

DS N°11 du 21 juin 2019

CRISTALLOGRAPHIE

Voici un extrait d'un article publié en 1997 dans une revue économique destinée au grand public :

“Quel est le point commun entre la coque d'un sous-marin Russe et la monture des lunettes du premier ministre de la France(*) ? Eh bien, toutes deux sont en titane. Une boutade qui résume la mutation fulgurante d'un métal longtemps réservé aux militaires et qui rencontre un vif succès dans des usages domestiques. Clubs de golf skis, raquettes de tennis, cadres de VTT, montures de lunettes, montres, couverts ou prothèses... Ces nouveaux marchés représentent déjà 12 % de la production mondiale de titane, alors qu'ils étaient inexistantes il y a cinq ans. L'exploitation industrielle du titane n'a débuté qu'en 1951....”

(*) C'était la cohabitation, le Premier Ministre était Lionel Jospin.

Le problème Proposé ci-dessous aborde les structures du métal puis celle d'un alliage utilisé dans l'aéronautique

Le titane, l'élément et l'atome

Le titane a pour numéro atomique $Z = 22$.

1) Ecrire la configuration électronique fondamentale de l'atome de titane.

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$

2) Localiser le titane dans la classification périodique des éléments : numéro de la période (ou ligne) à laquelle il appartient ? Numéro de la colonne ? Dans quel bloc se situe-t-il ?

Période : Le niveau n en cours de remplissage est le niveau 4 : **Période 4**

Colonne : 2 pour $4s$; 2 pour $3d$: **Colonne 4**

Bloc : Le titane est dans le **bloc d**

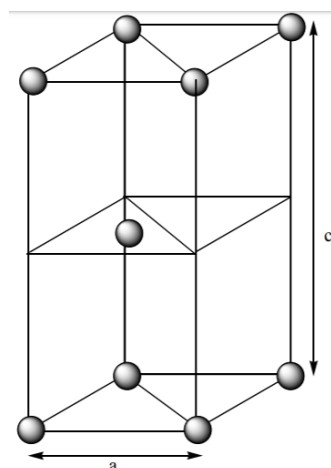
Les structures cristallines du titane

Le titane pur

Le Titane existe sous deux variétés allotropiques, le Ti_α et le Ti_β . Le Ti_α , stable à température et pression ordinaires, cristallise dans le mode d'empilement hexagonal compact. Cet empilement peut être décrit à partir de la maille conventionnelle représentée ci-contre :

4) Qu'appelle-t-on “variété allotropique” ?

C'est une des formes sous laquelle cristallise l'élément en fonction de la pression et de la température.



5) Le titane cristallise selon un empilement compact. Quelle est la coordinnence dans un empilement de ce type ? Expliquer brièvement.

L'empilement est compact ainsi :

Une sphère s'entoure de 6 autres dans le même plan

3 autres en dessous

3 autres au-dessus

D'où $Ti/Ti = [12]$

6) Quel type de liaison assure la cohésion des atomes dans le cristal ? Donner une modélisation qualitative de cette liaison, et quelques propriétés (disons 3) physiques générales des métaux qui en découlent.

Type de liaison : Electrostatique

Modélisation : $\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^+ + e^-$

Les ions titanes sont modélisés par des sphères dures chargées positivement entourées d'un gaz d'électrons qui assurent la cohésion.

Propriétés : Les électrons libres en font un bon conducteur thermique et électriques.

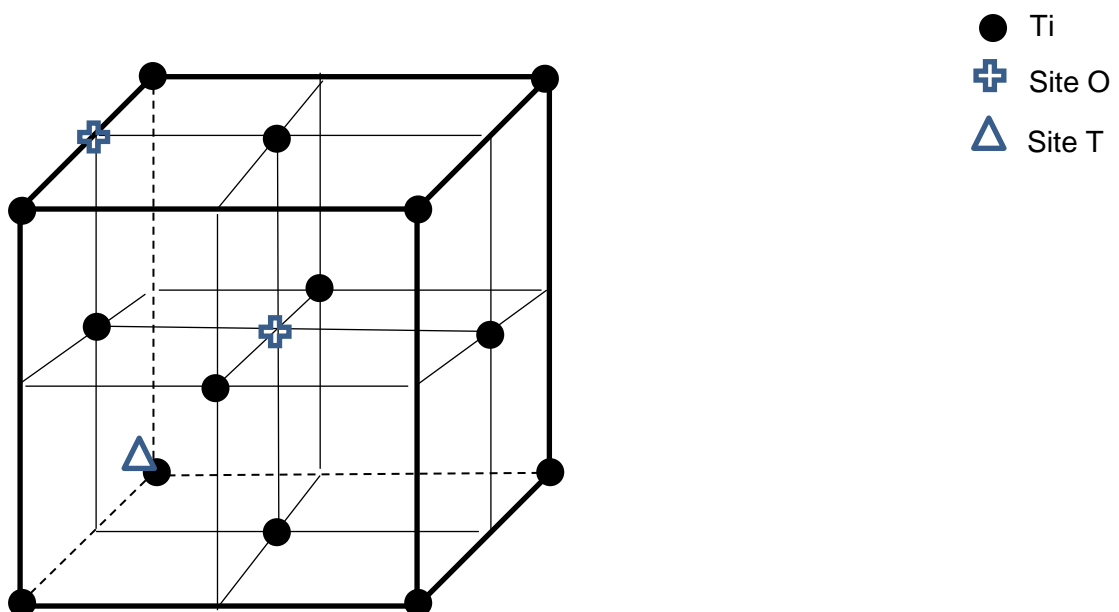
D'un point de vue optique il est opaque mais il est aussi réfléchissant

Il est malléable et ductile

Le titane allié : étude de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Ti}_z$

L'alliage le plus utilisé dans l'industrie aéronautique a pour formule brute $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Ti}_z$. Le titane présent engendre un réseau cubique faces centrées. Les atomes d'aluminium occupent la totalité des sites octaédriques, et ceux de nickel occupent les sites tétraédriques. Le paramètre de la maille ainsi formée vaut $a = 0,589 \text{ nm}$.

7) Représenter en perspective la maille élémentaire cubique face centrée du titane. Puis indiquer clairement la position des sites octaédriques et tétraédriques. On respectera la légende, inutile de tous les représenter, mais indiquer les positions caractéristiques



8) À partir du rayon atomique du titane dans le tableau de données indiquer si l'empilement des atomes de titane est compact .

Si l'empilement est compact la tangence entre les atomes de titane se fait sur la diagonale d'une face du cube.

On a alors $4R = \sqrt{2} a$

D'où $a = \frac{4R}{\sqrt{2}} = 416 \text{ pm}$

On trouve un résultat inférieur à la valeur réelle du paramètre de maille.

L'empilement n'est pas compact.

9) Exprimer la taille des sites octaédriques et celle des sites tétraédriques en fonction de R(Ti) et du paramètre a ; faire l'application numérique.

Site O : La tangence entre l'élément d'insertion et le titane se fait sur l'arête du cube :

$$R(\text{Ti}) + r_o = \frac{a}{2} \Leftrightarrow \boxed{r_o = \frac{a}{2} - R(\text{Ti}) = 148 \text{ pm}}$$

Site T : La tangence entre l'élément d'insertion et le titane se fait sur le quart de la diagonale du cube :

$$R(\text{Ti}) + r_T = \frac{\sqrt{3}a}{4} \Leftrightarrow \boxed{r_T = \frac{\sqrt{3}a}{4} - R(\text{Ti}) = 108 \text{ pm}}$$

10) A partir des calculs précédents, justifier la répartition des atomes d'aluminium et de nickel dans les sites interstitiels. On note cependant une anomalie pour le Nickel.

Aluminium : $r = 143 \text{ pm}$ les atomes Al rentrent dans un site O

Nickel : $r = 124 \text{ pm}$, les atomes de Nickel sont un peu plus gros que la tailles des sites T.

Ici le modèle des sphères dures n'est pas valable pour le Nickel.

L'inversion des sites interstitiels n'est pas possible car l'aluminium étant plus gros que le Nickel l'anomalie serait plus importante.

11) Déterminer la formule de l'alliage, c'est à dire les valeurs de x, y et z et en déduire le nombre d'unités formulaires par maille.

$$\text{Nombres de Titane : } Z_{\text{Ti}} = \underbrace{8 \times 1/8}_{\text{Sommets}} + \underbrace{6 \times 1/2}_{\text{Faces}} = 4$$

$$\text{Nombres d'Aluminium : } Z_{\text{Al}} = \underbrace{1 \times 1}_{\text{Intérieur}} + \underbrace{12 \times 1/4}_{\text{Arêtes}} = 4$$

$$\text{Nombres de Nickel : } Z_{\text{Ni}} = \underbrace{8 \times 1}_{\text{Intérieur}} = 8$$

On a donc **4 unités formulaires** de $\boxed{\text{AlNi}_2\text{Ti}}$

12) Calculer la compacité et la masse volumique de cet alliage.

$$C = \frac{\text{Volume occupé}}{\text{Volume de la maille}} = 4 \times \frac{4\pi}{3} \times \frac{R_{\text{Ti}}^3 + R_{\text{Ni}}^3 + 2R_{\text{Al}}^3}{a^3}$$

$$\boxed{C = 81\%}$$

$$\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}} = 4 \times \frac{M_{\text{Ti}} + M_{\text{Al}} + 2M_{\text{Ni}}}{N_a \times a^3}$$

$$\rho = 6252 \text{ kg.m}^{-3}$$

13) Données concernant un acier courant $\rho(\text{acier}) = 7800 \text{ kg.m}^{-3}$, compacité = 0,70.
Sachant que l'alliage de titane présente des qualités mécaniques équivalents à celles de l'acier, justifier son intérêt dans l'aéronautique.

La masse volumique de l'alliage de titane est 20% plus faible que celle de l'acier.
On peut donc à volume égal créer des pièces beaucoup plus légères.

La compacité de l'alliage de titane est plus importante que celle de l'acier, on peut supposer que cela lui confère une plus grande résistance.

Données :

Constante d'Avogadro : $N_a = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Atome	Masses molaires atomiques / g.mol^{-1}	Rayon atomique / nm
Ti	47,90	147
Al	26,98	143
Ni	58,70	124