

BTS traitement des matériaux 2012 – partie commune

Exercice n°1

Donnée : Constante d'Avogadro $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

- Le nickel est un élément de transition dont la représentation est ${}_{28}^{58}\text{Ni}$.
 - Dans la notation ${}^A_Z X$ que représente la lettre X ?
 - Nommer les symboles Z et A.
 - Donner le nombre de nucléons contenus dans le noyau de l'atome de nickel.
 - Donner, en le justifiant, le nombre d'électrons contenus dans le nuage électronique de l'atome de nickel.



- Parmi les isotopes du nickel, cinq sont stables et existent en abondance variable :

Isotope	${}^{58}\text{Ni}$	${}^{60}\text{Ni}$	${}^{61}\text{Ni}$	${}^{62}\text{Ni}$	${}^{64}\text{Ni}$
Abondance	67,8 %	26,4 %	1,1 %	3,7 %	0,9 %

- Donner, en le justifiant, le nombre de neutrons contenus dans le noyau dans les deux premiers isotopes de l'atome de nickel.
 - A l'aide du tableau d'abondance, expliquer pourquoi la masse molaire atomique relative du nickel à l'état naturel est égale à 58,7 g.mol⁻¹. Le calcul n'est pas exigé.
- La configuration électronique du nickel à l'état fondamental s'écrit :
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$.
 - Préciser, en le justifiant, la position de l'atome de nickel dans la classification périodique des éléments (numéro de ligne, numéro de colonne).
 - Justifier la charge du cation le plus couramment formé à partir de l'atome de nickel.
 - La structure cristalline du nickel est une structure cubique dont le paramètre de maille a vaut 352 pm. La masse volumique du nickel ; à 20 °C est égale à 8890 kg.m⁻³.
 - Établir l'expression de la masse volumique du nickel en fonction du nombre d'atomes en propre dans la maille n, de la masse molaire atomique du nickel M_N , de la constante d'Avogadro N et du volume de la maille cubique.
 - En calculant n, déterminer si la structure cristalline du nickel est cubique centrée ou

Exercice n°2

Dans un atelier de traitements de surface, un technicien doit préparer et entretenir un bain de nickelage qui renferme, entre autres, du chlorure de nickel, du sulfate de nickel, dont les fiches de sécurité simplifiées sont ci-dessous.

Chlorure de nickel II hexahydraté $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ M : 237,71 g.mol ⁻¹ 97 %	Sulfate de nickel II hexahydraté $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ M : 262,86 g.mol ⁻¹ 97%
	

1. Pour que le fonctionnement du bain soit optimum, la fiche de préparation préconise les concentrations massiques suivantes :
 - Chlorure de nickel hexahydraté : valeur moyenne : 70 g.L^{-1} ; valeur minimale : 60 g.L^{-1}
 - Sulfate de nickel hexahydraté : valeur moyenne : 275 g.L^{-1} ; valeur minimale : 250 g.L^{-1}
 - a. Indiquer la signification des pictogrammes inscrits sur les fiches de sécurité des deux composants principaux du bain.
 - b. A l'aide des indications apportées par les deux étiquettes, calculer les masses à prélever pour préparer 100 L de bain de composition moyenne.
 - c. Calculer la concentration molaire minimale en ions nickel dans le bain.
2. Lorsque le bain fonctionne, le nickel se dépose sous forme métallique et la concentration en ions nickel diminue. Pour contrôler la concentration molaire en ions nickel, le technicien réalise un dosage complexométrique du bain avec de l'E.D.T.A. selon la fiche de poste suivante :
 - o Diluer 20 fois le bain.
 - o Prélever 25 mL de solution diluée, ajouter 5 mL d'une solution tampon pH = 10 (milieu ammoniacal) et une pointe de spatule de murexide.
 - o Vérifier que le bain dilué initialement verdâtre se colore en bleu ciel en milieu ammoniacal et qu'après l'ajout de murexide le mélange est orangé. 7
 - o Verser une solution titrante d'E.D.T.A. à $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ jusqu'à l'apparition d'une couleur violette persistante.
 - o Noter $V_{\text{E.D.T.A.}}$ le volume versé (en mL).
 - o Calculer la concentration molaire en ions nickel

$$[\text{Ni}^{2+}] = 0,08 \times V_{\text{E.D.T.A.}} \text{ (en mL).}$$

En milieu ammoniacal (pH = 10) :

- les ions nickel forment des complexes ioniques bleutés de formule $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;
- les ions nickel forment avec l'E.D.T.A. (sous forme Y^{4-}) des complexes ioniques de formule NiY^{2-} incolores, c'est pourquoi un indicateur coloré comme la murexide est nécessaire pour le dosage.

En respectant scrupuleusement le protocole, le technicien verse 14,7 mL de solution l'E.D.T.A. titrante.

- a. En utilisant la fiche de poste , donner la couleur de la murexide libre.
- b. Écrire l'équation de la réaction du dosage des ions nickel par l'E.D.T.A.
- c. En justifiant le calcul, retrouver le résultat du dosage de la fiche de poste.
- d. Calculer la concentration molaire en ions nickel dans le bain.
- e. Le bain est-il opérationnel ou nécessite-t-il un ajout d'ions nickel ?

Exercice 3

Donnée : Accélération due à la pesanteur : $g = 9,81 \text{ N.kg}^{-1}$

Un technicien doit assurer la surveillance d'un bain de nickelage, en particulier le suivi de la valeur de la tension superficielle γ qui doit rester inférieure à 50 mN.m^{-1}

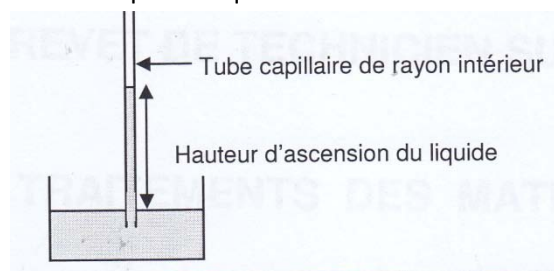
Pour cela, il réalise trois tests, un test de stalagmométrie, un test d'ascension capillaire et un test d'arrachement.

Tous les essais se déroulent à la même température.

1. Pour le test de stalagmométrie, le technicien utilise la loi de Tate qui indique qu'avec un compte-gouttes donné, le rapport de la masse m d'une goutte sur la tension superficielle γ est constant.

En pesant 50 gouttes d'eau pure placées dans un verre de montre, la balance indique une masse $m_{\text{eau}} = 2,85 \text{ g}$. Avec le même compte-gouttes, la balance indique une masse $m_{\text{bain}} = 1,89 \text{ g}$ pour 50 gouttes de bain de nickelage.

- a. Pourquoi peser 50 gouttes plutôt qu'une seule ?
 - b. Déduire des résultats la valeur de la tension superficielle γ_{bain} du bain de nickelage sachant que la tension superficielle de l'eau pure est égale à $72,8 \text{ mN.m}^{-1}$.
2. Pour le test d'ascension capillaire, le technicien utilise l'expression simplifiée de la loi de Jurin qui s'écrit : $h = \frac{2\gamma}{\rho g r}$ où h est la hauteur de liquide dans le tube, r le rayon intérieur et ρ la masse volumique du liquide.



En plaçant le bain de nickelage dans une cuve où plongent successivement 4 tubes capillaires de diamètres croissants, on obtient les résultats suivants :

Rayon du tube (mm)	0,35	0,5	1,0	1,5
Hauteur du liquide (cm)	2,3	1,6	0,8	0,6

- a. Tracer, sur papier millimétré, le graphe représentant la hauteur d'ascension capillaire en fonction de l'inverse du rayon du tube, $h = f(1/r)$.
 - b. Justifier pourquoi la droite tracée doit passer par l'origine.
 - c. Calculer la valeur de la tension superficielle γ_{bain} du bain de nickelage sachant que sa densité est égale à 1,20.
3. Pour le test d'arrachement, le technicien suspend à un dynamomètre de précision un anneau en aluminium à bord biseauté de diamètre $d = 56 \text{ mm}$.

Avec cette méthode, l'expression de la tension superficielle est $\gamma = \frac{F-P}{4\pi r}$ où r est le rayon de l'anneau, P son poids et F la force nécessaire pour arracher l'anneau du liquide.



En pesant l'anneau, le dynamomètre indique $P = 62 \text{ mN}$. Lorsque l'anneau est immergé dans le bain de nickelage, la force F d'arrachement est égale 79 mN .

- Calculer la valeur de la tension superficielle γ_{bain} du bain de nickelage.
- Comment devrait évoluer la tension superficielle du bain de nickelage si le technicien rajoute des agents mouillants (tensio-actifs) dans le bain ?

BTS traitement des matériaux 2012 – partie spécifique

Autour de la cémentation d'un acier non allié.

On désire faire un traitement thermo-chimique d'un acier non allié par cémentation gazeuse à la température de 950°C. Cette température sera fixée pour l'ensemble du sujet. On supposera que cette température dans le four y est homogène.

Les cinq parties proposées sont indépendantes.

Données :

- Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Formule d'Ellis-Gunnarson $a_C = 1,07 \frac{X\%}{100 - 19,6 X\%} e^{4798,6/T}$ avec X : pourcentage massique de carbone

Exercice n°1

1. Quel(s) moyen(s) peut-on mettre en œuvre dans l'atelier pour contrôler l'homogénéité de la température dans le four de cémentation ? Donner une réponse succincte.
2. Hormis un procédé gazeux, citer une autre méthode permettant de cémenter un acier.

Exercice n°2

L'atmosphère utilisée doit contenir un gaz « carburant », ayant cette capacité à fournir des atomes de carbone, qui pourront ensuite diffuser dans la pièce.

Il s'agit ici d'étudier trois gaz plus ou moins « carburants » : CO, CH₄ et C₃H₈.

On vous propose de comparer l'efficacité de carburation de chacun de ces 3 gaz. On dira qu'un gaz est d'autant plus carburant qu'il pourra fournir des atomes de carbone à la pièce. On ne traitera ici que l'aspect thermodynamique des équilibres.

1. Gaz n°1 : CO
 - a. Proposer un moyen de produire une atmosphère contenant du monoxyde de carbone.
 - b. La décomposition catalytique du monoxyde de carbone à la surface de la pièce se traduit, entre autres, par l'équation suivante : $2 \text{ CO} \Leftrightarrow \text{C}_\gamma + \text{CO}_2$ réaction (1)

On donne la constante d'équilibre de cette réaction en fonction de la température T

$$\text{exprimée en K : } K_p = e^{\frac{20598}{T} - 21,1062}$$

Calculer, à la température de traitement (T = 950 °C), la constante d'équilibre de la réaction (1). On rappelle que : T K = T °C + 273,15

2. Gaz n°2 : CH₄ :

A 950 °C, le méthane craque au contact de l'acier à l'état austénitique pour former du carbone libre et du dihydrogène gazeux : $\text{CH}_4 \Leftrightarrow \text{C}_\gamma + 2 \text{ H}_2$ réaction (2)

L'enthalpie libre standard de cette réaction, en J.mol⁻¹ est donnée par la relation :

$$\Delta_r G^\circ_2(T) = 89980 - 109,4 T.$$

Calculer à 950 °C la constante d'équilibre K₂ de cette réaction.

3. Gaz n°3 : C₃H₈ :

A 950°C, à la surface de la pièce, le propane se décompose en carbone libre et dihydrogène.

- Ecrire l'équation de la réaction traduisant cette transformation. On la notera (3).
- Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$.
- La décomposition du propane sera-t-elle favorisée si :
 - o la température augmente ? Justifier.
 - o la pression dans l'enceinte du four augmente ? Justifier.
- Calculer à cette même température la constante d'équilibre K_3 de la réaction (3).

Données à 950°C :

	C ₃ H ₈ gaz	C _s	H ₂ gaz
$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol ⁻¹	-103,85	0	0
S_m° en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	262,9	5,7	130,6

4. Conclusion :

- Au vu des résultats précédents, classer par ordre croissant les constantes d'équilibre relatives à la décomposition de chacun de ces trois gaz, à 950°C.
- En déduire dans les mêmes conditions opératoires et d'après les prévisions thermodynamiques, quel est le gaz le plus carburant, et celui qui l'est le moins.

Exercice n°3

Le carbone étant fourni, il est adsorbé à la surface de la pièce, puis pénètre vers le cœur par diffusion. La concentration massique de carbone dans la pièce est donc une fonction dépendante de deux variables : le temps (t) et l'espace (x). On la notera C(x,t) = C.

- Rappeler la deuxième loi de Fick, dite aussi équation de diffusion. Préciser l'unité de C. Le coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite suit la loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$
 où E_a est l'énergie d'activation 145,5 kJ.mol⁻¹ et D₀ le facteur de fréquence 0,21 cm².s⁻¹
- Montrer que le coefficient de diffusion du carbone, à T = 950°C, vaut 1,28.10⁻¹¹ m².s⁻¹.

La teneur massique en carbone de l'acier non allié que l'on étudie est de 0,20 % initialement. On voudrait qu'à une profondeur de 0,5 mm, ce taux de carbone soit de 0,56 %. Le potentiel carbone de l'atmosphère, maintenu constant, vaut 0,80 %.

- Donner la définition du potentiel carbone d'une atmosphère cémentante. On rappelle que pour une concentration massique superficielle maintenue constante en carbone, la solution de la deuxième loi de Fick s'écrit :

$$\frac{(c-c_s)}{(c_0-c_s)} = \operatorname{erf}(u) \text{ avec } u = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \text{ où :}$$

- o erf est la fonction erreur
- o u est la variable de Cauchy
- o C la concentration massique de carbone à la profondeur x
- o C_s la concentration massique de carbone en surface
- o C₀ la concentration massique de carbone à cœur (ou initiale)

4. A quelle condition, la relation précédente est-elle encore valable avec les concentrations exprimées sous forme de pourcentages massiques (ou teneur massique ou taux) de carbone que l'on notera X , X_s et X_o ?
Nota : On rappelle la relation entre la concentration massique et le pourcentage massique en carbone : $C = \frac{\rho X}{100}$ où la masse volumique de l'acier est notée ρ .
5. Faire un schéma explicatif de l'interface atmosphère-métal regroupant les données de teneur en carbone en surface et en profondeur. Identifier clairement les valeurs de X , X_o et X_s .
6. A l'aide du tableau de valeurs de la fonction erf donné en annexe 1, estimer le temps de traitement à prévoir pour respecter le cahier des charges. Un raisonnement détaillé est attendu.
7. En utilisant le graphe en annexe 2, déterminer le pourcentage massique en carbone à la même profondeur, si la pièce était oubliée pendant 24 h dans le four à la même température. Justifier la réponse.

Exercice n°4

Pour contrôler le potentiel carbone de l'atmosphère utilisée, on utilise la méthode du fil résistif pour lequel une étude préalable a permis d'établir, à 950°C, la relation entre la résistance R et pourcentage massique de carbone % C : $R_{fil} = 2,15 + 24,8.\% C$

1. Rappeler succinctement le principe de ce contrôle. La teneur en carbone est-elle uniforme au niveau du fil résistif lors de la mesure de sa résistance ?
2. A 950°C, on mesure $R = 21,50 \Omega$. Que vaut le potentiel carbone ? A quoi peut-on attribuer la différence entre la valeur mesurée et la valeur théorique ?

Exercice n°5

Le four utilisé est un four à convection forcée.

1. Qu'est-ce que la convection forcée ? Quel est l'avantage d'utiliser ce type de four ?

On montre qu'à haute température, le transfert thermique dominant est le rayonnement. En effet, la loi de Stefan quantifie la puissance totale rayonnée par unité de surface d'un corps en fonction de sa température par la relation : $P_s = \sigma T^4$ où σ est la constante de Stefan-Boltzmann = $5,67.10^{-8}$ uSI.

2. Calculer la puissance surfacique rayonnée par des résistances chauffées à 950°C. Préciser son unité.

Annexe 1 : Tableau de valeurs de la fonction erf (u)

u	erf(u)
0	0,000
0,053	0,060
0,106	0,119
0,159	0,178
0,212	0,236
0,265	0,292
0,318	0,347
0,371	0,400
0,424	0,451
0,477	0,500
0,53	0,546
0,583	0,590
0,636	0,632
0,689	0,670
0,742	0,706
0,795	0,739
0,848	0,770
0,901	0,797
0,954	0,823
1,007	0,846
1,06	0,866
1,113	0,885
1,166	0,901
1,219	0,915
1,272	0,928
1,325	0,939
1,378	0,949
1,431	0,957
1,484	0,964

Annexe 2 : Profil de la concentration du carbone dans l'acier

