Corrigé exercice 4

LE TITANE ET SES ALLIAGES

Le titane pur

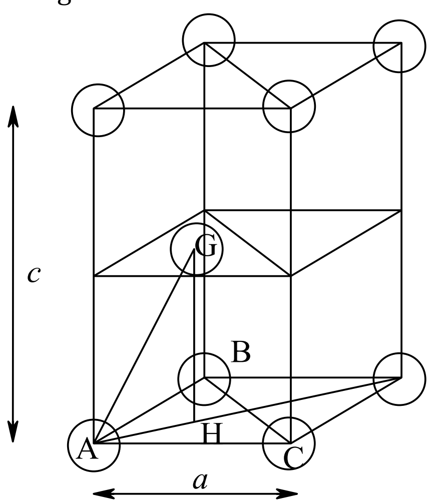
1) Les variétés allotropiques d'un corps pur sont les différentes phases solides qui peuvent exister pour ce corps pur. Elles se distinguent au niveau microscopique par des arrangements différents des entités. Des variétés allotropiques possèdent des propriétés macroscopiques différentes : densité, conductivité électrique et thermique, couleur…

2) La question porte sur la détermination du rayon atomique, c'est-à-dire la demi-distance entre sphères accolées dans l'empilement HC.

On dispose comme donnée de la masse volumique du titane, soit la masse d'une maille sur le volume d'une maille, dans le cadre du modèle du cristal parfait. Il faut donc trouver le lien entre le volume de la maille et le rayon de l'atome. On reprend pour cela l'exercice sur le magnésium, pour obtenir la description de la maille, et en déduire les relations entre paramètres.

On rappelle que le mode d'empilement dont on extrait la maille hexagonale compacte est connu sous le nom d'**empilement ABA**. Cela signifie que l'empilement des sphères est réalisé de la manière suivante : une **couche compacte A**, hexagonale + une **couche compacte B**, où chaque atome occupe une rangée sur deux des dépressions laissées par la couche A + une **nouvelle couche compacte A**, où chaque atome occupe une rangée sur deux des dépressions laissées par la couche B, de telle sorte que les atomes soient situés à l'aplomb de la couche A de départ.
L'empilement se poursuit par une couche B, puis une couche A, etc…

On reprend l'exercice sur le magnésium pour trouver la maille élémentaire hexagonale compacte, qui est un prisme droit à base losange d'angle 60° :



D'après la nature de l'empilement, les sphères A, B, C, G sont toutes en contact, donc ABCG forme un tétraèdre régulier. On en déduit :

$$\mathrm{AG} = \mathrm{AC} = a = 2R$$

... où R est le rayon d'une sphère, c'est-à-dire de l'atome de titane.

On recherche maintenant à exprimer le paramètre c en fonction de R.
ABC est un triangle équilatéral de côté a, donc de hauteur $h = \frac{a\sqrt{3}}{2}$. Soit H le projeté orthogonal de G sur ABC : H étant au centre de gravité de ABC, alors $\mathrm{AH} = \frac{2}{3}h = \frac{a}{\sqrt{3}}$.

On applique alors le théorème de Pythagore dans le triangle AHG rectangle en H :

$$\mathrm{AG}^2 = \mathrm{AH}^2 + \mathrm{GH}^2$$

donc :

$$a^2 = \frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}$$

On en déduit la relation :

$$c = 2a\sqrt{\frac{2}{3}} = 4R\sqrt{\frac{2}{3}}$$

On peut maintenant exprimer le volume de la maille :

$$V = a \times \frac{a\sqrt{3}}{2} \times c = 8\sqrt{2} \times R^3$$

La population étant de $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ atomes par maille, la masse volumique a alors pour expression :

$$\rho(\mathrm{Ti}_\alpha) = \frac{2 \times M(\mathrm{Ti})}{\mathcal{N}_a \times V} = \frac{M(\mathrm{Ti})}{\mathcal{N}_a \times 4\sqrt{2} \times R^3}$$

Le rayon de l'atome de titane est donc :

$$\boxed{R = \sqrt[3]{\frac{M(\mathrm{Ti})}{\mathcal{N}_a \times 4\sqrt{2} \times \rho(\mathrm{Ti}_\alpha)}} = 146\ \mathrm{pm}}$$

Remarque : Le rayon trouvé ici est alors quasiment le même que celui figurant dans le tableau en fin d'énoncé, à mieux de 1% près, l'écart s'expliquant sans doute par l'existence de défauts cristallins.

La compacité est le volume occupé par les deux sphères ($2 \times \frac{4}{3}\pi R^3$) par rapport au volume total de la maille ($V = 8\sqrt{2} \times R^3$) :

$$\gamma = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{8\sqrt{2} \times R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0{,}74$$

$\boxed{\text{La compacité est donc de 74\%.}}$

Ceci est la valeur maximale que l'on puisse obtenir en empilant des sphères **identiques** (conjecture de Kepler).

3) Dans le modèle ionique, TiO_2 est constitué d'anions O^{2-} (anions courants de l'oxygène, élément très électronégatif de la colonne 16, tendant à compléter sa couche de valence avec 2 électrons) et de cations du titane. Il s'agit de cations Ti^{4+}, d'après l'électroneutralité de TiO_2.

Un atome de titane doit céder 4 électrons pour devenir Ti^{4+} :

$\boxed{\text{le couple } \mathrm{TiO_2/Ti} \text{ est donc bien un couple Oxydant/Réducteur.}}$

On calcule les volumes molaires du titane et de son oxyde afin de les comparer.
Soit un échantillon de masse m, contenant une quantité de matière n d'un corps pur : la masse molaire est $M = \frac{m}{n}$. Soit V le volume de cet échantillon : la masse volumique est $\rho = \frac{m}{V}$.

On définit le volume molaire V_m par :

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{\frac{m}{\rho}}{n} = \frac{m}{\rho n} = \frac{M}{\rho}$$

Volume molaire de TiO_2 :

$$V_m(\mathrm{TiO_2}) = \frac{M(\mathrm{Ti}) + 2M(\mathrm{O})}{\rho(\mathrm{TiO_2})} = 1{,}876 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{m^3{\cdot}mol^{-1}}$$

Volume molaire de Ti :

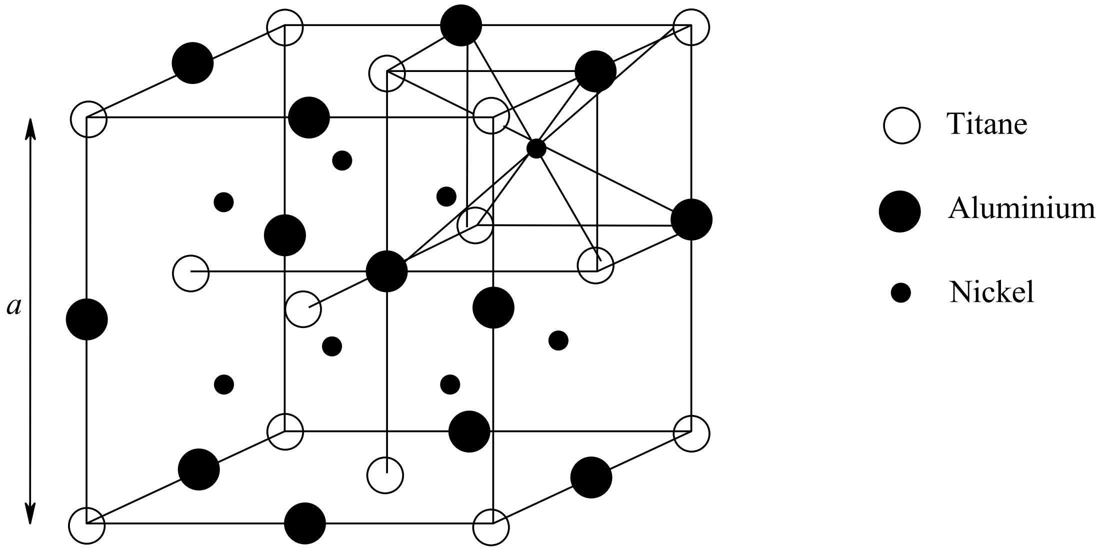
$$V_m(\mathrm{Ti}) = \frac{M(\mathrm{Ti})}{\rho(\mathrm{Ti})} = 1{,}064 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{m^3{\cdot}mol^{-1}}$$

$$\boxed{V_m(\mathrm{TiO_2}) > V_m(\mathrm{Ti}) : \text{le titane peut être passivé par son oxyde,}}$$

c'est-à-dire que l'oxydation en TiO_2 en surface du métal forme une couche étanche d'oxyde qui protège le métal contre une corrosion plus avancée.

Structure d'un alliage du titane, $\mathrm{Al}_x\mathrm{Ni}_y\mathrm{Ti}_z$

4) Les sites octaédriques (atomes d'aluminium) sont localisés au milieu des arêtes et au centre du cube ; les sites tétraédriques (atomes de nickel) sont localisés au centre de chaque « petit cube » (cube obtenu en divisant la maille élémentaire en huit cubes égaux).



5) Population : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ atomes de titane par maille ; $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ atomes d'aluminium par maille et 8 atomes de nickel par maille. D'où la formule brute de l'alliage :

$$\boxed{\mathrm{AlNi_2Ti}}$$

6) Si l'empilement des atomes de titane était compact, alors les atomes de titane les plus proches seraient en contact, c'est-à-dire qu'il y aurait tangence entre les sphères de titane le long d'une diagonale de face. D'où la relation : $2R_{\mathrm{Ti}} = \frac{a'\sqrt{2}}{2}$. On aurait alors :

$$\boxed{a' = 2\sqrt{2} \times R_{\mathrm{Ti}} = 0{,}416\ \mathrm{nm}}$$

On constate que le paramètre a de la maille réelle est très supérieur à a'. Ceci signifie donc que **les atomes de titane ne se touchent pas le long de la diagonale de face**. On aurait pu s'en douter, car on sait que le rayon d'interstice est très petit par rapport au rayon de l'atome hôte en empilement compact, or les trois éléments sont ici des métaux et ne devraient donc pas avoir des différences de rayon aussi importantes.

7) Soit R_o le rayon de la sphère hypothétique placée dans les interstices octaédriques et touchant les six atomes de titane autour d'elle : ce rayon définit la taille de l'interstice octaédrique. Il vérifie $R_{\mathrm{Ti}} + R_{\mathrm{O}} = \frac{a}{2}$, soit :

$$\boxed{R_o = \frac{a}{2} - R_{\mathrm{Ti}} = 0{,}148\ \mathrm{pm}}$$

Il s'agit à 3% près du rayon de l'atome d'aluminium.

Soit R_t le rayon de la sphère hypothétique placée dans les interstices tétraédriques et touchant les quatre atomes de titane autour d'elle : ce rayon définit la taille de l'interstice tétraédrique. Il vérifie $R_{\text{Ti}} + R_t = \frac{a\sqrt{3}}{4}$, soit :

$$\boxed{R_t = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R_{\text{Ti}} = 0{,}108 \text{ nm}}$$

Ce rayon est 15% plus petit que l'atome de nickel. Le modèle des sphères dures utilisant les rayons usuels des atomes n'est pas très bien vérifié ici ; on peut également dire que les atomes de nickel sont un peu plus petits dans cet alliage que dans le nickel pur…

L'inversion de l'occupation des sites semble par contre impossible : il faudrait imaginer une compression très forte des rayons dans les interstices tétraédriques (l'atome d'aluminium est plus de 30% plus gros que l'interstice), alors que les atomes de nickel flotteraient dans les interstices octaédriques !

8) Compacité : volume de toutes les sphères par rapport au volume de la maille, soit :

$$\boxed{\gamma = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(4R_{\text{Ti}}^3 + 4R_{\text{Al}}^3 + 8R_{\text{Ni}}^3\right)}{a^3} = 0{,}81 = 81\%}$$

Mais on a dit à la question précédente que les rayons des atomes étaient légèrement modifiés par rapport au modèle des sphères dures parfaites. On trouverait $\gamma = 71\%$ en remplaçant R_{Al} par R_o et R_{Ni} par R_t. La compacité réelle est probablement entre 71 et 81%...

Attention ! Ne pas s'étonner de trouver une compacité supérieure à 74% ! 74% est la compacité maximale obtenue en empilant des sphères **identiques**. Dans les alliages, les atomes sont justement différents, ce qui permet d'obtenir des compacités très élevées dans certains cas, ce qui se traduit souvent par des propriétés mécaniques plus intéressantes que les métaux purs.

Masse volumique :

$$\boxed{\rho = \frac{4M(\text{Ti}) + 4M(\text{Al}) + 8M(\text{Ni})}{Na \cdot a^3} = 6249 \text{ kg·m}^{-3}}$$

9) L'alliage présente des propriétés mécaniques équivalentes à celles de l'acier pour une masse volumique inférieure de 20%. À volume de matériau égal, on peut donc réaliser des pièces mécaniquement équivalentes aux pièces de l'acier pour une **masse 20% plus faible**, ce qui est extrêmement important dans l'aéronautique, pour diminuer la consommation de carburant.
Si on se réfère à la question 4, on peut également penser que l'alliage est également **plus résistant à la corrosion que l'acier**, ce qui est également un facteur crucial pour la fiabilité et la longévité des matériaux métalliques.