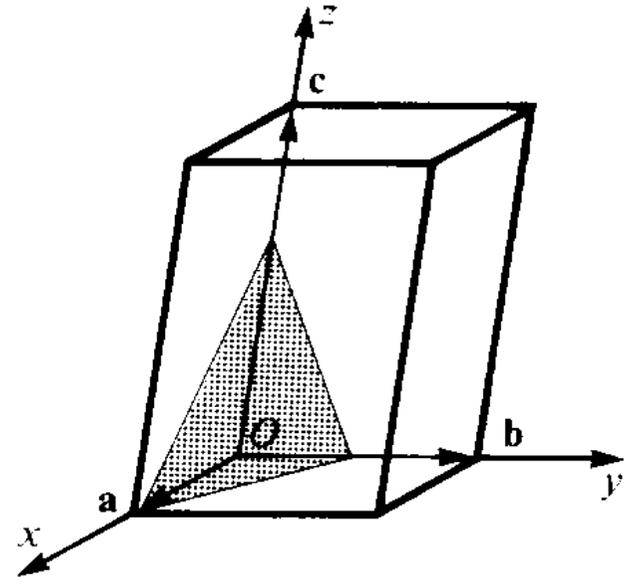
MODULES D'ELASTICITE POUR QUELQUES METAUX CHOISIS.

Métal	Réseau	E_{max} (MPa)	E_{min} (MPa)	E_{moyen} (MPa)
Aluminium	c.f.c.	74.000	62.000	68.000
Cuivre	c.f.c.	187.000	66.000	126.000
Fer	c.c.	280.000	130.000	210.000
Magnésium	h.c.	50.000	42.000	43.000

- Contrairement à une image répandue les métaux sont intrinsèquement anisotrope.

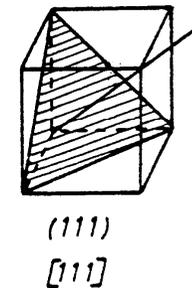
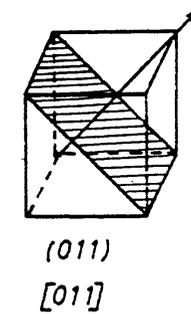
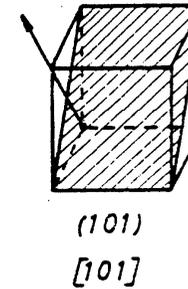
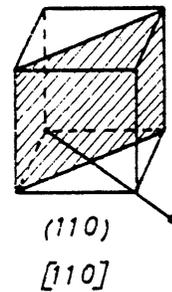
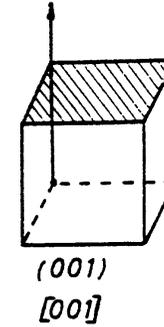
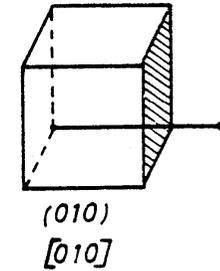
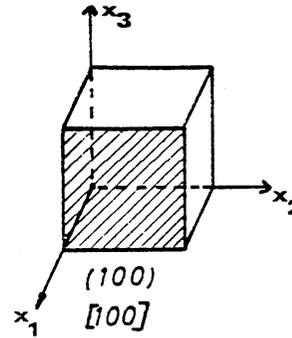
Indices de Miller

- Comment définit-on un plan/une direction dans un cristal?
- Indices de Miller (h,k,l) des plans inverses des intersections du plan avec les trois axes du cristal, en fonction des longueurs a , b et c .
- détermination des indices :
 1. déterminer les points d'intersection (l'origine des 3 axes ne doit pas être dans le plan): **1, 1/2, 2/3**
 2. prendre les inverses: **1, 2, 1,5**



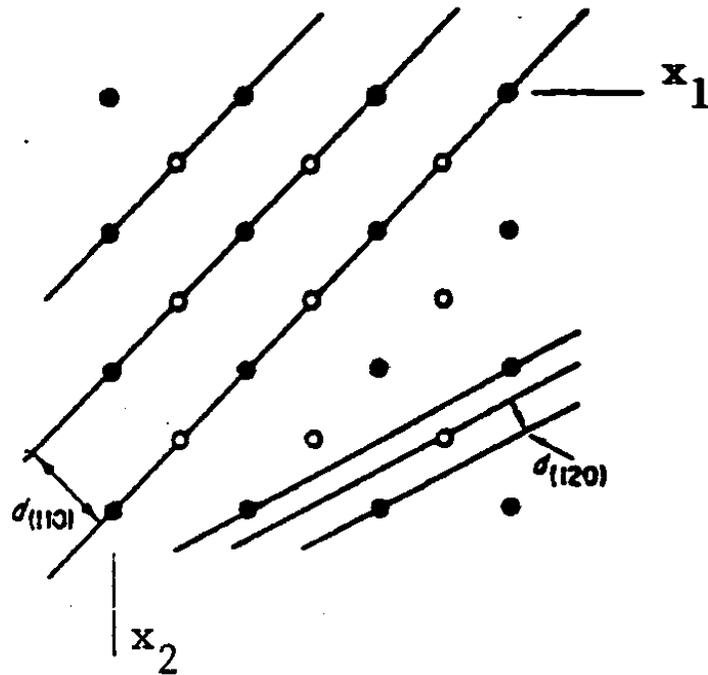
Indices de Miller

- Exemples d'indices de Miller (h,k,l) de plans particuliers dans le système cubique.
- Les indices de Miller $[h, k,l]$ des directions sont ceux des plans perpendiculaires.



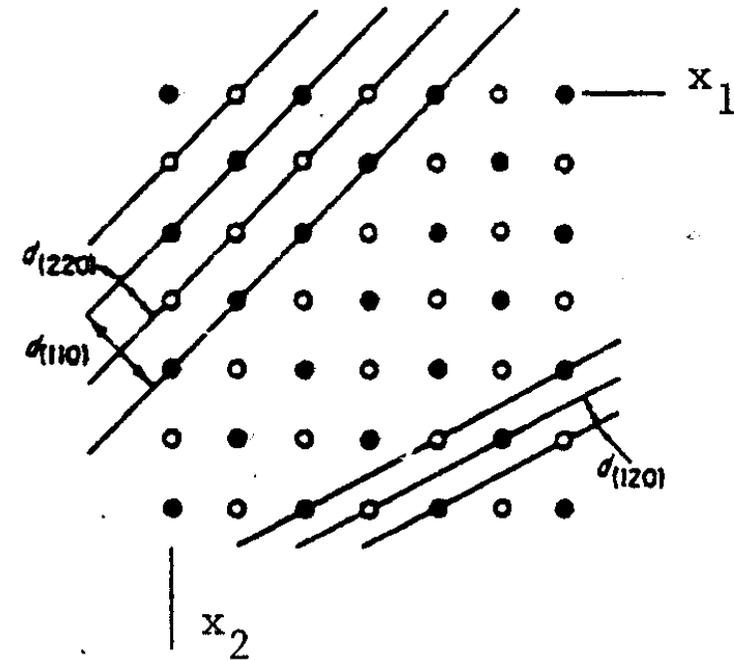
Indices de Miller

Dans un cristal la distance interatomique dépend de la direction envisagée.



a) Système cubique centré.

- Indices de Miller (1,1,0) et (1,2,0) dans un CC

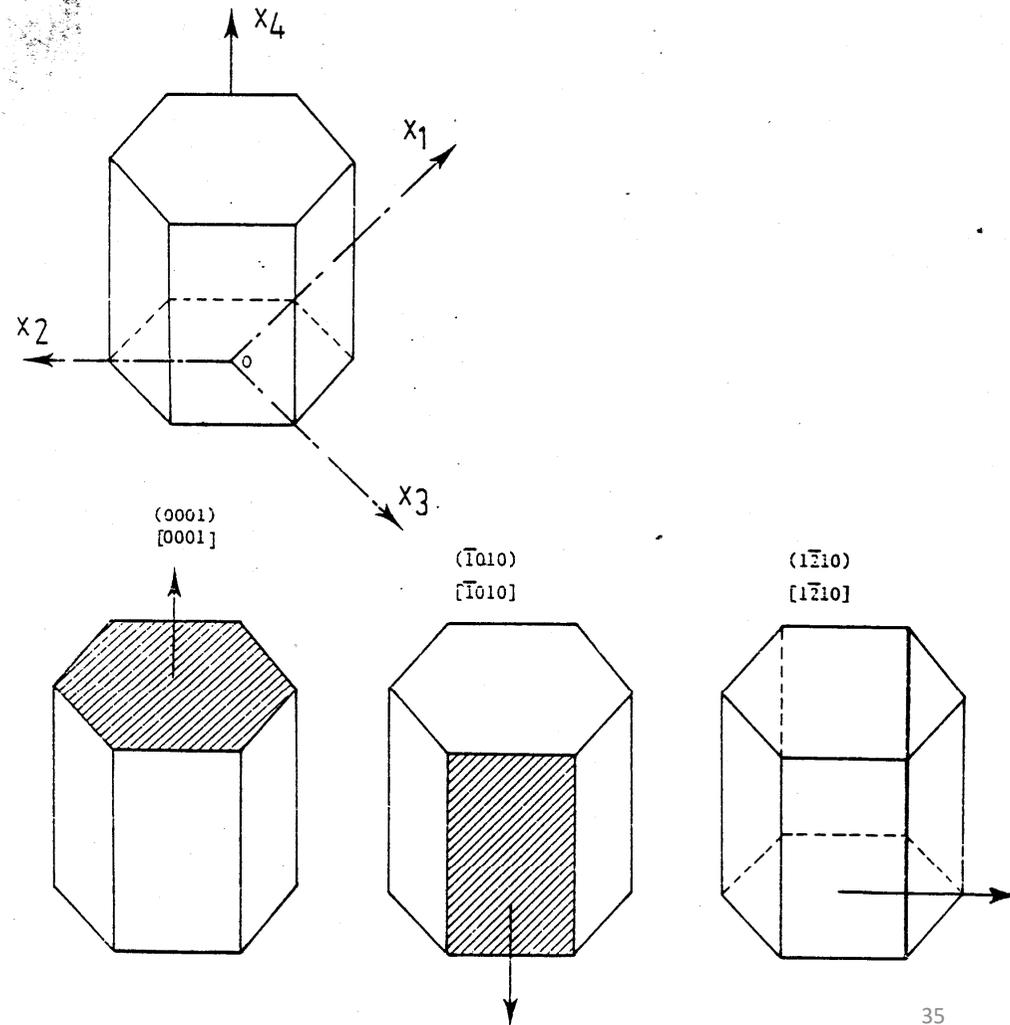


b) Système cubique à faces centrées.

- Indices de Miller (1,1,0), (2,2,0) et (1,2,0) dans un CFC

Indices de Miller dans les réseaux hexagonaux

- Indices de Miller (h,k,l,m) dans un réseau hexagonal.
- $h+k+l=0$



Déformation élastique transversale

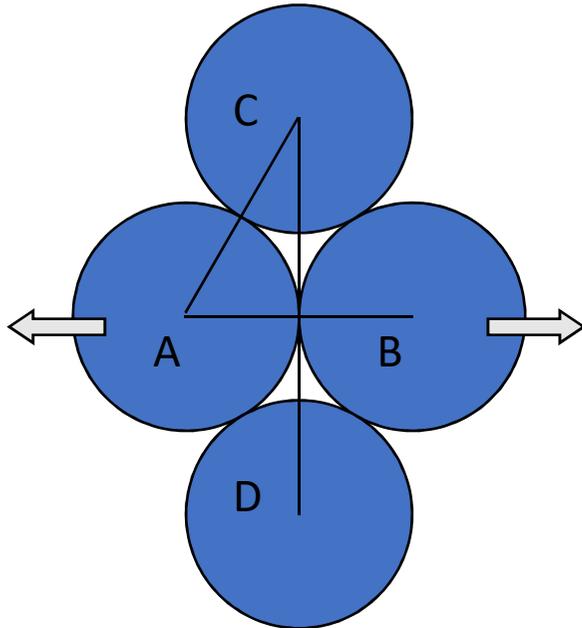
$$\sigma_x = E \varepsilon_x$$

$$\varepsilon_y = \varepsilon_z = -\nu \varepsilon_x$$

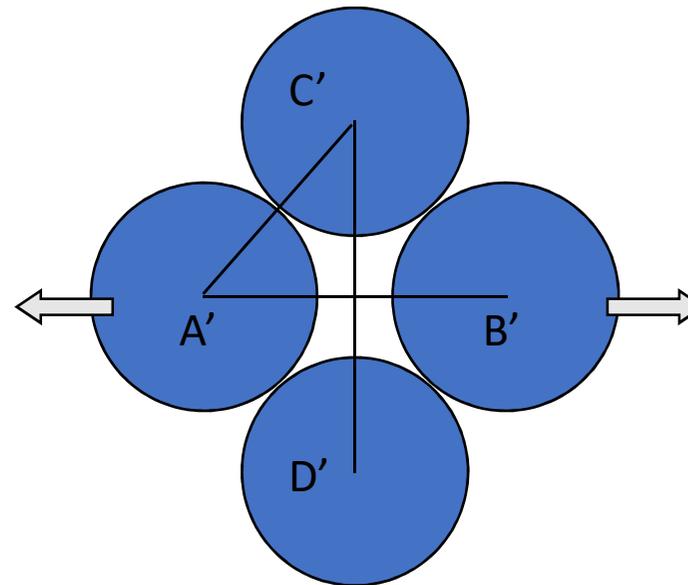


Coefficient de Poisson

Signification du coefficient de Poisson



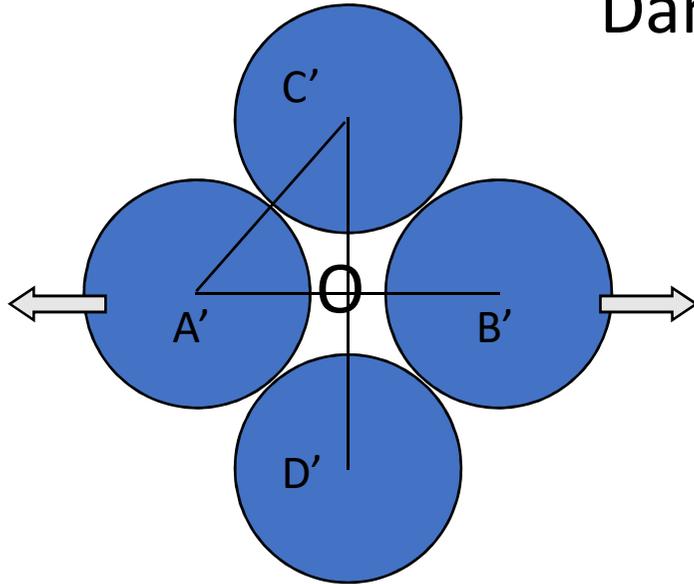
- $AC=d$
- $AB=d$
- $CD=d\sqrt{3}$



- $A'C'=d$
- $A'B'=d(1+\epsilon_x)$
- $C'D'=d\sqrt{3}(1+\epsilon_y)$
 $C'D'=d\sqrt{3}(1-\nu\epsilon_x)$

Calcul du coefficient de Poisson

Dans le triangle rectangle C'A'O, on a



$$\frac{C'D'}{2} = \sqrt{d^2 - \frac{d^2}{4}(1+\epsilon_x)^2}$$

$$C'D' = \sqrt{4d^2 - d^2 - 2d^2\epsilon_x} = d\sqrt{3 - 2\epsilon_x}$$

- $A'C' = d$
- $A'B' = d(1 + \epsilon_x)$
- $C'D' = d\sqrt{3}(1 - \nu\epsilon_x)$

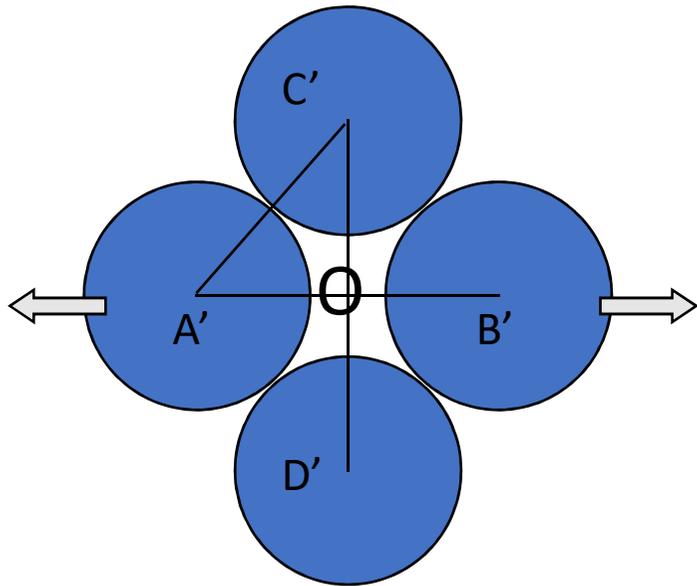
$$C'D' = d\sqrt{3}\sqrt{1 - \frac{2\epsilon_x}{3}}$$

$$C'D' \approx d\sqrt{3}\left(1 - \frac{\epsilon_x}{3}\right)$$



$$\nu \approx 0,33$$

Variation de volume en déformation élastique



- $A'C' = d$
- $A'B' = d(1 + \epsilon_x)$
- $C'D' = d\sqrt{3}(1 - \nu\epsilon_x)$

$$\ln\left(\frac{V}{V_o}\right) = \ln \frac{lbh}{l_o b_o h_o} = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z$$

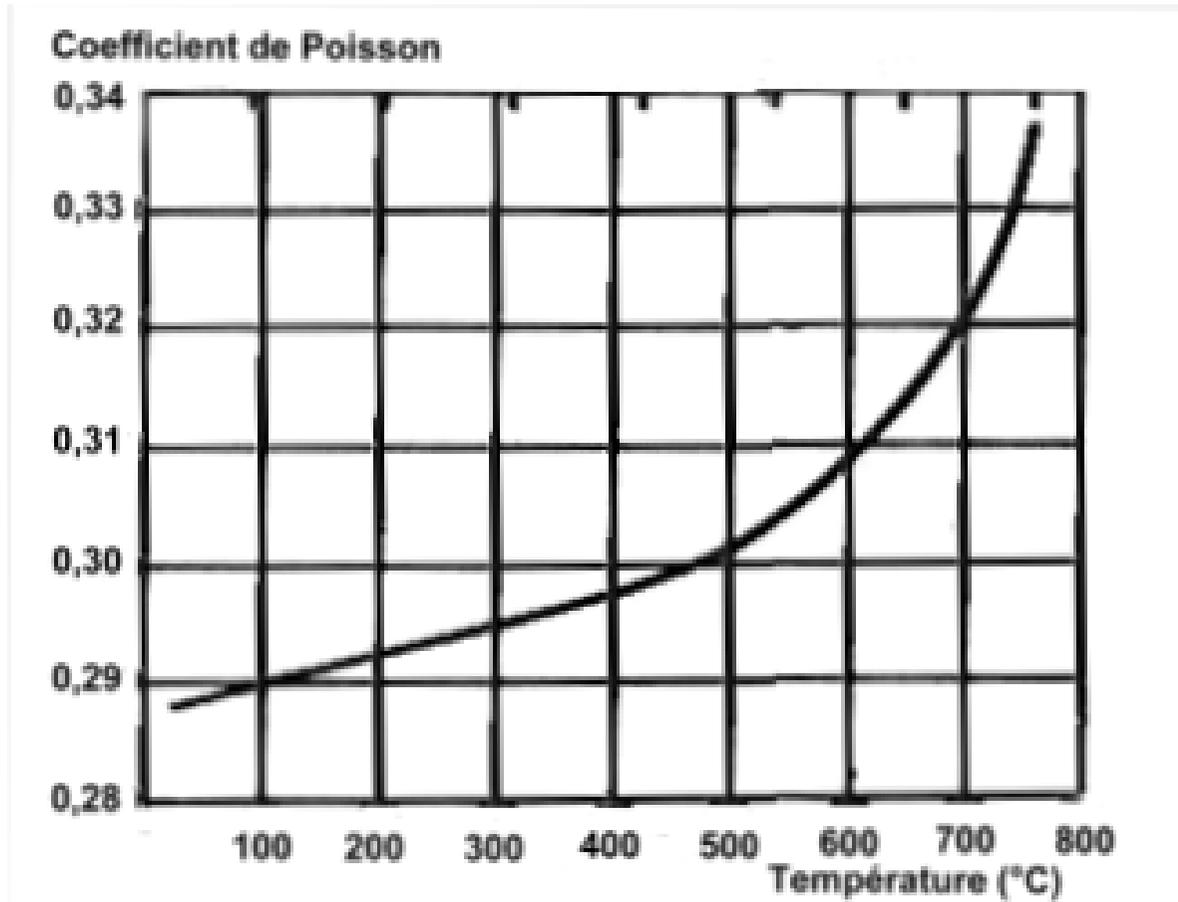
$$\ln\left(\frac{V}{V_o}\right) = \epsilon_x - \nu\epsilon_x - \nu\epsilon_x$$

$$\ln\left(1 + \frac{\Delta V}{V_o}\right) = \epsilon_x(1 - 2\nu)$$



$$\Delta V \approx V_o \epsilon_x (1 - 2\nu)$$

Coefficient de Poisson - Effet de T

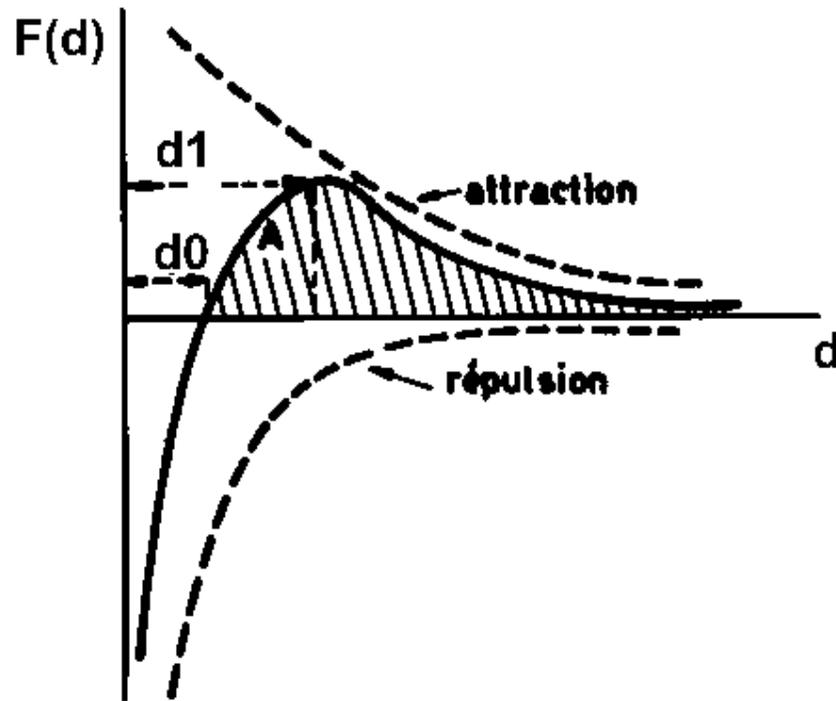


$\nu \uparrow$ quand $T \uparrow$

Propriétés mécaniques

- Elasticité
- **Décohésion**
- Plasticité

Rappel: Force de cohésion

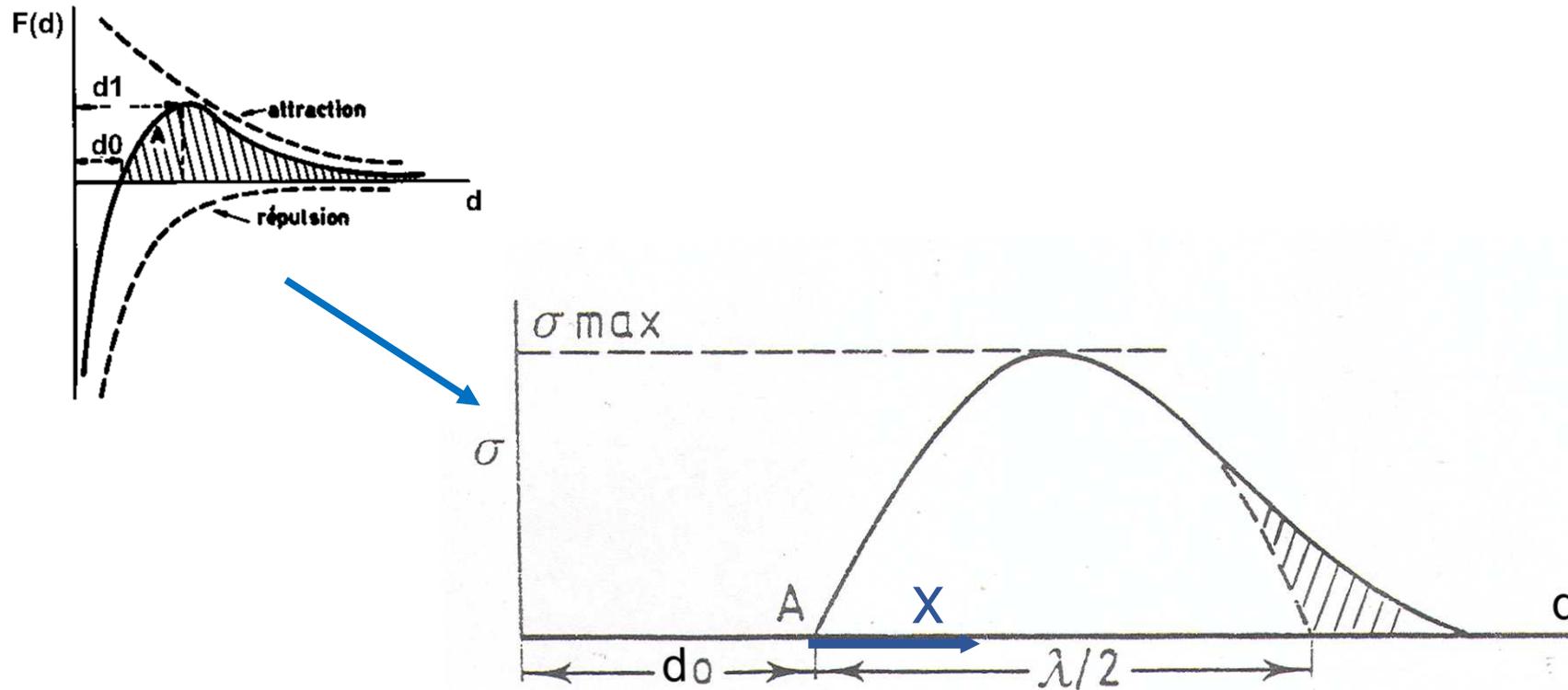


Modèle à 2 atomes

- force de répulsion $-a/d^n$
- force d'attraction $+b/d^m$
- $n \gg m$

1. Existence d'une position d'équilibre d_0 (qui correspond aux diamètres atomiques)
2. L'équilibre est dynamique
3. Il existe une **force de décohesion**, un allongement de décohesion $(d_1 - d_0)/d_0$ et un travail de décohesion

Décohésion



- Modèle sinusoidal pour $x=d-d_0$

Décohésion

- Modèle
$$\sigma = \sigma_{\max} \sin \frac{2\pi x}{\lambda}$$

- Petites déformations

$$\sigma = E\varepsilon = E \frac{x}{d_0} = \sigma_{\max} \frac{2\pi x}{\lambda}$$


$$\frac{E}{2\pi d_0} = \frac{\sigma_{\max}}{\lambda}$$

Décohésion

$$\frac{E}{2\pi d_0} = \frac{\sigma_{\max}}{\lambda}$$

- Travail de décohésion

S: nouvelle surface créée par la décohésion

$$W = 2S = \int_0^{\frac{\lambda}{2}} \sigma_{\max} \sin \frac{2\pi x}{\lambda} dx$$

$$W = 2S = \sigma_{\max} \frac{\lambda}{2\pi} (-\cos \pi + \cos 0)$$

$$2\pi S = \sigma_{\max} \lambda$$



$$\boxed{\frac{ES}{d_0} = (\sigma_{\max})^2}$$

Décohésion

$$\sigma_{\max} = \sqrt{\frac{ES}{d_0}}$$

- La tension de décohésion est d'autant plus faible que d_0 est grand
- Il existe des plans de clivage : ce sont les plans les plus écartés les uns des autres ou les plans de plus forte densité atomique.

Décohésion

$$\sigma_{\max} = \sqrt{\frac{ES}{d_0}}$$

Avec :

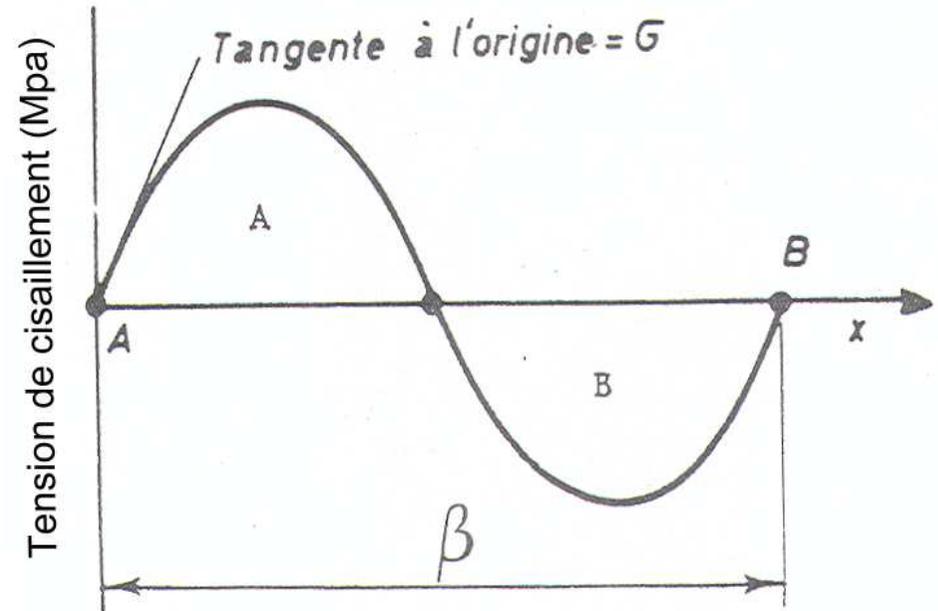
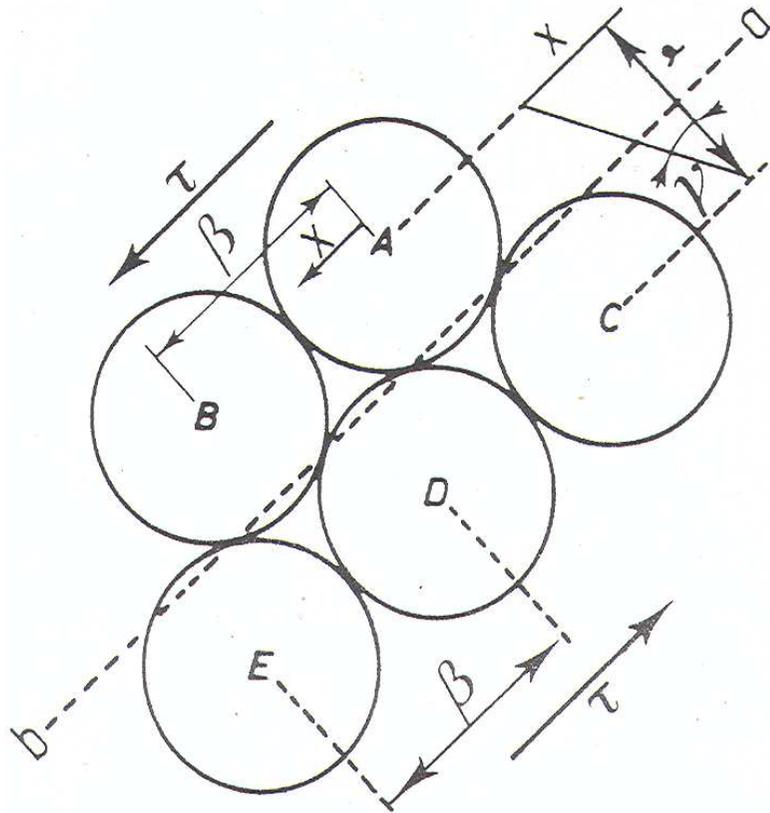
- $E=3 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$
- $S=1 \text{ J/m}^2$
- $d_0=3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

Ordre de grandeur: 30 GPa

Propriétés mécaniques

- Elasticité
- Décohésion
- **Plasticité**

Plasticité



- Modèle : glissement d'un plan cristallographique par rapport au plan parallèle

Plasticité

- Modèle $\tau = \tau_{\max} \sin \frac{2\pi x}{\beta}$
- Petites déformations

$$\tau = G\gamma = G \frac{x}{\alpha} = \tau_{\max} \sin \frac{2\pi x}{\beta} = \tau_{\max} \frac{2\pi x}{\beta}$$

$$\frac{G}{\alpha} = \tau_{\max} \frac{2\pi}{\beta}$$



$$\tau_{\max} = \frac{G\beta}{2\pi\alpha}$$

Plasticité

$$\tau_{\max} = \frac{G\beta}{2\pi\alpha}$$

- La tension de glissement est d'autant plus faible que β est petit et α est grand
- Il existe donc des directions de glissement qui minimisent β . Ce sont les directions où les atomes se touchent.
- De la même façon, il existe des plans de glissement qui maximisent α . Ce sont les plans les plus écartés les uns des autres ou les plans de plus forte densité atomique.
- Ce sont en principe les mêmes que les plans de clivage.

Plasticité

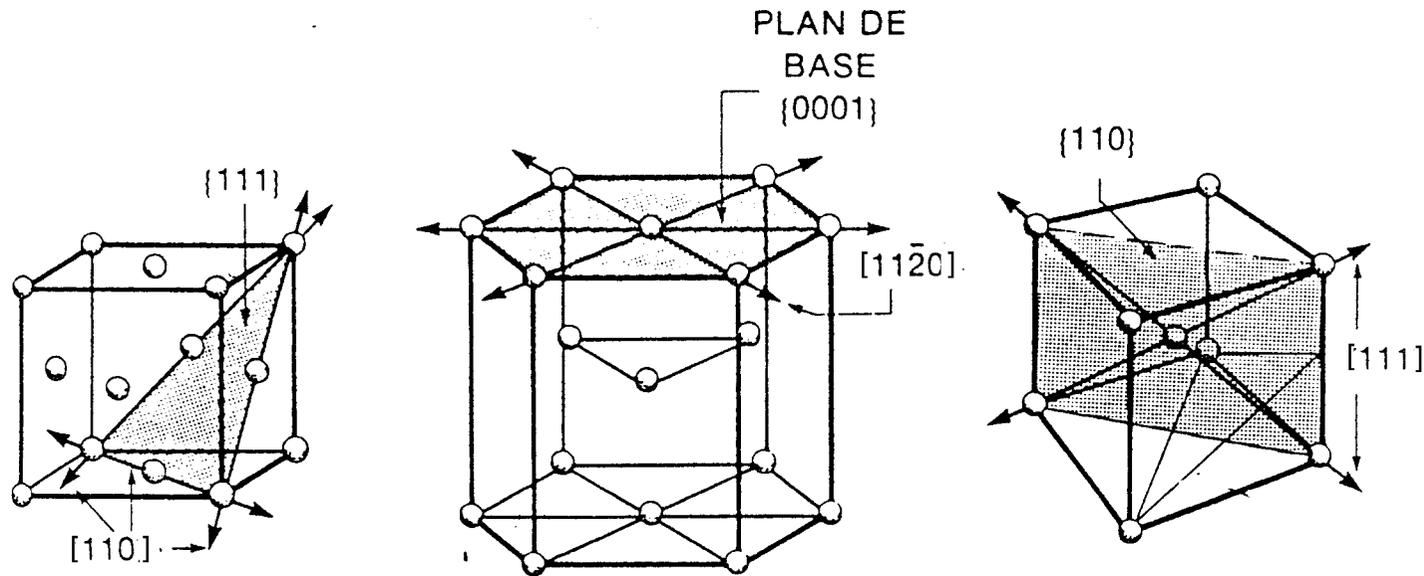
$$\tau_{\max} = \frac{G\beta}{2\pi\alpha}$$

Ordre de grandeur: 7 GPa $\Rightarrow \tau_{\max} \ll \sigma_{\max}$

Les valeurs obtenues sont des valeurs limites rarement observées sauf dans des cristaux parfaits

Les valeurs observées pour des matériaux réels sont plus faibles!

Directions et plans de glissement



- Les directions et plans de glissement sont ceux prévus par la théorie.
- Dans les réseaux cubiques les plans de glissement sont nombreux et se coupent.
- Dans les réseaux hexagonaux, il n'y a qu'une seule famille de plans de glissement parallèles les uns aux autres.

Plans de clivage

Système cristallographique	Indices de Miller des plans de clivage théoriques	Indices de Miller des plans de clivage usuels
Cubique centré	(1 1 0)	(1 0 0)
Cubique à faces centrées	(1 1 1)	(1 1 1)
Hexagonal compact	(0 0 0 1)	(0 0 0 1)

- Les plans de clivage sont ceux prévus par la théorie, sauf pour les réseaux CC
- Pour ce réseau les plans de clivage sont aussi plans de glissement et sont perpendiculaires les uns aux autres. Il en résulte qu'en sollicitant le métal perpendiculairement au plan de clivage théorique (1,1,0) on provoque le glissement et non le clivage.

Résumé des propriétés mécaniques

- Elasticité

 - Modules de Young.

 - Coefficient de Poisson.

- Limite de rupture : $\sigma = \sqrt{ES/r_0}$

 - Plans de clivage

- Limite de plasticité : $\tau = G\beta/2\pi\alpha$

 - Plans et directions de glissement

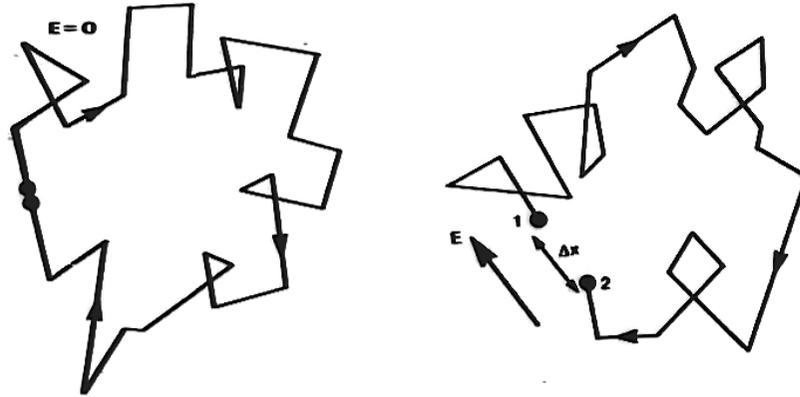
Conclusions sur les propriétés mécaniques

- Elasticité OK.
- Plasticité
 - OK sur le plan phénoménologique (glissement)
 - N'explique pas la consolidation
 - N'explique pas la rupture
 - Tension critique de glissement trop élevée
- Décohésion
 - \pm OK pour le plan de clivage
 - N'explique pas tous les modes de rupture.
 - Tension de décohésion trop élevée.

Propriétés de conduction

- Conductivité électrique
- Conductivité thermique

Mouvements des électrons libres



- Deux types de mouvements
 - u en l'absence de E (brownien)
 - $v = \Delta x / \Delta t$ en présence de E (\Rightarrow accélération)
- Interférence électrons/atomes (ions) \Rightarrow Freinage (b)

Théorie de Drude

- L'équilibre entre les forces exercées sur l'électron libre donne

$$m \frac{dv}{dt} + bv = eE \quad \longrightarrow \quad \frac{dv}{eE - bv} = \frac{dt}{m}$$

Accélération des électrons

Freinage des électrons dû aux interférences avec les ions

Force extérieure due au champ électrique

Théorie de Drude

- L'équilibre entre les forces exercées sur l'électron libre donne

$$m \frac{dv}{dt} + bv = eE \quad \longrightarrow \quad \frac{dv}{eE - bv} = \frac{dt}{m}$$

- En intégrant, on obtient la vitesse de l'électron

$$\frac{-1}{b} \ln \frac{eE - bv}{eE} = \frac{t}{m} \quad \longrightarrow \quad 1 - \frac{bv}{eE} = \exp \frac{-tb}{m}$$

$$v = \frac{eE}{b} \left(1 - \exp \frac{-tb}{m} \right)$$

Avec $\tau = m/b$, Constante de temps entre 2 collisions

$$v = \frac{eE\tau}{m} \left(1 - \exp \frac{-t}{\tau} \right)$$

Théorie de Drude (suite)

- La vitesse stationnaire des électrons est de

$$v = \frac{eE\tau}{m}$$

- Avec n = nombre d'électrons/volume, la densité de courant est

$$j = nev = \frac{ne^2E\tau}{m}$$

- La loi d'Ohm microscopique s'écrit

$$\sigma = \frac{j}{E} = \frac{ne^2\tau}{m} = \frac{1}{\rho}$$

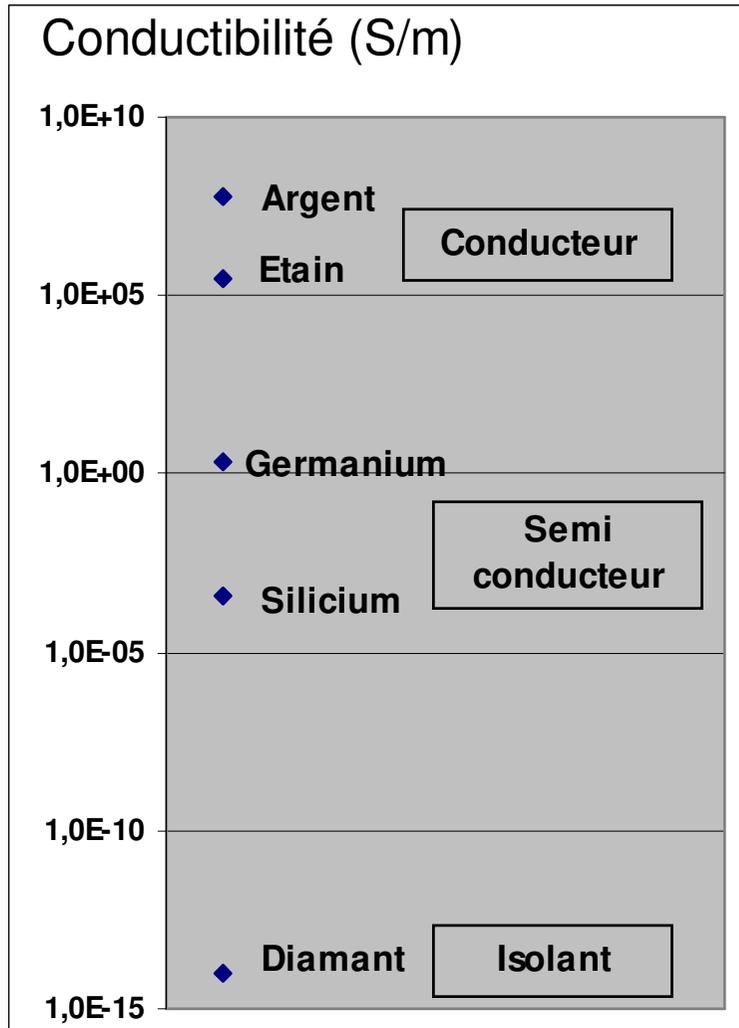
Classement des conducteurs

$$\sigma = \frac{j}{E} = \frac{ne^2 \tau}{m} = \frac{1}{\rho}$$

- Les meilleurs conducteurs sont CFC
- En pratique Cu et Al

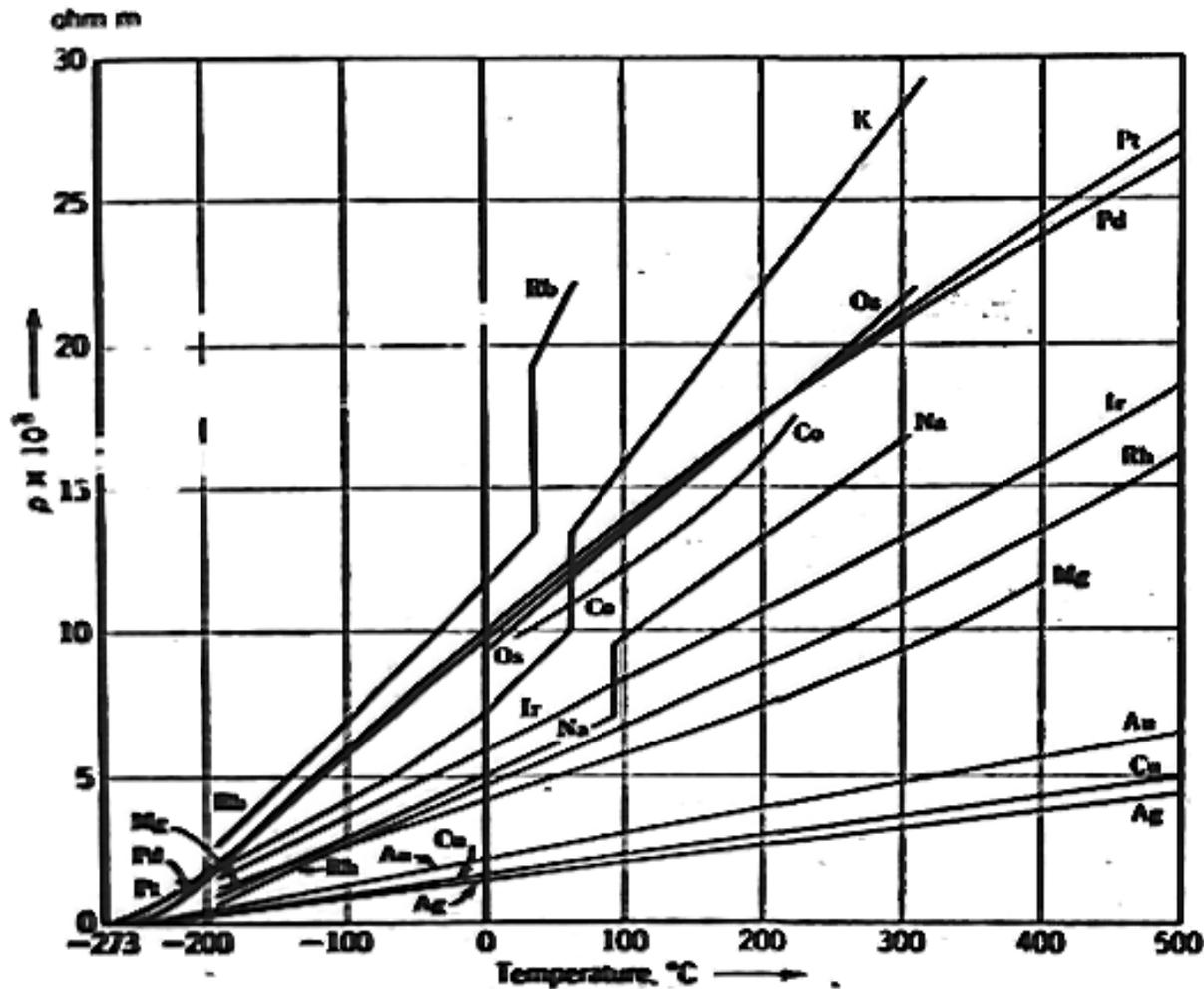
	Métal	Conductivité M S/m	Résistivité $\mu\Omega\text{cm}$
1	Argent	62,9	1,59
2	Cuivre	59,5	1,68
3	Or	44,6	2,24
4	Aluminium	37,7	2,65
5	Calcium	25,1	3,98
6	Béryllium	25	4,00
7	Sodium	23,8	4,20
8	Magnésium	22,5	4,44
9	Rhodium	22,2	4,50
10	Molybdène	19,2	5,21
11	Iridium	18,9	5,29
12	Tungstène	17,7	5,65
13	Zinc	16,9	5,92
14	Potassium	16,3	6,13
15	Cobalt	16	6,25
16	Nickel	14,6	6,85
17	Cadmium	14,5	6,90
18	Ruthénium	13,2	7,58
19	Indium	11,9	8,40
20	Lithium	11,7	8,55

Echelle de conductivité



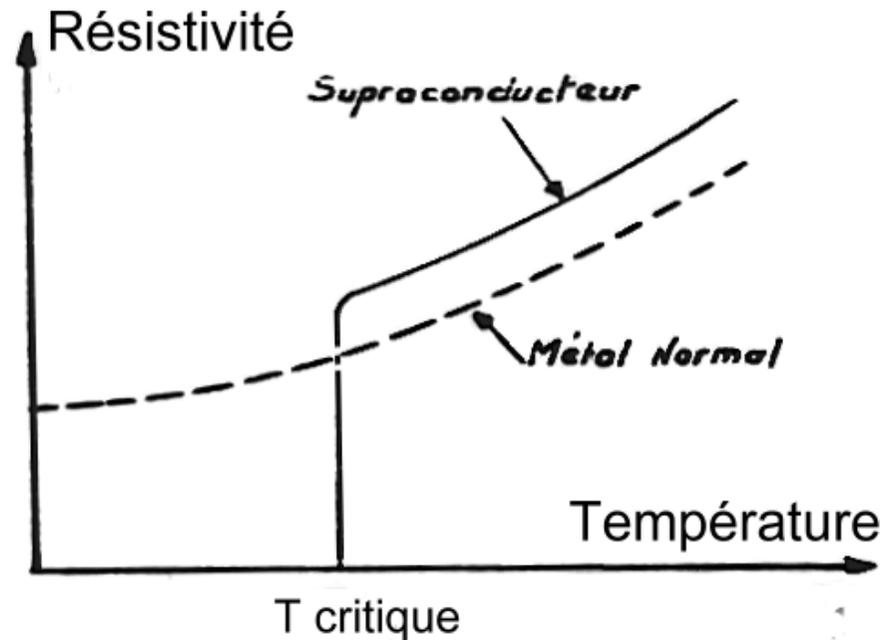
Un facteur 10^{22} sépare isolant et conducteur

Effet de la température



Lorsque T augmente, les vibrations des atomes augmentent \rightarrow les collisions avec les électrons augmentent et τ diminue.

Température critique



- En général, à 0 K, il n'y a plus de mouvement des atomes → supraconductivité.
- Pour les **supraconducteurs**, ce phénomène se manifeste dès que $T < T_{\text{critique}}$.

Conductivité thermique

$$\frac{dQ}{dt} = KS \frac{dT}{dx} \quad \frac{dT}{dt} = \alpha \frac{d^2T}{dx^2} = \frac{K}{\rho c_p} \frac{d^2T}{dx^2}$$

- Décrite par les lois de Fourier
- Transport de l'énergie thermique par les électrons libres en mouvement brownien
 - Electrons dissipent la chaleur dans les collisions avec les ions du réseau
- Energie cinétique des électrons: $\frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} kT$

où k: Cste de Boltzmann

Conductivité thermique

- A chaque collision transfère d'une quantité d'énergie proportionnelle à k
→ $K = nku\lambda$ où λ : libre parcours moyen entre 2 collisions

$$\lambda = u\tau$$

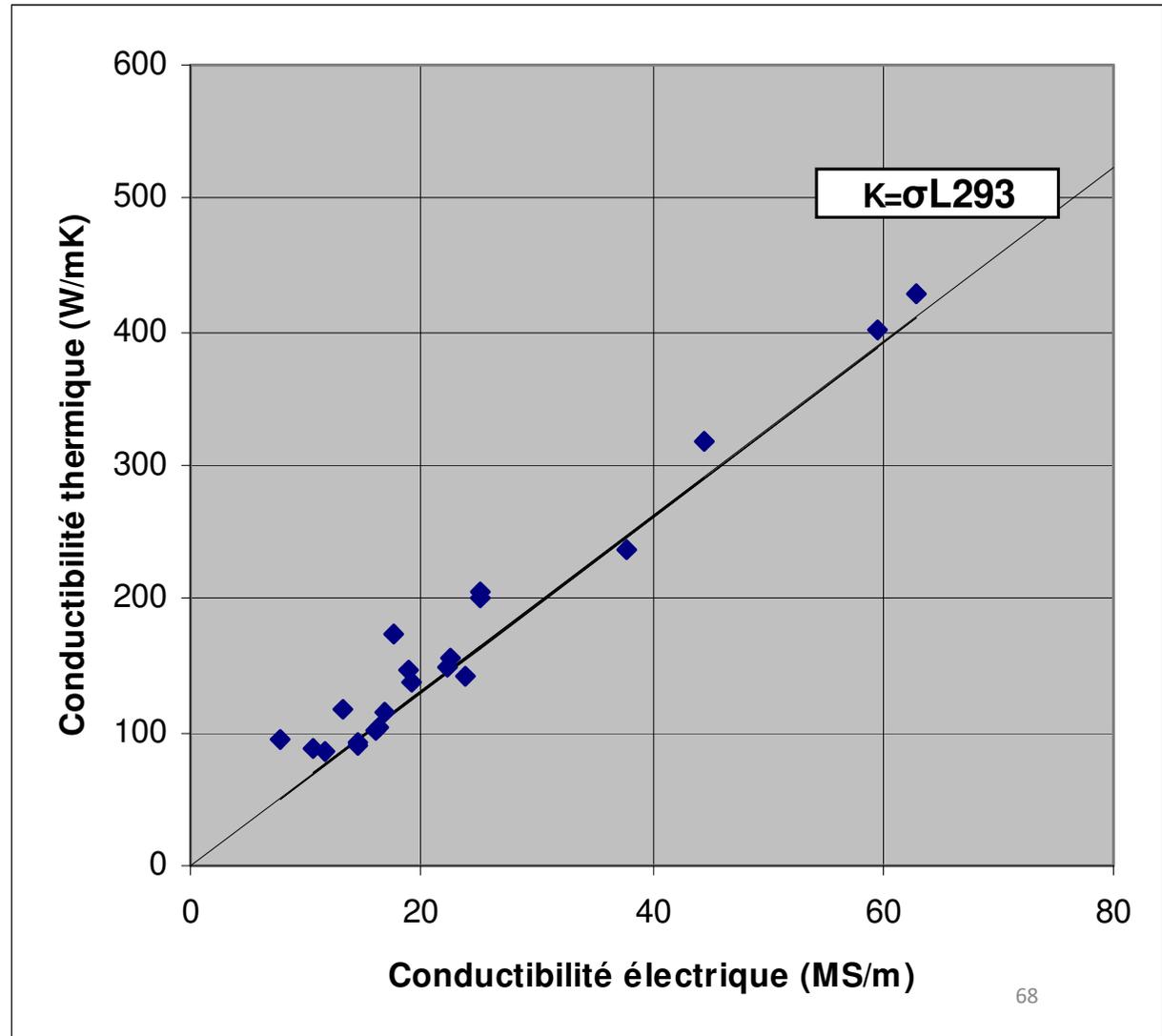
$$\rightarrow K = nku^2\tau$$

- $u^2 = 3kT/m$

$$\rightarrow K = 3nk^2T\tau/m$$

Constante de Lorenz

- Lien entre conductivités électrique et thermique
 - $\sigma = ne^2\tau/m$
 - $K/T = 3nk^2\tau/m$
 - $L = K/\sigma T = 3k^2/e^2$
- Même origine physique: électrons libres!



Conductivité et diffusivité thermique

	Métal	Conductivité W/mK	Chaleur spécifique J/kgK	Masse volumique kg/m ³	Diffusivité cm ² /s	
1	Argent	429	235	10.500	1,74	2
2	Cuivre	401	384	8.960	1,17	6
3	Or	318	129	19.300	1,28	4
4	Aluminium	237	900	2.700	0,98	8
5	Béryllium	205	1820	1.850	0,61	12
6	Calcium	201	650	1.550	2,00	1
7	Tungstène	173	133	19.300	0,67	11
8	Magnésium	156	1030	1.740	0,87	9
9	Rhodium	150	244	12.410	0,50	14
10	Iridium	147	132	22.420	0,50	14
11	Sodium	142	1220	970	1,20	5
12	Molybdène	138	250	10.220	0,54	13
13	Ruthénium	117	238	12.410	0,40	
14	Zinc	116	388	7.130	0,42	20
15	Potassium	103	750	860	1,60	3
16	Cobalt	101	456	8.850	0,25	
17	Chrome	94	447	7.190	0,29	
18	Nickel	91	443	8.900	0,23	
19	Osmium	88	131	22.570	0,30	
20	Lithium	85	3480	530	0,46	18

Conclusions sur les conductivités

- Modèle simple fonctionne \pm correctement.
- Mais un seul facteur d'influence, à savoir T peut être identifié.
- Une même origine physique: électrons libres
→ Même classement des matériaux métalliques