

# Chapitre 2



Ce polycopié de cours annule et remplace les versions précédentes.

## Cristaux métalliques

(4,5 H de cours + 1,5 H de TD)

A.U. 2021-2022

## I. Assemblages compacts et pseudo-compacts

## 1. Description du modèle

## 2. Empilements compacts

- a. Empilement hexagonal compact (HC)
- b. Réseau cubique à faces centrées (CFC)

## 3. Empilements pseudo-compacts: Réseau cubique centré (CC)

## II. Alliages de substitution et d'insertion pour une maille cfc

## 1. Définition d'un alliage

## 2. Alliage de substitution

## 3. Alliage d'insertion sans et avec déformation

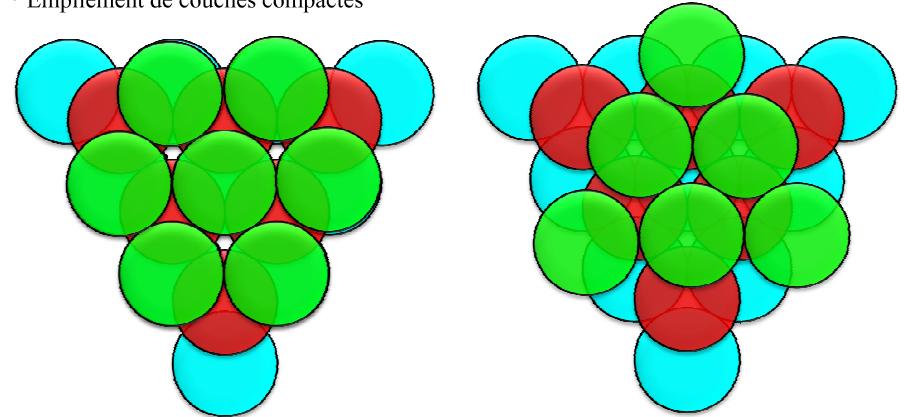
01/10/2021

2

## I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

## 2. Empilements compacts

\* Empilement de couches compactes



Couche A

Couche B

Couche A

ABAB...

Couche A

Couche B

Couche C

ABC...

4

## I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

## 1. Description du modèle

modèle des  
sphères  
dures  
tangentes

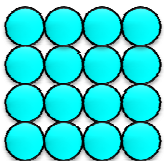
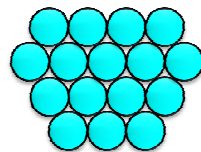
atomes

Formes sphériques

rayons finis

indéformables

S'empilent de manière à être dans la mesure du possible tangents entre eux :

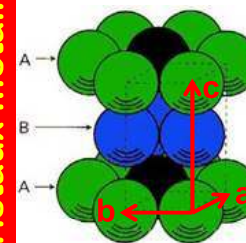
Empilement non compact  
de sphèresEmpilement compact de sphères;  
^plan compact^Un plan compact est un plan de sphères  
accoléesChaque sphère est en contact avec ses six  
voisins formant un hexagone.

01/10/2021

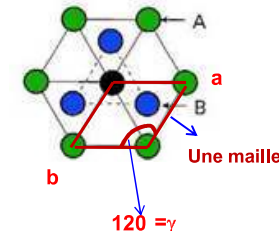
3

## I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

## a. Empilement hexagonal compact (HC)

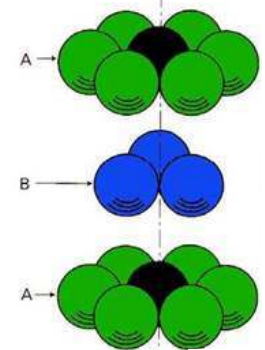
Prisme droit à base  
hexagonale

Empilement : ABAB...

Le prisme droit à base  
hexagonale en  
projection:

Système hexagonal

[001] = Axe 3

Les couches A et B s'empilent  
perpendiculairement à la direction  
[001] (direction c)Distance entre deux plans  
d'empilement:

$$c/2 = a \sqrt{\frac{2}{3}}$$

(démonstration diapo 10-11)

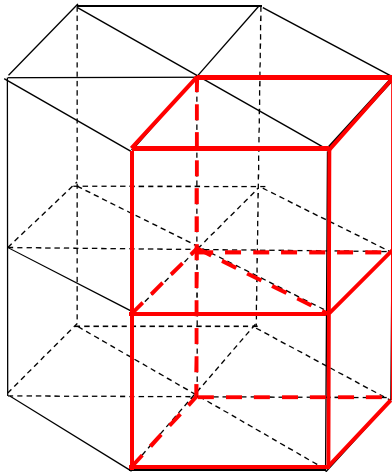
01/10/2021

5

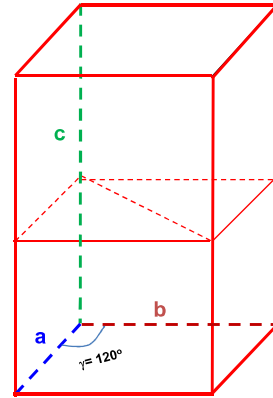
# I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

## i. Description de la Maille HC:

La maille HC est un prisme droit à base losange =  
1/3 du prisme droit à base hexagonale



Prisme droit à base hexagonale



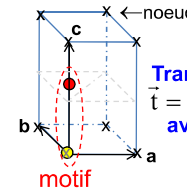
## ii. Paramètres de la maille

$a=b \neq c$   $\alpha=\beta=90^\circ$   $\gamma=120^\circ$   
a=b: arêtes de la base losange  
c: Hauteur du prisme

01/10/2021

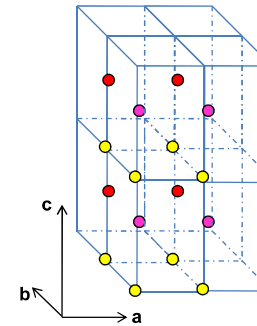
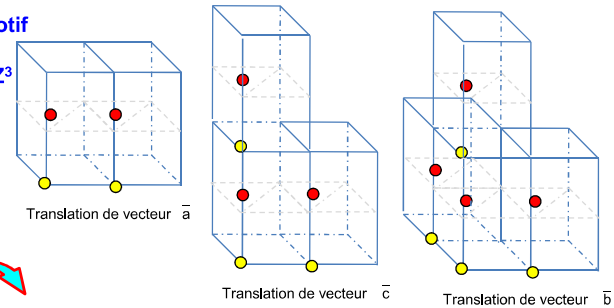
6

## vi. Type de réseau et nature du motif



Translations du motif  
 $\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$   
avec  $(m, n, p) \in \mathbb{Z}^3$

L'empilement hexagonal compact est un réseau hexagonal primitif ( $m=1$ ) dont le motif est composé de deux atomes situés respectivement aux positions  $(0,0,0)$  et  $(1/3, 2/3, 1/2)$  { ou  $(2/3, 1/3, 1/2)$  }.



Le contenu d'une maille hc

01/10/2021

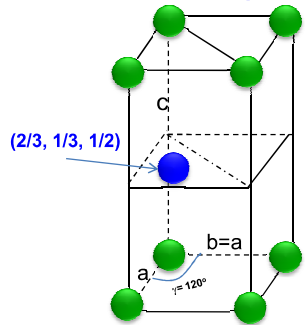
On peut voir aussi l'empilement hexagonal compact comme deux sous-réseaux hexagonaux primitifs (P) décalés d'un vecteur  $\frac{1}{3}\vec{a} + \frac{2}{3}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c}$

**Attention:** la structure « hexagonal compact » :  
\*est une structure cristalline (modèle de cristal)  
\*mais elle n'est pas un réseau de Bravais  
Se souvenir que :  
Structure hc = réseau primitif + motif {  $(0,0,0); (2/3, 1/3, 1/2)$  }

8

# I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

## iii. Nombre d'atomes par maille: n



1 atome à chaque sommet :  $8 \times 1/8$   
1 atome à c/2 : 1

$n = 2$  atomes / maille

**NB:** L'unité formulaire pour les métaux est un atome donc  $Z = n = 2$

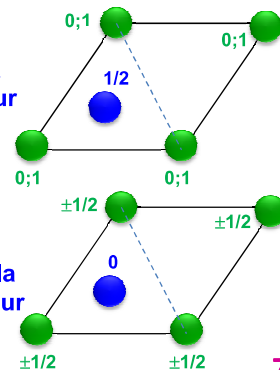
01/10/2021

iv. Condition de tangence:  
Les atomes se touchent suivant les arêtes de la base, soit  $2r = a$

## v. Coordonnées réduites:

$(0,0,0)$  et  $(2/3, 1/3, 1/2)$

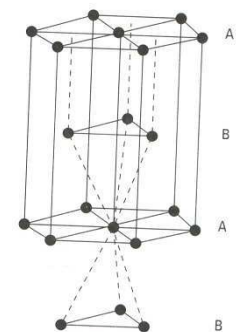
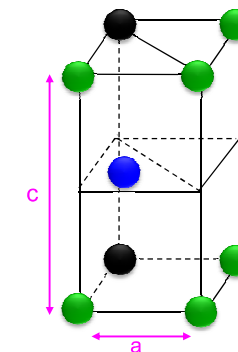
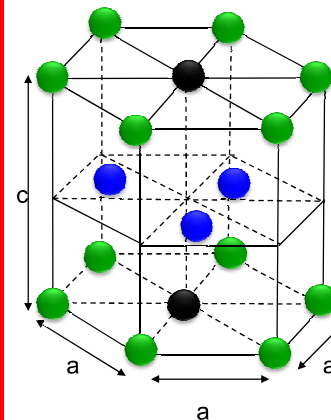
➤ Projection cotée de la maille et son contenu sur le plan (xoy)



7

# I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

## vii. Coordination : C'est le nombre d'atomes tangents à un atome centrale



Coordination : 12

01/10/2021

9

## I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

viii. Rapport  $c/a$  :  $\Rightarrow$  ABC est un triangle équilatéral. G est son centre de gravité:

$$AG = \frac{2}{3} AJ$$

AJB est un triangle rectangle en J

$$\text{donc } AB^2 = BJ^2 + AJ^2$$

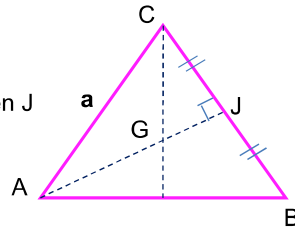
$$AJ^2 = AB^2 - BJ^2$$

$$AJ^2 = a^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2$$

$$AJ = \frac{\sqrt{3}}{2} a$$

$$\text{d'où } AG = a \frac{\sqrt{3}}{3}$$

NB: on peut utiliser la relation  $AG = \frac{a}{\sqrt{3}} = a \frac{\sqrt{3}}{3}$  sans démonstration car il s'agit d'une propriété du centre de gravité d'un triangle équilatéral.



01/10/2021

10

## I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

ix. Compacité:

$$\zeta = \frac{\text{volume occupé par la matière dans la maille}}{\text{volume de la maille}}$$

♣ Volume occupé par la matière = la somme des volumes des atomes par maille:

$$V_{\text{matière}} = n \frac{4}{3} \pi r^3 \quad \text{Or } n = 2 \text{ donc } V_{\text{matière}} = 2 \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{8}{3} \pi r^3$$

♣ Volume de la maille = volume du prisme droit à base losange:

$$V_{\text{maille}} = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c} = a \times a \times \sin 120 \times c = a^2 \frac{\sqrt{3}}{2} c$$

$$\text{or } c = 2a \sqrt{\frac{2}{3}} \quad \text{donc } V_{\text{maille}} = a^3 \sqrt{2}$$

$$\text{Comme } a = 2r, \text{ il vient que } V_{\text{maille}} = 8 r^3 \sqrt{2}$$

$$\zeta = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$

► soit 74 % de l'espace occupé par la matière, 26 % de l'espace étant vide et donc éventuellement en partie disponible pour l'insertion d'atomes d'autres éléments, comme on le verra plus loin.

Exemples de structures HC : Mg, Ca, Sr, Ti, Co

01/10/2021

12

## I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

$\Rightarrow$  G est le projeté orthogonale de H sur le plan (ABC)

$\Rightarrow$  AHG est un triangle rectangle en G:  $AG^2 + GH^2 = AH^2$   
 $\Rightarrow GH^2 = AH^2 - AG^2$

$\Rightarrow$  HABC est un tétraèdre régulier:

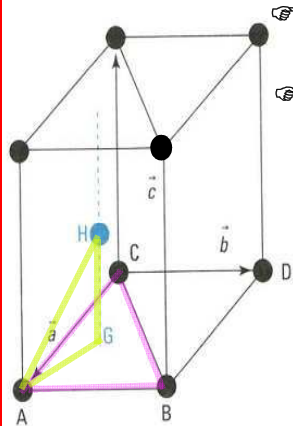
$$\Rightarrow AH = AC = 2r = a$$

$$\text{or } GH = c/2$$

$$\text{donc } \left(\frac{c}{2}\right)^2 = a^2 - \left(a \frac{\sqrt{3}}{3}\right)^2$$

$$\text{d'où } c = 2a \sqrt{\frac{2}{3}} = 1,63 a$$

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,63$$

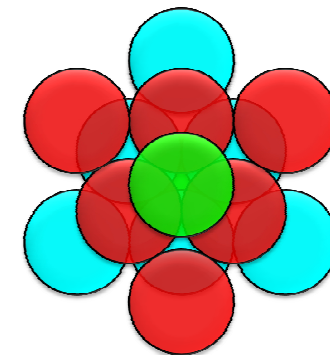


01/10/2021

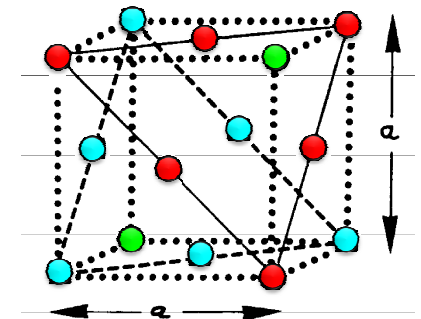
11

## I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

b. Réseau cubique à faces centrées (CFC):



Empilement ABC



Structure cubique à faces centrées

Couche A

Couche B

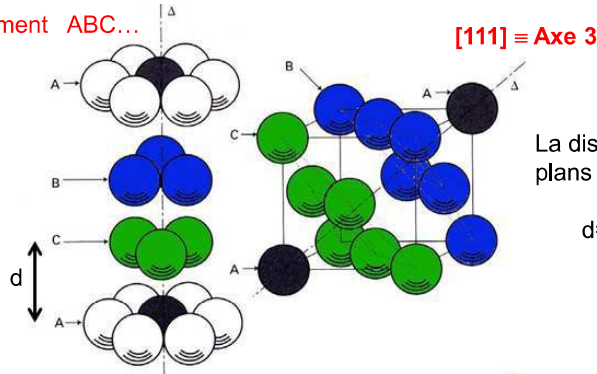
Couche C

01/10/2021

13

# I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

Empilement ABC...



[111] ≡ Axe 3

La distance entre deux plans d'empilement:

$$d = a \frac{\sqrt{3}}{3}$$

Les couches A, B et C s'empilent perpendiculairement à la direction [111]

## i. Type de réseau :

Toutes les faces centrées (F) donc  $m = 4$

## ii. Nature du groupement formulaire

Un atome métallique

Motif:

Un atome en (0,0,0)

01/10/2021

14

# I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

## viii. Compacité:

$$V_{\text{matière}} = 4 \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{16}{3} \pi r^3$$

$$V_{\text{maille}} = a^3$$

comme  $4r = a\sqrt{2}$  soit  $a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$ , donc  $V_{\text{maille}} = 16\sqrt{2} r^3$

Il vient que:

$$\zeta = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$

soit 74 % de l'espace occupé par la matière, 26 % de l'espace étant vide.

On retrouve bien le même résultat que pour l'hexagonal compact car les 2 structures HC et CFC sont toutes 2 des empilements compacts de plans compacts, la seule différence entre les 2 étant la position relative du troisième plan (ABA pour HC et ABC pour CFC).

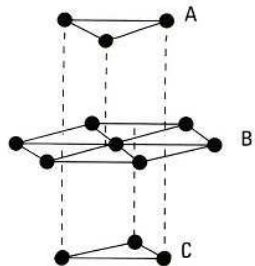
Exemples de structures CFC : Al, Ni, Cu, Ag, Au

01/10/2021

16

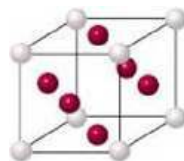
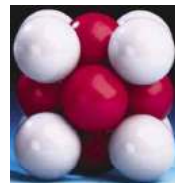
# I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

## iii. Coordinence : 12



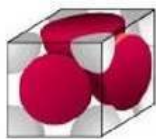
## iv. Maille :

La maille est un cube. Les atomes occupent les sommets et les centres des faces du cube



## v. Nombre d'atomes par maille :

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



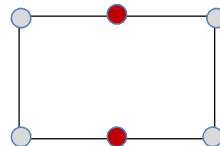
## vii. Coordonnées réduites:

(0,0,0), (1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2) et (0,1/2,1/2)

## vi. Condition de tangence:

selon la diagonale d'une face, soit  $4r = a \sqrt{2}$

► Trace des atomes sur le 1<sup>er</sup> plan de la famille (110):



01/10/2021

15

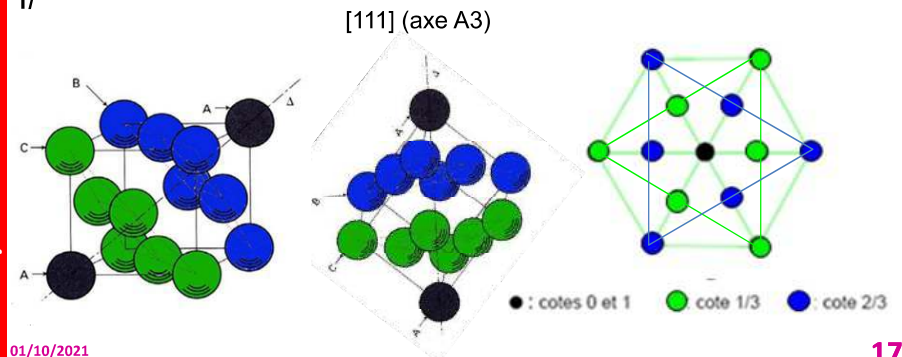
# I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

## Application 1 :

1/ Représenter une projection cotée d'une maille CFC selon la direction [111].  
2/ Représenter les traces sur le plan (bc) d'une maille CFC, de la famille de plans réticulaires (0 23) et exprimer, **par une méthode géométrique**, la distance entre deux plans successifs pour cette famille en fonction du paramètre  $a$  de la maille

## Solution :

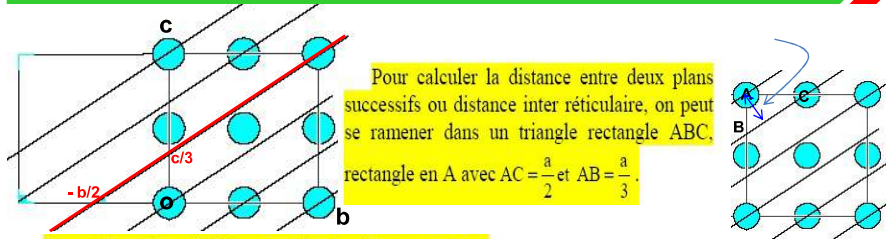
1/



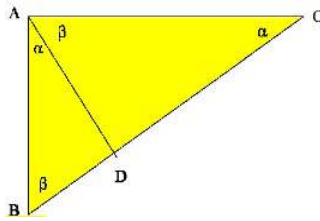
01/10/2021

17

# I. Assemblage compacts et pseudo-compacts



Le triangle ABC contient deux autres triangles, ABD et ACD tous les deux rectangles en D. Ces deux triangles sont semblables (angles égaux mais côtés de longueurs différentes). AD est la distance inter réticulaire



$$BC^2 = AB^2 + AC^2$$

$$\cos \alpha = \frac{AD}{AB} \text{ donc, } AD = \frac{a}{3} \cos \alpha$$

$$\text{et } \cos \alpha = \frac{AC}{BC} = \frac{\frac{a}{2}}{\sqrt{AB^2 + AC^2}} = \frac{\frac{a}{2}}{\sqrt{\frac{a^2}{9} + \frac{a^2}{4}}}$$

$$\text{donc } AD = \frac{a}{6\sqrt{\frac{1}{9} + \frac{1}{4}}} = \frac{a}{\sqrt{13}} = 0,984\text{\AA}$$

18

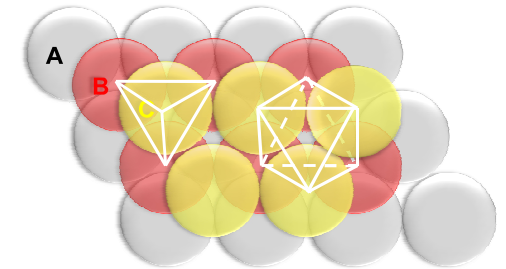
01/10/2021

# I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

## iv. Sites cristallographiques (ou interstitiels)

Les empilements compacts laissent cependant des interstices qui à leur tour peuvent être occupés par d'autres sphères plus petites. Ces interstices, appelés encore **sites**, sont localisés dans l'espace intermédiaire entre deux strates consécutives. On distingue deux types de **sites cristallographiques**:

- sites octaédriques
- sites tétraédriques



Empilement ABC...

Un site octaédrique est une cavité formée par **six atomes voisins (trois d'une strate et trois de la suivante) formant un octaèdre.**

Dans un empilement compact, le nombre des sites octaédriques est égal au nombre d'atomes

Un site tétraédrique est une cavité formée par **trois atomes d'une strate et un atome de la suivante.**

Dans un empilement compact, le nombre des sites tétraédriques est le double du nombre d'atomes

01/10/2021

20

# I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

## Application 2 :

Montrer que la distance qui sépare deux plans compacts successifs d'un empilement compact d'atomes de rayon R (HC ou bien CFC) est:

$$d = \sqrt{\frac{8}{3}} R = 1,63 R$$

## Solution :

► Pour un empilement ABC ABC...

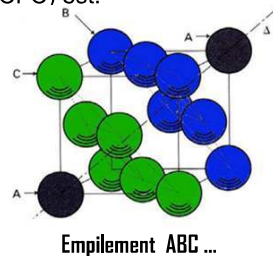
$$d = \frac{a\sqrt{3}}{3} \quad \text{Or} \quad 4R = a\sqrt{2}$$

$$\text{Il vient que} \quad d = \frac{4R}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\sqrt{3}}{3} = \sqrt{\frac{8}{3}} R = 1,63 R$$

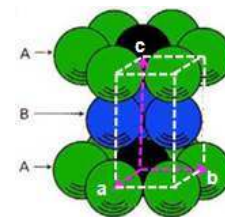
► Pour un empilement AB AB...

$$d = \frac{c}{2} \quad \text{Or} \quad \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} \text{ et } a = 2R$$

$$\text{Il vient que} \quad d = \frac{a}{2} \sqrt{\frac{8}{3}} = \frac{2R}{2} \sqrt{\frac{8}{3}} = \sqrt{\frac{8}{3}} R = 1,63 R$$



Empilement ABC ...



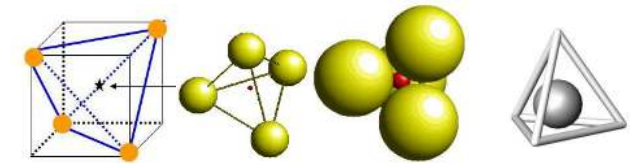
Empilement AB AB...

19

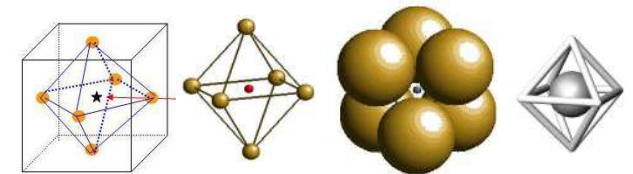
01/10/2021

# I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

Site tétraédrique



Site octaédrique



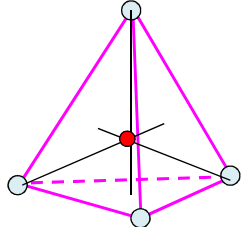
21

01/10/2021

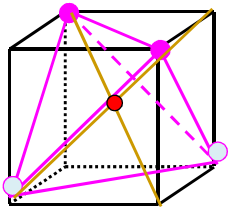
# I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

## α. Sites tétraédriques:

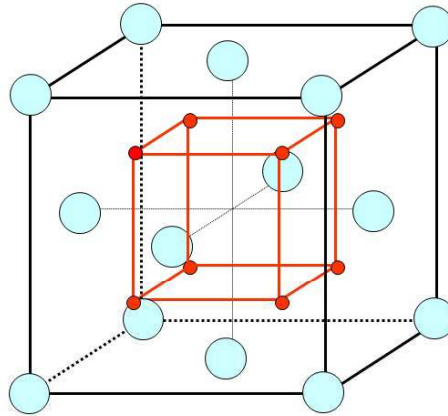
### ➤ Position et nombre:



Site tétraédrique ● =  
centre d'un tétraèdre  
(situé à égale distance de 4 atomes)



● = centre d'un petit cube d'arête a/2  
01/10/2021



Position: Les centres des 8 petits cubes d'arête a/2

Nombre: 8 sites tétraédriques

➡ Il y a autant de positions que de sites

22

# I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

## ➤ Dimension

Soient:

R: rayon de l'atome

$R_T$ : Rayon du site tétraédrique (ou bien rayon maximum d'un atome étranger sphérique qui peut se loger sans déformation du réseau au sein d'un site tétraédrique)

D: diagonale du cube d'arête a

d: diagonale du petit cube d'arête a/2

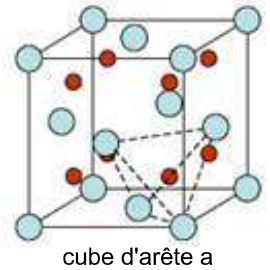
$$R + R_T = \frac{d}{2} \quad \text{or} \quad d = \frac{D}{2} \quad \text{donc} \quad R + R_T = \frac{D}{4}$$

$$\text{comme } D = a\sqrt{3} \quad \text{il vient que } R + R_T = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

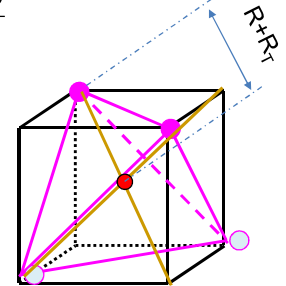
$$\text{D'autre part } 4R = a\sqrt{2} \quad (\text{condition de tangence})$$

$$\text{donc } R + R_T = \left(\frac{4R}{\sqrt{2}}\right) \frac{\sqrt{3}}{4} = R\sqrt{\frac{3}{2}}$$

$$R_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)R \quad R_T = 0,225 R$$



cube d'arête a

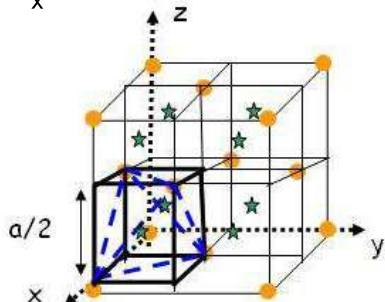
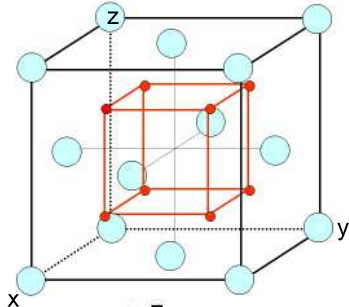


Petit cube d'arête a/2

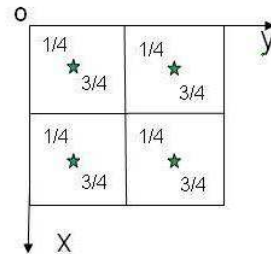
24

# I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

## ➤ coordonnées réduites:



01/10/2021



Projection cotée des positions des sites  
tétraédriques d'une maille CFC sur le  
plan (x,y)

|                                           |                                           |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ | $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ |
| $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ | $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ |
| $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ | $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ |
| $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ | $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ |

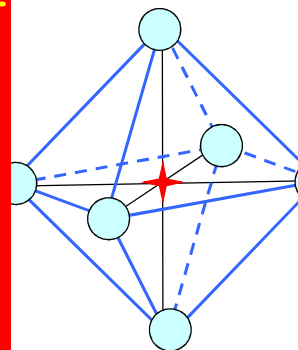
Coordonnées réduites des sites  
tétraédriques d'une maille CFC

23

# I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

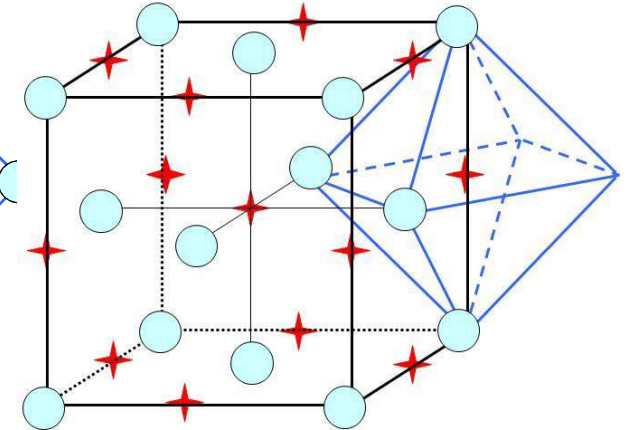
## β. Sites octaédriques:

### ➤ Position et nombre:



Site octaédrique ★ =  
centre d'un octaèdre

(situé à égale distance de  
6 atomes)



Position: 1 au centre du cube + 1 au milieu de chaque arête

Nombre:  $1 \times 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$  sites octaédriques/maille CFC.

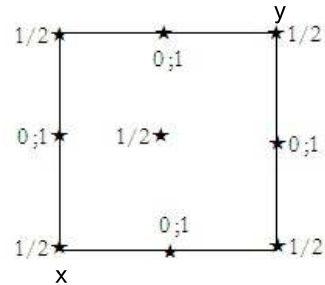
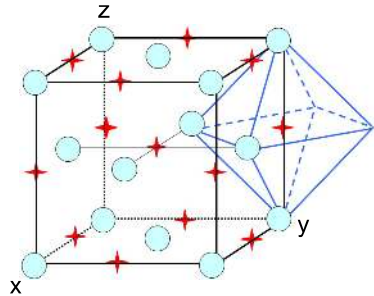
NB: Dans une structure compacte, il y a autant de sites octaédriques que d'atomes.

01/10/2021

25

## I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

## ➤ coordonnées réduites:



Projection cotée des positions des sites octaédriques d'une maille CFC sur le plan (x,y)

1 au centre de la maille:  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 

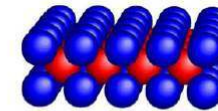
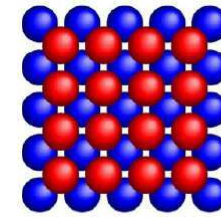
3 aux milieux des arêtes de la maille:  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$   
 $(0, \frac{1}{2}, 0)$   
 $(0, 0, \frac{1}{2})$

01/10/2021

26

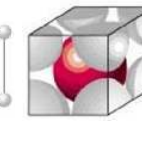
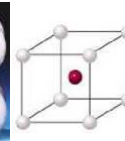
## I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

## 3. Empilements pseudo-compacts: Réseau cubique centré (CC)



Empilement pseudo-compact

## i. Représentation en perspective de la maille:

ii. Type de réseau : centré (I) donc  $m = 2$ 

iii. Nature du groupement formulaire

Un atome métallique

Motif: Un atome en  $(0,0,0)$ 

vi. Coordination : 8

vii. Condition de tangence:

selon la diagonale du cube, soit

$$4r = a\sqrt{3}$$

iv. Nombre d'atomes par maille :

$$n = (8 \times 1/8) + (1 \times 1) = 2 = m = Z$$

v. Coordonnées réduites:

 $(0,0,0)$  et  $(1/2, 1/2, 1/2)$ 

01/10/2021

28

## I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

## ➤ Dimension

Soient:  $R$  : rayon de l'atome

$R_o$  rayon du site octaédrique (ou bien rayon maximum d'un atome étranger sphérique qui peut se loger sans déformation du réseau au sein d'un site octaédrique)

$$2R + 2R_o = a$$

D'autre part  $4R = a\sqrt{2}$  (condition de tangence)

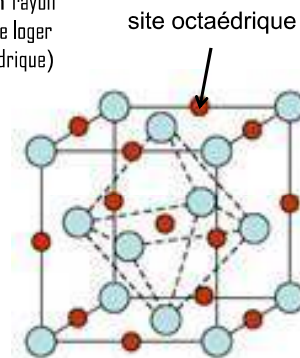
$$\text{donc } 2R + 2R_o = \frac{4R}{\sqrt{2}} \Rightarrow R + R_o = \sqrt{2}R$$

$$R_o = (\sqrt{2} - 1)R$$

$$R_o = 0,414 R$$

01/10/2021

27



## I. Assemblage compacts et pseudo-compacts

## vi. Compacité:

$$V_{\text{matière}} = 2 \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{8}{3} \pi r^3$$

$$V_{\text{maille}} = a^3$$

$$\text{comme } 4r = a\sqrt{3} \text{ soit } a = \frac{4r}{\sqrt{3}}, \text{ donc } V_{\text{maille}} = \frac{64}{3\sqrt{3}} r^3$$

Il vient que:  $\zeta = \pi \frac{\sqrt{3}}{8} = 0,68$  soit 68 % de l'espace occupé par la matière, 32 % de l'espace étant vide.

La compacité est bien inférieure à celle calculée dans les cas précédents (HC et CFC).

Exemples de structures CC : Ba, Fe, Cr, V, Mo, W

01/10/2021

29

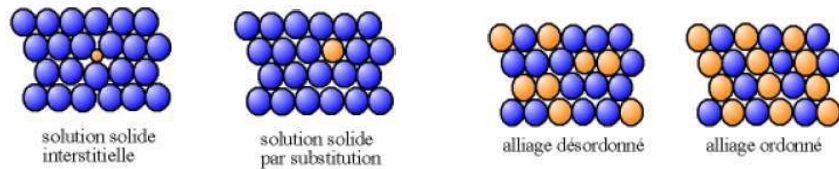
## II. Alliages de substitution et d'insertion: cas d'une maille cfc

## 1. Définition d'un alliage

Un alliage est une combinaison d'un métal avec un ou plusieurs autres éléments, métalliques ou non, appelés hétéroéléments ou éléments d'alliage. Il peut être plus ou moins ordonné.

Un alliage est parfois appelé solution solide.

On distingue en pratique deux types d'alliages: les alliages d'insertion et de substitution.



01/10/2021

30

## Exemples d'alliages courants et leurs utilisations.

| Nom de l'alliage | Élément principal | Éléments ajoutés                                        | Type d'alliage | Propriétés et utilisations                                                                                 |
|------------------|-------------------|---------------------------------------------------------|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Acier            | Fer               | Carbone < 2 %                                           | Insertion      | Plus dur que le fer. Très répandu, par exemple en construction ou dans l'industrie automobile.             |
| Acier inoxydable | Fer               | Carbone 2 %, chrome et nickel                           | mixte          | Plus résistant à la corrosion que l'acier simple.                                                          |
| Bronze           | Cuivre >60 %      | Étain                                                   | substitution   | Plus résistant que le cuivre à l'usure. Utilisé pour la décoration, la lutherie, la sculpture.             |
| Laiton           | Cuivre >60 %      | Zinc                                                    | substitution   | Plus dur et plus facile à usiner que le cuivre. Utilisé en horlogerie, serrurerie, robinetterie, lutherie. |
| Or rose          | Or                | Cuivre 20 %, Argent 5 %                                 | substitution   | Utilisé en joaillerie.                                                                                     |
| Or blanc         | Or                | France: Argent 80 %<br>Le reste de l'Europe: Argent 50% | substitution   | Utilisé en joaillerie, où il est recouvert d'une couche de rhodium pour le rendre plus brillant.           |
| Or citron        | Or                | Argent 5,5%                                             | substitution   | Utilisé en joaillerie.                                                                                     |
| Or rouge         | Or                | Cuivre 5,5%                                             | substitution   | Utilisé en joaillerie.                                                                                     |
| Or jaune         | Or                | Argent 1%<br>Cuivre 1%                                  | Substitution   | Utilisé en joaillerie.                                                                                     |

01/10/2021

31

## II. Alliages de substitution et d'insertion: cas d'une maille cfc

## Propriétés des alliages:

Les propriétés des alliages ne sont pas intermédiaires entre celles de leurs différents constituants. Par exemple, le point de fusion d'un alliage est toujours inférieur à celui des métaux purs qui le constituent. En revanche, les alliages sont souvent plus durs, moins malléables et moins ductiles que les matériaux de base. De même, ils sont en général nettement moins bons conducteurs de l'électricité que leurs constituants. Mais certains alliages (Invar\*, constantan\*\*) offrent des exceptions à ces constatations générales. L'intérêt principal des alliages est qu'ils présentent des propriétés physiques (masse volumique, conductivité thermique, conductibilité électrique, propriétés magnétiques, couleur), mécaniques (résistance à la traction, à la dureté, ...) ou chimiques (résistance à la corrosion) différentes de celles des métaux purs. Leurs propriétés usuelles dépendent de nombreux facteurs: composition nominale et équilibre entre les différentes phases solides, structure micrographique, mécanismes de durcissement employés lors de la fabrication.

<http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/alliage/20035>

\*L'**Invar** est un alliage de fer (64 %) et de nickel (36 %) dont la propriété principale est d'avoir un coefficient de dilatation très faible.

\*\* Le **constantan** est un alliage métallique constitué de cuivre et de nickel. Sa masse volumique est de 8,91 g cm<sup>-3</sup>. Sa résistivité est quasiment indépendante de la température.

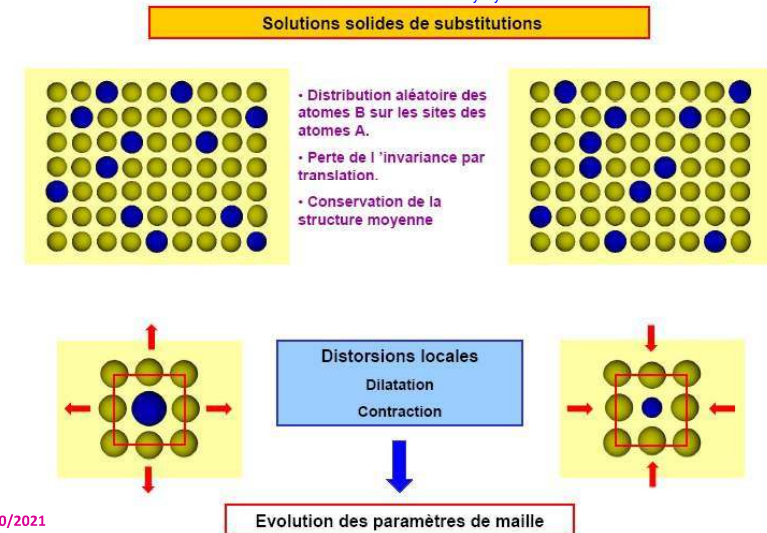
01/10/2021

32

## II. Alliages de substitution et d'insertion: cas d'une maille cfc

2. Alliage de substitution (Formule générale:  $A_{1-y}B_y$  où A est le solvant et B est le soluté ou  $A_xB_y$  avec  $x+y=1$ )

On obtient ce type d'alliage lorsque les atomes d'un métal A sont remplacés par des atomes d'un autre métal B selon le schéma:  $A + y B \rightarrow A_{1-y}B_y + y A$



01/10/2021

33

## II. Alliages de substitution et d'insertion: cas d'une maille cfc

## Limite de solubilité:

Deux (ou plusieurs) éléments ne sont pas nécessairement « solubles » entre eux en toutes proportions. Plusieurs facteurs contribuent à définir les domaines de stabilité des solutions solides, ce sont:

- les réseaux cristallins des éléments,
- la taille relative des éléments,
- l'électronégativité des éléments

Ainsi, une solution solide en toute proportion n'est possible que si les éléments ont:

- le même réseau cristallin
- des tailles voisines,
- des électronégativités peu différentes

## Exemple:

\* Système or-argent (Au-Ag):

|    | Réseau | R(nm) | Electronégativité |
|----|--------|-------|-------------------|
| Au | cfc    | 0,147 | 1,9               |
| Ag | cfc    | 0,144 | 2,4               |

L'or et l'argent forment des solutions solides en toutes proportions car ils répondent aux critères précédentes.

01/10/2021

34

## II. Alliages de substitution et d'insertion: cas d'une maille cfc

## Application 4:

Le cuivre forme avec le nickel un alliage de substitution de formule  $\text{Ni}_{(1-y)}\text{Cu}_y$  contenant 5% en masse de cuivre. Etablir l'expression puis calculer y.

On donne:  $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g mol}^{-1}$   $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g mol}^{-1}$

## Solution :

La fraction massique en cuivre:

$$w_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{Cu}} + m_{\text{Ni}}} = \frac{n_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}}}{n_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}} + n_{\text{Ni}} M_{\text{Ni}}} = \frac{y M_{\text{Cu}}}{y M_{\text{Cu}} + (1-y) M_{\text{Ni}}}$$

Une mole de  $\text{Ni}_{(1-y)}\text{Cu}_y$  contient y moles de Cu et (1-y) moles de Ni:

$$w_{\text{Cu}} = \frac{y M_{\text{Cu}}}{y M_{\text{Cu}} + (1-y) M_{\text{Ni}}}$$

$$y = \frac{1}{1 + \frac{M_{\text{Cu}}}{M_{\text{Ni}}} \left( \frac{1}{w_{\text{Cu}}} - 1 \right)}$$

AN:  $w_{\text{Cu}} = 0,05$

$$y = 0,047 \Rightarrow \boxed{\text{Ni}_{0,953}\text{Cu}_{0,047}}$$

01/10/2021

36

## II. Alliages de substitution et d'insertion: cas d'une maille cfc

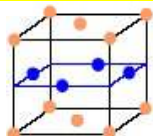
\* Système fer-nickel (Fe-Ni):

|                    | Réseau | R(nm) | Electronégativité |
|--------------------|--------|-------|-------------------|
| Ni                 | cfc    | 0,124 | 1,8               |
| $\text{Fe}_\gamma$ | cfc    | 0,126 | 1,8               |
| $\text{Fe}_\alpha$ | cc     | 0,124 | 1,8               |

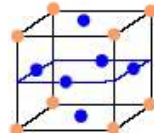
Le nickel forme une solution solide en toute proportion avec le fer  $\gamma$  mais pas avec le fer  $\alpha$ .

## Application 3 :

Déterminer la formule de chacun des alliages suivants:



● Au  
● Cu



Conséquence:  
déformation du  
réseau cristallin

## Solution :

01/10/2021

35

## II. Alliages de substitution et d'insertion: cas d'une maille cfc

## Application 5:

L'argent cristallise dans un réseau cfc de paramètre  $a = 410 \text{ pm}$ . L'or, de rayon  $R_{\text{Au}} = 140 \text{ pm}$ , donne une solution solide de substitution avec l'argent. Sachant que le paramètre de la maille reste constant, établir l'expression puis calculer la valeur du taux de substitution x d'une solution solide de substitution  $\text{Ag}_{(1-x)}\text{Au}_x$  ayant une masse volumique supérieure de 10% la masse volumique d'argent

Données:

$M(\text{Au}) = 197 \text{ g mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g mol}^{-1}$  ;  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

## Solution :

$$\rho(\text{Ag}_{(1-x)}\text{Au}_x) = 1,1 \rho(\text{Ag})$$

 $\Leftrightarrow$ 

$$\frac{4 M((\text{Ag}_{(1-x)}\text{Au}_x))}{N_A V_{\text{maille}}} = 1,1 \times \frac{4 M(\text{Ag})}{N_A V_{\text{maille}}}$$

 $\Leftrightarrow$ 

$$(1-x) M(\text{Ag}) + x M(\text{Au}) = 1,1 M(\text{Ag})$$

 $\Leftrightarrow$ 

$$x (M(\text{Au}) - M(\text{Ag})) = 0,1 M(\text{Ag})$$

 $\Leftrightarrow$ 

$$x = \frac{0,1 M(\text{Ag})}{M(\text{Au}) - M(\text{Ag})}$$

AN:.....

01/10/2021

37

## II. Alliages de substitution et d'insertion: cas d'une maille cfc

## 3. Alliage d'insertion (ou solution solide d'insertion): cas d'un réseau cfc

Une solution solide d'insertion est formée lorsque des atomes de soluté B (non métal) suffisamment petits arrivent à se placer dans les sites interstitiels de la structure de du solvant A (métal). En pratique, le rayon des atomes de soluté ne dépasse pas 60% du rayon des atomes de solvant.

**Exemple:**

L'hydrogène s'insère facilement dans les sites octaédriques formés par les atomes de palladium (Pd) : Pd ( $R=1,37 \text{ \AA}$ , réseau cubique à faces centrées  $a=3,88 \text{ \AA}$ ) et H ( $R=0,37 \text{ \AA}$ )

Dans un empilement **cfc** de N atomes on trouve N sites octaédriques : la formule limite est donc PdH.

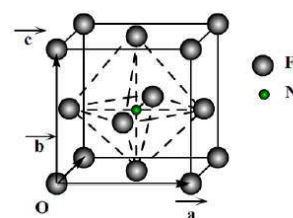
01/10/2021

38

## II. Alliages de substitution et d'insertion: cas d'une maille cfc

**Solution :**

1.



2. N occupe le site octaédrique, sa coordination est 6. Le polyèdre de coordination est un octaèdre (voir figure).

$$3. \quad n_{\text{atom}}(\text{Fe}) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$n_{\text{atom}}(\text{N}) = 1$$

La formule :  $\text{Fe}_4\text{N}_{(sd)}$

01/10/2021

4. Il s'agit d'un alliage d'insertion.

**Justification :**

\* Fe est un métal et N est un non métal.  
\* Les rayons de N (75 pm) et Fe  $\gamma$  (126 pm) sont très différents.  
 $R(\text{N})/R(\text{Fe})=0,595$ : Le rayon des atomes de soluté ne dépasse pas 60% du rayon des atomes de solvant  $\Rightarrow$  Alliage d'insertion **avec une déformation** de la maille.

$$5. \quad \rho = \frac{n_{\text{atom}}(\text{Fe}) \times M_{\text{Fe}} + n_{\text{atom}}(\text{N}) \times M_{\text{N}}}{N_A \times a^3}$$

**Application numérique :**

$$\rho = \frac{4 \times 55,85 + 1 \times 14,01}{6,02 \times 10^{23} \times (378,9 \times 10^{-10})^3} = 7,25 \text{ g.cm}^{-3}$$

40

## II. Alliages de substitution et d'insertion: cas d'une maille cfc

**Application 6 (Concours MP-221):****Alliage Fe-N**

Le fer  $\gamma$  forme avec l'azote un alliage (E) de formule  $\text{Fe}_x\text{N}_y$  qui cristallise dans une structure de symétrie cubique. Les traces des atomes dans les premiers plans après ceux passant par l'origine des différentes familles de plans réticulaires sont données ci-après.

1. Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu.
2. Donner la coordinence de N par rapport à Fe et représenter sur la figure de question précédente le polyèdre de coordination.
3. Déterminer la formule du composé (E).
4. De quel type d'alliage s'agit-il ? Justifier et commenter la réponse.
5. Donner l'expression puis calculer la masse volumique du composé (E), sachant que le paramètre de la maille est égal à 378,9 pm.

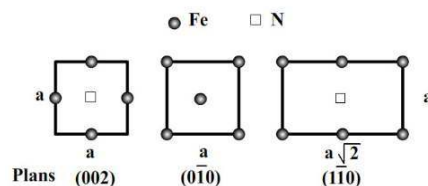
**Données :**

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Masses molaires atomiques ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) :

N = 14,01 ; Fe = 55,85.

Le rayon atomique (pm) : N = 75



01/10/2021

39

## II. Alliages de substitution et d'insertion: cas d'une maille cfc

**Composés interstitiels limites : cas d'un réseau cfc**

Dans un réseau cfc on a 4 sites octaédriques et 8 sites tétraédriques par maille.

On obtient des solutions solides d'insertion (ou solution solide interstitiels) lorsque ces sites cristallographiques sont occupées par des atomes de petite taille, en général non métallique (H, B, C, N). **NB: les gros atomes imposent la géométrie et les petits s'insèrent dans les sites interstitiels.**

En pratique, le rayon du non métal ne dépasse pas 60% de celui du métal.

La structure initiale (du métal) n'est pas modifiée en général, on assiste à une expansion du réseau. Si non il y a un réarrangement

**Composés interstitiels limites**

M : symbole du métal adoptant la structure CFC

X : symbole des atomes pouvant être logés dans les sites tétraédriques

Y : symbole des atomes pouvant être logés dans les sites octaédriques

**Sites occupés**

Aucun site

Tous les sites tétraédriques

Tous les sites octaédriques

Tous les sites tétraédriques et les sites octaédriques

**Formule du composé limite (groupement formulaire)**

M

$\text{MX}_2$

MY

$\text{MX}_2\text{Y}$

01/10/2021

41