

- LC 22 - Métaux et alliages : structures -

1

Niveau 1^{ère} année du cycle universitaire

Pré-requis

- * Classification périodique
- * Forces intermoléculaires
- * Bases de la cristallographie (maille, réseau, motif, coordination, compacité, ...)
- * Géométrie élémentaire

Introduction

Les minerais, les métaux, les cristaux rencontrés dans la nature fascinent les hommes depuis des millénaires.

3000 ans avant J.C, les hommes commencent à travailler le cuivre en le martelant : c'est l'âge du cuivre.

Puis suivent l'âge du bronze (-1800) et l'âge du fer (-1200). À partir de là les savoir-faire progressent mais la structure microscopique reste inconnue.

À la fin de XVIII^{ème} siècle, René Haüy (Lavoisier) émet l'idée qu'un cristal résulte d'un empilement régulier d'unités élémentaires dans les 3 directions de l'espace.

Mais ce n'est qu'au XIX^{ème} siècle que l'aspect microscopique a pu être étudié grâce notamment aux expériences par diffraction des rayons X.

Dans cette leçon, on va s'intéresser à la structure des métaux et des alliages.

Historique: Chimie Tout-en-un.

1^{er} Premier description des métaux

(2)

Rappel Dans la classification périodique, les métaux sont situés à gauche d'une diagonale qui va du Bore au Polonium.

Ils sont électropositifs et majoritairement de bons conducteurs.

Cependant, on les trouve rarement à l'état pur dans la nature, mais plutôt sous forme d'oxyde.

1) Modèle du cristal parfait et rappels sur les types de cristaux

Comme le gaz parfait est le modèle idéal de la matière à l'état gazeux, le cristal parfait constitue la base de l'étude de la matière à l'état solide.

@ Définition

Cristal parfait: ensemble de particules empilées régulièrement dans l'espace. (la connaissance d'une partie élémentaire, maille du réseau, permet alors par répétition périodique tridimensionnelle d'obtenir le cristal parfait).

Idealement, il est sans défaut et de dimension ∞^3 .

⑥ Types de cristaux

On classe les cristaux d'après la nature de la liaison chimique assurant leur cohésion:

→ cristaux ioniques (NaCl)

+ cristaux moléculaires (cohésion assurée par des forces de Van der Waals ou des liaisons hydrogène, ex: I_2 , H_2O)

+ cristaux métalliques (notre intérêt ici!) (ex: Fe, Cu)

+ cristaux covalents (atomes non métalliques, liaison covalente, ex: C, Si, Ge)

Rappel
sur
les
types
de
liaisons

2) La liaison métallique

(8)

Les atomes présents dans les métaux présentent un caractère électropositif. Ils vont donc avoir tendance à perdre leurs électrons de valence.

Modèle de Drude-Lorentz (pour schématiser la liaison métallique)

+ les ions positifs du métal constituent le réseau. Ils sont liés par des liaisons covalentes localisées. Ils sont lourds donc considérés comme immobiles.

* les e^- peuvent se déplacer facilement dans le champ des ions positifs. Ils sont donc facilement délocalisables. Et c'est de cette propriété que vient de le terme de liaison métallique. (= e^- de conduction, assurent la cohésion du métal).

Propriétés de la liaison

+ liaison forte (de 300 à 600 kJ.mol⁻¹)

+ liaison peu dirigée (interactions dans toutes les directions du réseau).

3) Propriétés physiques des métaux

④ Propriétés mécaniques

*montre des ex
des ex
als malleables*

- + dureté: surfaces des métaux particulièrement résistantes à l'abrasion et aux chocs.
- + tenacité: résistance aux tractions mécaniques
- + malleabilité: aptitude à la déformation sans rupture notamment à la transformation sous forme de feuilles
- + ductilité: aptitude à être étiré sous forme de fils
- + friabilité: aptitude à être transformé en poudre

⑤ Propriétés optiques

Métaux: composés opaques au rayonnement EM visible et possédant un grand pouvoir réflecteur.

Δ émissions atomiques (sel de sodium, buze → jaune)
spectre caractéristique du métal.

- (La mobilité des e^- traduit au niveau de son diagramme ϵ des OH des niveaux d'énergie vides, immédiatement occupés)
- * opacité: absorption des radiations lumineuses par suite de transit^{ion} électroniques des e^- libres
 - * pouvoir réflecteur: rémission des radiat^{ions} lumineuses par désexcitat^{ion} de ces $m e^-$.

② Propriétés électriques et thermiques

Métaux: très bons conducteurs

- Très bonne conductivité électrique: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu: } 60 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \\ \text{Cu: } 390 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{array} \right.$
- " " " " thermique: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu: } 390 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \text{Cu: } 390 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{array} \right.$
- (résistivité proportionnelle à T) \rightarrow usage de chimie ou Vigne.

4) Le modèle du cristal métallique

Modèle de sphères dures; les atomes métalliques sont assimilés à des sphères dures de rayon. Des forces de cohésion s'exercent uniformément dans toutes les directions (et on obtient des structures de forte compacité).

Rayon atomique métallique demi-distance d'équilibre entre les deux noyaux de deux atomes métalliques en contact dans le réseau

\rightarrow objet de notre étude: empilement de sphères dures.

II Structure cristalline des métaux

Transition les sphères présentes dans le modèle du cristal métallique vont s'assembler de manière à occuper un volume minimal \rightarrow on obtient des structures dites compactes.

1) Empilements compacts de sphères dures

(exp) balles de tennis / ping-pong.

Pour construire ces structures compactes, on commence par placer les sphères de un plan de façon à ce que la place perdue soit la plus faible possible. Il faut alors: **PLAN A** chaque sphère est entourée de six autres

Ensuite, pour le 2^e plan, la place perdue est minimale ⁽⁵⁾ si les sphères du plan B sont placées dans les cavités du plan A. Mais, du fait de l'encombrement des sphères, **PLAN B** il n'est possible d'occuper qu'une cavité sur deux.

Enfin pour le 3^e plan, il y a deux possibilités :

① Sphères du 3^e plan dans les cavités & projetant en A. (plan identique à A). Puis plan B à nouveau.

→ **arrangement de type [ABC]** → structure dite hexagonale compacte (h.c.)

↑ face de triaxe

② Sphères du 3^e plan placées au dessus des cavités laissées libres par le plan B. Le 4^e plan est ensuite identique au plan A.

⇒ **arrangement de type [ABC]** → structure dite cubique à faces centrées.

Les structures compactes

@ cf



≅ Cu, Pb, Ag, Au, Al.

• Coordonnées 12

• Population : 8 atomes partagés entre 8 mailles (⇒ comptent pour 1/8) ; 6 atomes partagés entre 2 mailles (⇒ comptent pour 1/2).

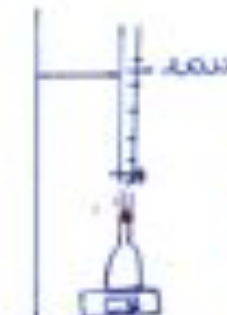
→ $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = \underline{4 \text{ atomes/maille}}$

• Condition de triaxe : contact sur une diagonale d'une face.
 $\underline{a\sqrt{2} = 4r}$

• Compacité $C = \frac{4V_{\text{at}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{3 \times 2} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = \underline{0,74}$

exp Evaluation du paramètre de maille de plomb via une mesure de masse volumique.

Le plomb cristallise selon une structure cf.



On pose la fiole jaugée de 100 ml sur la balance (6)
 On la tare. On introduit le morceau de plomb de la fiole. \Rightarrow on note la masse de plomb: $m_{Pb} = 1098 \pm$

Puis on tare à nouveau la balance.
 On remplit la fiole jaugée d'eau jusqu'au trait de jauge. Et on note la masse d'eau introduite

$m_{eau} = 210 \pm$

Ensuite: $\rho_{eau} = \frac{m_{eau}}{V_{eau}}$, $\rho_{Pb} = \frac{m_{Pb}}{V_{Pb}}$ et $V_{eau} + V_{Pb} = 0,1 L$

$\Rightarrow V_{Pb} = 100 \cdot 10^{-6} - V_{eau} \text{ m}^3 \Rightarrow \rho_{Pb} = \frac{m_{Pb}}{100 \cdot 10^{-6} - \frac{m_{eau}}{\rho_{eau}}}$

Données: $\rho_{Pb} = 11350 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
 $\rho_{eau} = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

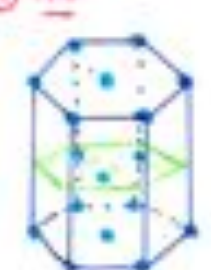
A.N.

Grâce à cette valeur, on peut remonter au paramètre de la maille:

$\rho = \frac{4M_{Pb}}{V_A a^3} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{\rho V_A}{4M_{Pb}}}$

Données: $M_{Pb} = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $a = 495,05 \text{ pm}$ (déterminé par diffraction aux rayons X)

(b) Hc



$\approx \text{Zn, Cd, Fe}$

+ Coordonnées 12
 + Pyramidales $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ at/maille}$

+ Condition de Bragg $a = 2r$

+ Calculs $V_{tot} = 2 \times \frac{1}{3} \pi r^3$
 $V_{tot} = 2 (\text{triangle équilatéral}) \times c$



$h' = a \cos 30^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} a$; $OG, \frac{2}{3} h' = \frac{\sqrt{3}}{3} a$

Th. de Pythagore: $h^2 = a^2 - (\frac{\sqrt{3}}{3} a)^2 = a^2 (1 - \frac{1}{3}) = \frac{2}{3} a^2 \Rightarrow h = \sqrt{\frac{2}{3}} a$

Donc $c = 2h \Rightarrow c = 2\sqrt{\frac{2}{3}}a$

Donc $V_{tot} = 2 \times \frac{a}{2} \times \frac{\sqrt{3}}{2}a \times c = a \frac{2\sqrt{3}}{2} \times 2\sqrt{\frac{2}{3}}a = 2\sqrt{2}a^3$

$V_{tot} = 8\sqrt{2}r^3$

Donc $C = \frac{\frac{8}{3}\pi r^3}{8\sqrt{2}r^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$ valeur pour les structures compactes.

Transition Cependant, les deux structures précédentes ne sont pas les seuls assemblages rencontrés dans les métaux. Il en existe une troisième qui diffère des précédentes par sa compacité.

3) Un assemblage pseudo-compact la cubique centrée (cc)



cc alcalins.

+ Coordination 8

+ Population $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ atomes / maille}$

+ Condition de contact sur la diagonale du cube.

$a\sqrt{3} = 4r$

+ Compacité $C = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} = \frac{\pi\sqrt{3}}{3} = 0,68$

Transition Tableau récapitulatif: tableau périodique avec pour chaque élément la structure selon laquelle il cristallise.

Cependant, en fit^{de} des condit^{ns} physiques (par ex la t°C), les structures d'un m^{ême} élément peuvent être \neq et c'est le dernier point auquel on va s'intéresser.

4) Polymorphisme du fer

Def lorsqu'un corps pur peut exister à l'état solide sous plusieurs variétés cristallines, on dit qu'il présente un phénomène d'allotropie.

exp Recaléfaction du fer. (peu illustrée) (8)

On chauffe le fil de fer à l'aide d'une alim continue.
En chauffant, le fil se détend (par dilatation thermique).
On arrête le chauffage. Le fil se refroidit donc il remonte.
A la descente, il se stoppe puis redescend un peu,
avant de recommencer à monter.

Intéressant lorsque le fil est à une certaine $t^{\circ}\text{C}$, on a un changement d'avancément microscopique (c'est un changement d'état), qui fait que la masse volumique n'est plus la même (le volume change entre les deux).

En effet

Fe_{α}	Fe_{γ}	Fe_{δ}
c.c	c.f.c	c.c
	905°C	1394

Travaux industriellement, on utilise rarement les métaux purs mais plutôt des alliages de métaux:

- bronze: cuivre + zinc
- laiton: cuivre + étain

De cette dernière partie, on va s'intéresser à la structure de ces alliages.

III La structure des alliages métalliques

De la structure compacte étudiée précédemment, la compacité est de 0,74. Il reste donc 26% d'espace libre.

Cet espace est susceptible d'accueillir des atomes.
Et ce "volume" perdu permet donc de définir des cavités ou "sites" où seront placés d'autres atomes.

Définition de sites interstitiels

@ Sites octaédriques

= volume disponible entre six atomes formant un octaèdre

ex dans une c.f.c.



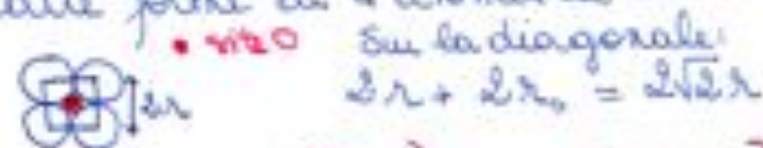
De une c.f.c.:

site O: un au milieu de chaque arête et un au centre du cube.

Pyramidales $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ sites O / maille

Habitabilité = valeur maximale du rayon d'une sphère que l'on peut placer au centre de la cavité octaédrique sans déformer la structure. (9)

De la cavité formé de 4 atomes de l'octaèdre:



$\Rightarrow r_0 = (\sqrt{2} - 1)r = 0,414r$

④ Sites tétraédriques

= volume disponible entre 4 atomes formant un tétraèdre.

ex de une cf



• site T
 8 sites T/maille

Habitabilité sur la $\frac{1}{2}$ diagonale du petit cube:
 $\frac{a}{4}\sqrt{3} = r + r_T$ et $a\sqrt{2} = 4r$

$\Rightarrow r_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)r = 0,225r$

Rq les sites T sont plus petits que les sites O.

2) Alliages

Un alliage est une combinaison d'un métal avec un ou plusieurs autres éléments chimiques.

Des atomes étrangers peuvent, selon leur taille pénétrer dans le réseau de base.

On considère deux types d'alliages.

① Alliages de substitution

↳ Remplacement d'un atome du réseau.

Ils correspondent au mélange de deux métaux possédant la même structure à l'état pur. (ils sont observés lorsque les rayons atomiques ne diffèrent pas trop (- de 15%) et que leurs électro-négativités sont proches).

ex plaqué or = alliage cuivre-or: les deux métaux cristallisent en cf, leur alliage aussi.

⑥ Alliages d'insertion

⑥

Ils apparaissent lorsque un des atomes est nettement plus petit que l'autre.

L'atome le plus petit peut se loger ds un site du réseau hôte sans entraîner une déformatⁿ importante.

ex Carbures de tungstène : tungstène en cf, atomes de C ds les sites O

Cet alliage est très résistant et notamment utilisé pour les outils de coupe en mécanique.

3) Étude d'un alliage - l'alliage de titane

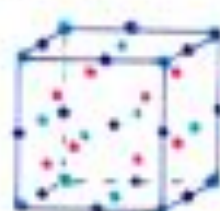
Alliage le plus utilisé dans l'industrie aéronautique :
formule brute : $Al_2Ni_4Ti_2$.

Titane : sous forme $\beta \rightarrow$ cf.

$$a = 589 \text{ pm}$$

Al : totalité des sites O

Nickel : sites T



• Ti
• Al
• Ni

Formule de l'alliage ds une cf : on a autant de sites O que d'atomes et 2 fois plus de sites T



Rayon des sites O $a = 2(\lambda_{Ti} + \lambda_O)$

$$\Rightarrow \lambda_O = 147,5 \text{ pm}$$

On a $\lambda_{Al} = 143 \text{ pm}$

Rayon des sites T $\frac{a\sqrt{3}}{2} = \lambda_{Ti} + 2\lambda_T + \lambda_{Al}$

$$\Rightarrow \lambda_T = 110 \text{ pm}$$

un peu faible pour accueillir $\lambda_{Ni} = 124 \text{ pm}$.

Compacité $C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \lambda_{Ti}^3 + 4 \times \frac{4}{3} \pi \lambda_{Al}^3 + 8 \times \frac{4}{3} \pi \lambda_{Ni}^3}{a^3}$

$$C = \frac{16\pi}{3a^3} (\lambda_{Ti}^3 + \lambda_{Al}^3 + 2\lambda_{Ni}^3) = 0,813$$

Mass volumique $\rho = \frac{4(M(Ti) + M(Al) + 2M(Ni))}{a^3 N_A}$

$$\rho = 6250 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Cet alliage présente un intérêt, par ex. par rapport à l'acier: $\rho(\text{acier}) = 7800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $C = 0,70$.

L'alliage est \otimes dense donc la masse des appareils est \otimes importante. D'où l'intérêt.

Conclusion

On a vu dans cette leçon la structure des métaux et des alliages de la cadre du modèle du cristal métallique parfait. Les structures présentées sont des structures régulières, périodiquement agencées.

Pourtant, il est possible de peupler l'espace de façon aperiodique. C'est un mathématicien qui a démontré ça à la fin des années 1970. Sa use applicat^o à la chimie a été découverte par hasard avec la fabrication de quasi-cristaux (= structures non périodiques) d'alliage d'aluminium et de manganèse.

Ces quasi-cristaux possèdent des propriétés physiques et chimiques assez remarquables: grande ductilité (5x plus que l'acier), non malléabilité, résistance à l'oxydation et à la corrosion supérieure à celle des métaux.

Bibliographie

- * H. P. P. P., Chimie, PC
- * Dunod, PC
- * Tec & Doc, PC
- * Quanta, Tome II

Remarques

Cette leçon est trop longue. Et surtout, elle manque de manips (mais difficile de trouver des choses à faire...)