

BTS 2007
Traitements des matériaux

Partie commune

A. Cristallographie : Le nitrure de fer γ'

Le fer γ cristallise avec un réseau cubique à faces centrées, il est stable entre 912°C et 1394°C. L'arrête de la maille CFC du fer γ vaut 353,6 pm.

Dans le nitrure de fer γ' , un atome d'azote N entre en insertion au centre de la maille CFC du fer γ .

Représenter une maille de ce composé en mettant en évidence le site dans lequel l'atome d'azote entre en insertion.

1. Etablir l'expression de la dimension du site situé au centre de la maille CFC. En déduire la valeur du rayon de ce site.
2. Faire le bilan des atomes dans la maille du nitrure de fer γ' . En déduire la formule de ce nitrure.
3. Calculer le pourcentage en masse d'azote qu'il contient.

On donne : $M_N = 14,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{Fe} = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$

B. Equilibre chimique : Nitruration gazeuse

Aux températures de nitruration (520-580°C), la pression de diazote qui correspond à l'équilibre entre le fer et son nitrure dépasse 1000 bars. Il est donc impossible d'obtenir ce nitrure en faisant réagir le fer et le diazote à pression atmosphérique. Pour nitrurer le fer à cette pression, on utilise de l'ammoniac NH_3 .

L'ammoniac n'est pas stable aux températures de nitruration. A la température T, sous une pression P, l'ammoniac se dissocie en diazote et dihydrogène suivant une réaction endothermique qui aboutit à un équilibre chimique.

1. Ecrire l'équation correspondant à cette réaction de dissociation de NH_3 en diazote N_2 et dihydrogène H_2 . (Le coefficient stœchiométrique de NH_3 sera pris égal à 2).
2. Les paramètres du système correspondant à cet équilibre:
 - a. Indiquer les paramètres intensifs du système.
 - b. Ecrire les 2 relations indépendantes liant ces paramètres:
 - La relation entre les pressions partielles.
 - La loi d'action de masse, expression de la constante d'équilibre.

(On notera : P la pression totale du système, p_{NH_3} , p_{N_2} , p_{H_2} , les pressions partielles et K la constante d'équilibre)

- c. Donner la règle de Gibbs permettant le calcul de la variance du système. Préciser la signification de chacun des termes utilisés dans la relation.
 - d. Calculer la valeur de cette variance et commenter ce résultat.
3. Influence des facteurs d'équilibre :
 - a. Dans quel sens se déplace l'équilibre, si l'on augmente la température T ? (Justifier votre réponse)
 - b. Dans quel sens se déplace l'équilibre, si l'on augmente la pression P ? (Justifier votre réponse)
 4. Etude du mélange à 520°C :
 - a. Soit $2n_0$ la quantité d'ammoniac à l'état initial. Soit x l'avancement de la réaction. Etablir un tableau d'avancement de la réaction.
 - b. Le taux de dissociation α de l'ammoniac :

$$\text{Par définition } \alpha = \frac{\text{quantité d'ammoniac dissocié}}{\text{quantité d'ammoniac initialement mis en jeu}}$$

Exprimer α en fonction de x et n_0 .

- c. A la température de 520°C, sous une pression P = 1 bar, le taux de dissociation $\alpha = 0,9954$. Exprimer votre conclusion.

C. Purification de l'air par réactions chimiques

Données :

Masses molaires atomiques:

$$M_H = 1,0 \text{ g.mol}^{-1} ; M_O = 16,0 \text{ g.mol}^{-1} ; M_S = 32,1 \text{ g.mol}^{-1} ; M_{Na} = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

Masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$

Densité de la solution d'acide sulfurique $d = 1,83$;

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

On considère l'acide sulfurique H_2SO_4 comme un diacide fort et on rappelle que l'ammoniac NH_3 est une base faible.

Le procédé « David » permet l'épuration d'effluents gazeux ou liquides rejetés par des industries. L'air vicié collecté dans les locaux est introduit dans des « tours de lavage », dans le sens du bas vers le haut. Les solutions de lavage sont pulvérisées à contre courant, du haut vers le bas. On étudie ici les 2 premières étapes.

1. L'élimination des produits azotés tel l'ammoniac NH_3 , se fait dans une tour, par un lavage acide. On y maintient un $pH = 3$ en utilisant une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à 98 % en masse.
 - a. Quelle quantité de matière de H_2SO_4 contient 1L d'acide sulfurique à 98% ?
 - b. Quel volume d'acide sulfurique à 98% faut-il ajouter aux $50 m^3$ d'eau de la tour pour obtenir une solution de $pH = 3$ requis pour le fonctionnement du procédé David ? (On négligera le volume d'acide versé par rapport au volume de la tour de lavage, on justifiera cette approximation).
 - c. La réaction entre l'ammoniac et l'acide sulfurique, qui s'effectue dans cette tour, produit du sulfate d'ammonium (une purge est prévue afin de maintenir la concentration de ce produit inférieure à $50 g.L^{-1}$). Ecrire l'équation de la réaction.
2. L'élimination des produits soufrés tel le dioxyde de soufre SO_2 , se fait dans une deuxième tour, par un lavage oxydant. Le milieu oxydant est constitué d'eau de Javel (solution d'hypochlorite de sodium $NaClO$) en milieu basique. (En milieu basique, le potentiel du couple oxydant-réducteur ClO^- / Cl^- est supérieur à celui du couple oxydant-réducteur SO_4^{2-} / SO_2). Ecrire l'équation de la réaction entre le dioxyde de soufre et l'eau de Javel.

Partie spécifique

Le VIDE et son utilisation en traitement des matériaux

L'utilisation du vide s'est fortement répandue dans les traitements des matériaux ces dernières années. Ce sujet aborde différents aspects de son utilisation.

Les deux parties sont strictement indépendantes et bon nombre de questions également.

Partie A : Quelques généralités sur le vide.

1. Citer deux catégories (classes) de vide.
2. L'unité de pression la plus utilisée en traitements des matériaux sous vide est le millibar (mbar). Rappeler quelle est l'unité légale de pression puis indiquer la correspondance entre le mbar et l'unité SI.
3. Citer deux catégories de pompes à vide.
4. Indiquer quel type de jauge est utilisée pour mesurer l'une des deux catégories de vide.

Partie B : Quelques éléments de comparaison cémentation gazeuse traditionnelle / cémentation basse pression (appelée aussi cémentation sous vide)

1. La cémentation gazeuse "traditionnelle".
 - a. Donner la composition qualitative du gaz porteur en cémentation gazeuse "traditionnelle".
 - b. Rappeler la définition exacte du potentiel carbone d'une atmosphère.
 - c. Quel est l'effet d'une addition de méthane (ou d'un autre gaz carburant) sur le potentiel carbone d'une atmosphère ?
 - d. Citer deux méthodes de mesure du potentiel carbone. Expliquez en quelques lignes le principe d'une méthode de mesure du potentiel carbone de votre choix.

2. Réactions en jeu lors de la cémentation sous basse pression.

Dans un four sous vide chauffé à la température de cémentation, on introduit un hydrocarbure gazeux : par exemple du propane.

Si la pression dans le four est suffisamment basse, ce gaz va se décomposer par effet catalytique au contact de la pièce métallique en dihydrogène H_2 et en carbone. Ce carbone va enrichir la surface de la

pièce et ensuite diffuser plus en profondeur dans la pièce.

Pour répondre aux questions ci-dessous, on se placera dans l'hypothèse que l'équilibre thermodynamique est atteint. Les résultats qualitatifs qu'on peut tirer de cette étude sont tout à fait valables.

- Ecrire le bilan de la réaction de craquage du propane C_3H_8 en dihydrogène H_2 et en carbone.
- En utilisant les données thermodynamiques jointes, calculer la variation d'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ$ associé à cette réaction. Conclure sur la nature endothermique ou exothermique de la réaction.
- En déduire qualitativement le sens de déplacement de l'équilibre si on augmente la température du four.
- Déterminer la variation d'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ à $950^\circ C$. On négligera l'influence de la température sur les variations d'enthalpie et d'entropie (Hypothèses d'Ellingham).
- En déduire la valeur de la constante d'équilibre à cette même température. La réaction peut elle être considérée comme totale (quantitative)?
- En vous basant sur le principe de modération (loi de Le Châtelier), expliquez en quoi une baisse de la pression dans l'enceinte du four est favorable au craquage du propane.

Données thermodynamiques (à $25^\circ C$):

	Etat	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S_f° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
C	s (graphite)	0	5,69
H ₂	g	0	130,59
C ₃ H ₈	g	-103,85	262,9

Avec $R=8,314$ u SI

3. Influence de la température sur le phénomène de diffusion du carbone.

En cémentation sous basse pression, les températures de traitements sont généralement plus élevées qu'en cémentation sous atmosphère.

- Comparer la valeur du coefficient de diffusion du carbone dans le fer γ pour une température de $890^\circ C$ (cas d'une cémentation sous atmosphère) et celle pour une température de $950^\circ C$ (cas d'une cémentation sous basse pression).

On rappelle que le coefficient de diffusion D varie avec la température suivant une loi de type Arrhenius :

$$D = D_0 e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad T \text{ avec pour le cas du carbone}$$

$$D_0 \approx 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$\Delta_D H$: variation d'enthalpie de diffusion = $134 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

- Que peut-on en déduire dès à présent concernant la durée de la phase de diffusion en cémentation basse pression par rapport à celle en cémentation gazeuse "traditionnelle".

4. Influence du gradient de concentration sur le phénomène de diffusion du carbone.

- On rappelle que la 1^{ère} loi de Fick s'écrit : $\mathbf{J} = -D \left(\frac{dC}{dx} \right)$ dans le cas d'une diffusion

monodirectionnelle. A quoi correspondent les différents termes de la formule ci dessus ? Que traduit concrètement cette loi ?

- En cémentation sous basse pression, le flux de carbone de l'atmosphère vers la surface de la pièce est sensiblement plus important qu'en cémentation sous atmosphère. De ce fait, on arrive à des concentrations en carbone dans la zone superficielle bien plus importantes en cémentation basse pression qu'en cémentation gazeuse "traditionnelle".

Que peut-on en déduire sur la quantité de carbone ayant diffusée en profondeur pendant une durée donnée en cémentation basse pression par rapport à la cémentation gazeuse traditionnelle ?

5. Calcul de la durée nécessaire pour obtenir une profondeur de cémentation donnée en cémentation gazeuse traditionnelle.

Considérons une pièce en acier dont la concentration massique initiale en carbone est de 0,15 %. On veut la cémenter de manière à avoir une profondeur conventionnelle x_c égale à 0,6 mm.

On estimera que la profondeur conventionnelle correspond à la profondeur à laquelle la concentration massique en carbone est égale à 0,35 %.

La température du traitement est de 930°C.

On soumet la pièce à une carburation dans une atmosphère de potentiel carbone égale à 0,85%.

L'évolution de la concentration massique en carbone en fonction de la profondeur x et de la durée t est donnée par la loi :

$$C(x,t) = C_s + (C_o - C_s) \cdot \text{erf}(u)$$

où u est la variable de Cauchy : $u = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$

C_s : concentration massique en surface

C_o : concentration massique à cœur

D : coefficient de diffusion.

t : durée de diffusion

Quelle est la valeur de C_s ?

Calculer $\text{erf}(u)$ pour $C = 0,35\%$.

Pour cette valeur de $\text{erf}(u)$, on trouve $u = 0,754$

En déduire la durée t nécessaire pour obtenir une profondeur conventionnelle de cémentation égale à 0,6 mm.

Donnée : $D(930^\circ\text{C}) = 1,52 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$