

Propriétés des défauts

I) Solutions solides.

I-1) Solution solide d'insertion

I-2) Solution solide de substitution.

II) Défauts dans les cristaux

II-1) Défauts ponctuels.

II-1-1) L'Enthalpie de formation et de migration

II-1-2) Concentrations des défauts ponctuels.

II-1-3) Etude expérimentale des défauts ponctuels.

II-2) Défauts linéaires ou dislocations.

II-2-1) Les différents types de dislocations et leurs formations

- dislocation vis
- dislocation coin
- dislocation mixte.

II-2-2) Mouvements de dislocations.

- glissement
- Montée
- multiplication par le mécanisme de Frank-Read.

II-2-3) Densité de dislocations.

II-3) Défauts bidimensionnels (surfaciques)

II-3-1) Joints de grains.

II-3-2) Fautes d'empilement et modes.

II-4) Défauts volumiques.

III) Diffusion dans les matériaux

III-1) Mécanismes de diffusion.

III-2) Les équations caractérisent la diffusion.

Références bibliographiques :

- Chimie des solides, J. F. Marucco
- Introduction à la science des Matériaux, Jean. P. Mercier.
- Matériaux Métalliques.

I) Solutions solides

Pour définir la notion d'une solution solide, il faut tout d'abord savoir ce que signifie un métal pur. Théoriquement le métal pur est composé d'un seul ^{type d'}élément (un seul type d'atome A) pur, mais expérimentalement il est impossible d'obtenir ça.

Exemple : le taux de pureté possible pour = Au = 99,999%
Ni = 99,9%

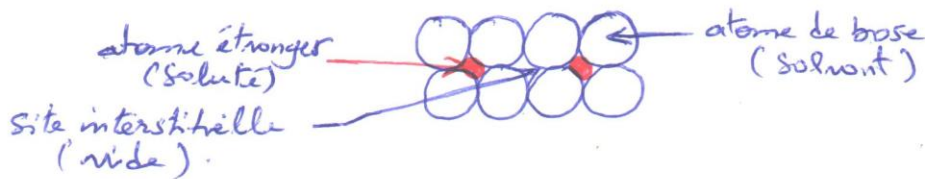
D'après ces exemples, on peut noter la présence d'autre type d'atome dans chaque élément. Ceci s'appelle atomes étrangers (soluté).

Bonc, une solution solide est un mélange homogène de deux éléments différents, un élément de base A appelé solvant, et un élément étranger B appelé soluté.

Selon les positions occupées par les atomes étrangers, on peut distinguer deux types de solution solide :

- * Solution solide d'insertion (Interstitielle).
- * Solution solide de substitution.

I-1) Solution solide d'insertion : C'est une solution solide où les atomes étrangers occupent des positions interstitielles (espace vide) dans le cristal.



* Conditions de formation de solution solide interstitielle :
pour avoir ce type de solution solide, il est nécessaire de connaître les conditions de Hume-Rothery. le rapport entre les deux rayons $\frac{R_A}{R_B} = \frac{\text{soluté}}{\text{solvant}}$ soit compris dans l'intervalle [0,41, 0,49].

* Description géométrique des différents interstices :

les atomes de soluté peuvent occuper deux types d'interstices : Octaédrique [O] et tétraédrique [T]. L'atome soluté choisit l'interstice le plus volumineux.

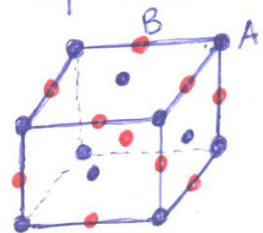
Pour cela, on peut faire une description géométrique pour des structures :

- structure CFC

* l'interstice [O] : (comme la structure de NaCl)
 $\text{Na}^+ \equiv \text{A}$ et $\text{Cl}^- \equiv \text{B}$

- Il existe 4 atomes de type A : $(8 \times \frac{1}{8}) + (6 \times \frac{1}{2}) = 4$

- Il existe 4 atomes de type B : $(12 \times \frac{1}{4}) + 1 = 4$

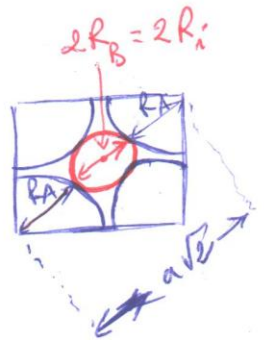
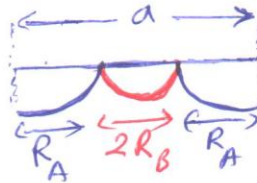


- Les positions atomique dans cette structure est comme suivant :

pour le A	Pour le B
$(0, 0, 0)$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$(\frac{1}{2}, 0, 0)$
$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	$(0, \frac{1}{2}, 0)$
$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(0, 0, \frac{1}{2})$

le rayon de l'interstice $(R_i = R_j)$ est calculé comme suit :

$$\begin{cases} 4R_A = a\sqrt{2} \rightarrow R_A = \frac{a\sqrt{2}}{4} \quad \text{--- (1)} \\ 2R_A + 2R_B = a \rightarrow R_B = \frac{a - 2R_A}{2} \quad \text{--- (2)} \end{cases}$$

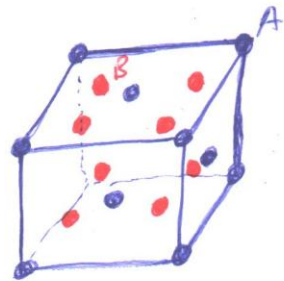


on remplace (1) dans (2) $\Rightarrow R_B = 0,41 R_A$

$$\Rightarrow \left| \frac{R_B}{R_A} = 0,41 \right| \Rightarrow R_B = 0,41 R_A$$

- L'interstice [T] :

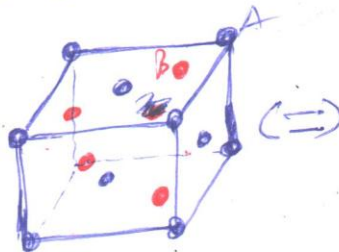
- Il existe 4 atomes de type A : $(8 \times \frac{1}{8}) + (6 \times \frac{1}{2}) = 4$
- Il existe 8 atomes de type B : $8 \times 1 = 8$



Cette structure semble à la structure du diamant, la seule différence c'est que il y a 4 atomes de type B
Ex : structure de diamant (C) pour ZnS. (Zn ≡ A et S ≡ B)

- les positions atomiques pour cette structure est comme suivant :

pour A	Pour B
$(0, 0, 0)$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$
$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	$(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$
$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$



le rayon d'interstice $(R_i = R_j)$ est calculé comme suit :

$$\begin{cases} 2R_A + 2R_B = \frac{a\sqrt{3}}{2} \Rightarrow R_B = \frac{a\sqrt{3} - 2R_A}{2} \quad \text{--- (1)} \\ 4R_A = a\sqrt{2} \Rightarrow R_A = \frac{a\sqrt{2}}{4} \quad \text{--- (2)} \end{cases}$$

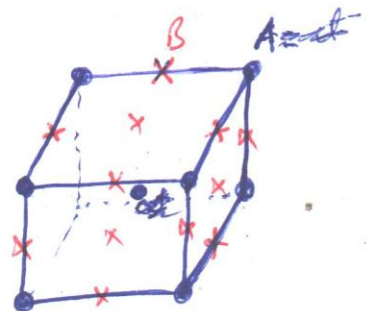
on remplace (2) dans (1) $\Rightarrow R_B = 0,22 R_A$

- structure CC (cubique centré) : Ex : structure Fe

- L'interstice [O] :

- Il existe 2 atomes de A : $(8 \times \frac{1}{8}) + 1 = 2$
- " " " " " B : $(12 \times \frac{1}{4}) + (6 \times \frac{1}{2}) = 6$

Les positions atomiques pour cette structure est comme suivant :



Pour A
 $(0,0,0)$
 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Pour B
 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, 0)$
 $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, 0)$
 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, 0, \frac{1}{2})$

le rayon d'interstices $R_B = R_i$ est calculé comme suit :

$$\begin{cases} 4R_A = a\sqrt{3} \Rightarrow R_A = \frac{a\sqrt{3}}{4} \text{ --- (1)} \\ 2R_A + 2R_B = a\sqrt{2} \Rightarrow R_B = \left(a\sqrt{2} - \frac{a\sqrt{3}}{2}\right)/2 \text{ --- (2)} \end{cases}$$

②/① $\Rightarrow \left[\frac{R_B}{R_A} = 0,63 \right]$

ou :

$$\begin{cases} 4R_A = a\sqrt{3} \\ 2R_A + 2R_B = a \end{cases} \Rightarrow \left[\frac{R_B}{R_A} = 0,154 \right]$$

- L'interstice [T] :

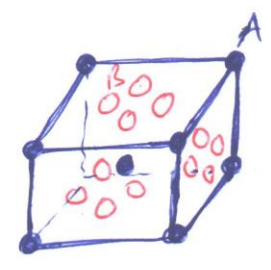
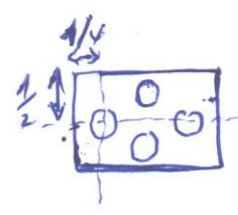
Il y a 2 atomes de A = $(8 \times \frac{1}{8}) + 1 = 2$

Il y a 12 atomes de B = $(4 \times 6 \times \frac{1}{2}) = 12$

positions atomiques :

Pour A
 $(0,0,0)$
 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

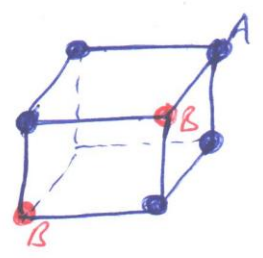
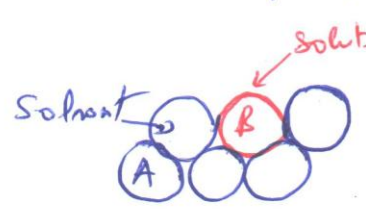
Pour B
 $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$
 \vdots



$\frac{R_B}{R_A} = 0,29.$

I-2) Solution solide de substitution :

Dans ce deuxième type de solution solide, les atomes de soluté B (atomes étrangers) occupent des sites normalement occupés par des atomes de A dans le métal.



* Conditions de formation de solution solide :

la solubilité des atomes en substitution peut être plus ou moins par les lois empiriques, connues sous le nom de Règles de Hume-Rothery :

① Dimensions relatives des atomes : (règle de 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 le 15%.

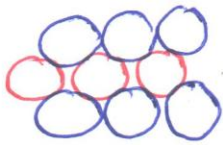
- ② Affinité chimique: Des métaux électroniquement semblables peuvent former des solutions étendues en raison de la similitude de leur liaisons.
- la solubilité est faible lorsque l'un des constituants est un vrai métal et l'autre élément non métal (ou un métal qui se caractérise par des propriétés non métalliques (Ex: Si, As, Ge)).
- ③ Différence des électrovalences: si les deux éléments A et B ont la même valence, ils sont se dissoudre facilement.
- ④ Type de structure cristalline: l'analogie des systèmes cristallins est un facteur favorable à l'étendue des solutions solides.

* Solutions solides ordonnées et désordonnées

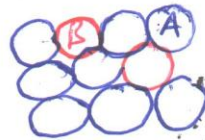
Deux types de solutions solides de substitution peuvent être distinguées:

- Solution solide ordonnée: les sites des atomes A (solvant) occupés par des atomes de B de façon régulière.

- Solution solide désordonnée: les sites des atomes A occupés par des atomes de B de façon au hasard.



Solution solide ordonnée



Solution solide désordonnée

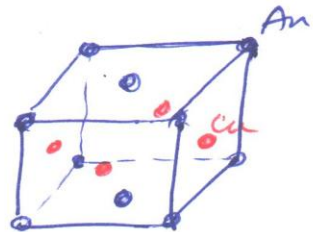
* Quelques structures de solutions solides ordonnées

* Structure ordonnée de type L_{10} ($AgCu$)

rapport d'atomes: 1/1

$$n_{\text{Ag}}^{\text{base}} = (8 \times \frac{1}{8}) + (2 \times \frac{1}{2}) = 2$$

$$n_{\text{Cu}}^{\text{base}} = (4 \times \frac{1}{2}) = 2$$

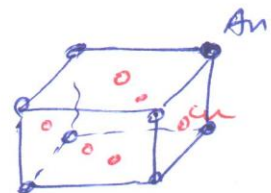


* Structure de type L_{12} ($AgCu_3$)

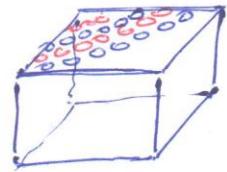
rapport d'atomes: 1/3

$$n_{\text{Ag}}^{\text{base}} = (8 \times \frac{1}{8}) = 1$$

$$n_{\text{Cu}}^{\text{base}} = (6 \times \frac{1}{2}) = 3$$



* Structure de type L_{21} (Cu Pt) :
 Rapport d'atome 1/1



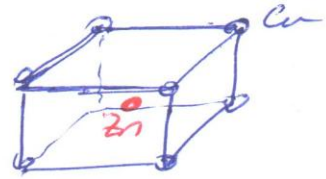
* Structure de type L_{20} (CsCl) ou (Cu Zn).

Rapport d'atome 1/1.

$$n_{Cu}^{site} = (8 \times \frac{1}{8}) = 1$$

$$n_{Zn}^{site} = 1$$

Cette structure est similaire à la structure du cuivre jaune (Bronze).

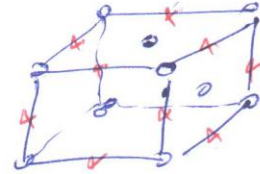


* Structure de type L_{21} (Fe_3Al) = (à éliminer).

Rapport: 1/3

$$n_{Al}^{site} = (8 \times \frac{1}{8}) + (6 \times \frac{1}{2}) = 4$$

$$n_{Fe}^{site} = (12 \times \frac{1}{4}) + 8 + 1 = 12$$



* Facteur d'ordre dans les solutions solides

Le titre de l'ordre est généralement exprimé par un facteur (s) appelé le facteur d'ordre. Le facteur s prend les valeurs suivantes :

- $s = 1$: la solution solide est en ordre total.
- $s = 0$: la solution solide est en désordre total.
- $s \in]0, 1[$: la solution est en désordre partiel.

Exemple on peut déterminer le facteur d'ordre en utilisant l'expression

$$s = \frac{P_A^\alpha - n_A}{1 - n_A}$$

où : P_A^α : c'est la probabilité que l'atome A occupe la sous structure α

n_A : la concentration de l'élément A.

si tous les atomes A occupent les sites du réseau secondaire $\alpha \Rightarrow P_A^\alpha = 1$
 et $P_B^\beta = 1$

$$* P_A^\alpha + P_A^\beta = 1$$

Exemple : soit la solution A_3B . Calculer $P_A^\alpha, P_B^\alpha, P_A^\beta, P_B^\beta$ pour chaque valeur de s suivantes : $s = 0, s = 0,25, s = 0,5, s = 0,75, s = 1$

Solution : pour $s = 0$

$$n_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{3}{4} \quad \text{et} \quad n_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{1}{4}$$

$$s = \frac{P_A^\alpha - n_A}{1 - n_A} \Rightarrow 0 = \frac{P_A^\alpha - (3/4)}{1 - (3/4)} \Rightarrow P_A^\alpha = n_A = 3/4$$