

BTS Traitement des matériaux 3013

Partie commune

Exercice 1: ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE L'ALLIAGE Ni-Cu

Données :

Masses molaires atomiques : $M(\text{Ni}) = 58,72 \text{ g. mol}^{-1}$ et $M(\text{Cu}) = 63,50 \text{ g. mol}^{-1}$

Le cuivre et le nickel cristallisent dans le système cubique à faces centrées (C.F.C.)

Rayon atomique du cuivre: $R_{\text{Cu}} = 127,8 \text{ pm}$

Rayon atomique du nickel : $R_{\text{Ni}} = 124,6 \text{ pm}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,023.1023 \text{ mol}^{-1}$

1. Etude du réseau de nickel pur
 - a. Dessiner une maille élémentaire cubique à faces centrées sur laquelle vous ferez apparaître la position des atomes.
 - b. Dessiner sur le même schéma, une direction selon laquelle les atomes sont tangents entre eux.
 - c. En déduire la relation entre R le rayon atomique, et a l'arête de la maille.
 - d. Calculer l'arête de la maille de nickel pur.

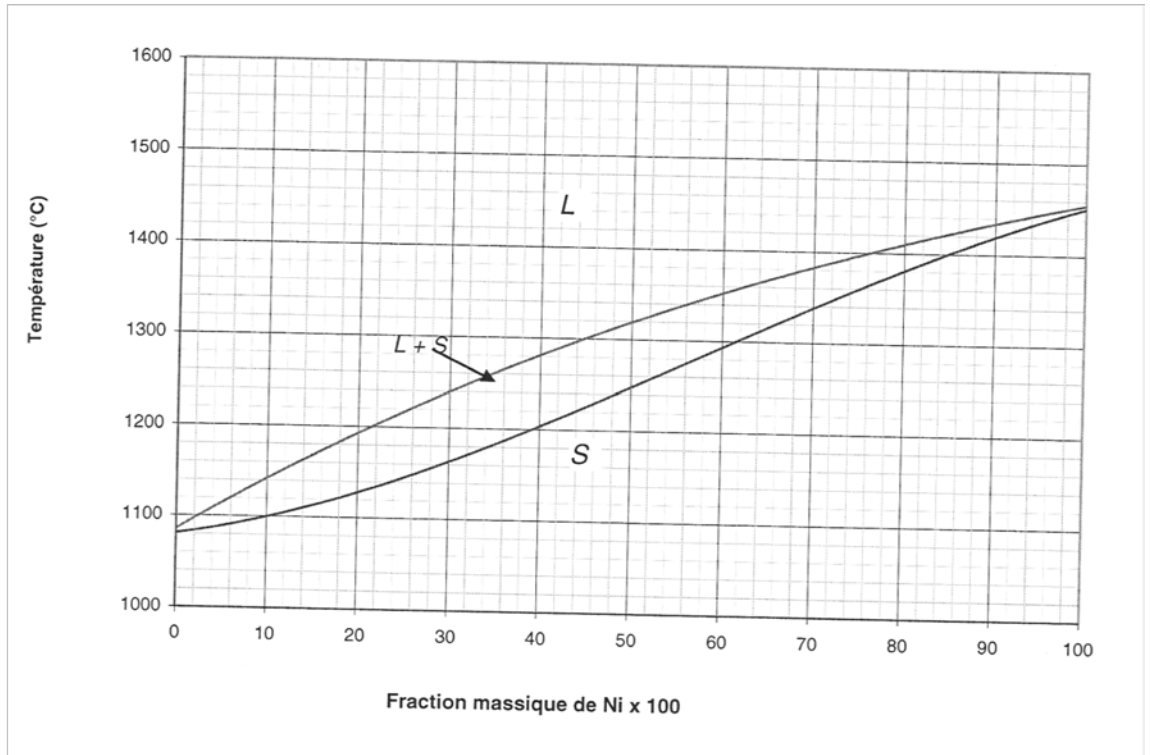
On rappelle la relation exprimant la masse volumique d'un métal cristallisant dans le système cubique : $\rho = \frac{Mn}{N_A a^3}$, a est l'arête de la maille, N_A le nombre d'Avogadro, M la masse molaire atomique du métal.

- e. Que représente le terme n dans cette relation ? Quelle est la valeur de n dans le cas d'une maille cubique à faces centrées ?
 - f. Calculer la masse volumique du nickel, et exprimer ce résultat en g.cm^{-3} avec trois chiffres significatifs.

2. Etude de l'alliage Nickel — Cuivre

Cet exercice porte sur l'étude d'un alliage binaire Ni-Cu dont la composition massique fournie par le fabricant est décrite par les fractions massiques x_{Ni} et x_{Cu} respectivement $x_{\text{Ni}} = 0,48$; $x_{\text{Cu}} = 0,52$

On donne le diagramme des alliages Cuivre – Nickel : .



- Quelle hypothèse peut-on faire sur l'alliage considéré concernant le type de solution solide (substitution ou insertion) ?
- La miscibilité du cuivre dans le nickel est-elle possible en toutes proportions ?
- On dispose de l'alliage sous forme liquide dont la composition est celle précisée plus haut, donner la température de début de solidification de l'alliage étudié. Déterminer, à l'aide du diagramme, la teneur en nickel en début de formation des grains.
- Quelle est la température en fin de solidification de l'alliage étudié ?
- En déduire la teneur théorique en nickel à la périphérie des grains si on suppose qu'il n'y a pas de diffusion à l'état solide ? Ce phénomène se nomme «ségrégation mineure». A partir des indications fournies, préciser en quoi consiste ce phénomène.

Exercice 2: Traitement thermique d'un alliage Al-Cu

1. Mise en solution

Le traitement thermique d'un alliage d'aluminium avec 4 % de cuivre commence par une mise en solution, pour atteindre le domaine de la solution solide a.

On considère une pièce de masse $m = 150 \text{ g}$ en alliage d'aluminium avec un pourcentage massique de 4% de cuivre.

La mise en solution doit se faire à $(550 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$.

La pièce, initialement à 20°C est introduite dans un four à convection à 550°C .

On précise que la loi de Newton s'écrit : $\theta - \theta_a = (\theta_0 - \theta_a) e^{-kt}$

θ_0 : température initiale de la pièce (en $^\circ\text{C}$)

θ_a : température (en $^\circ\text{C}$) du milieu dans lequel la pièce est introduite

t : temps (en s)

$k = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (pour la pièce étudiée)

- a. A partir de la loi de Newton pour la convection, déterminer la durée nécessaire pour que la pièce atteigne 545°C.
- b. Après la montée en température, on prévoit un temps de maintien de 15 min. Pourquoi ? Citer au moins une raison de ce maintien à température. Quels sont les phénomènes physiques mis en jeu ?

2. Trempe à l'eau

Un lot de 8 pièces de 150 g chacune, initialement à 550°C, est immergé dans un bac de trempe contenant 50 L d'eau à 20,2°C. L'opération de trempe est terminée en 50 s.

On utilisera les capacités thermiques massiques suivantes pour l'eau et pour l'alliage :

$$c_o = 4180 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1} ; c_a = 920 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

- a. Lors de la trempe, on peut estimer que les échanges avec le milieu extérieur sont négligeables, justifier cette hypothèse. Dans cette hypothèse, comment qualifier la transformation subie par le système constitué de l'ensemble du lot de pièces et de l'eau ?
- b. Donner les expressions littérales des transferts thermiques entre l'eau et le lot de pièce, en fonction des caractéristiques du système et des températures initiales et finales.
- c. En déduire la température finale de l'eau.

Exercice 3 – Anodisation

1. Montage du bain d'anodisation :

Un technicien doit préparer 50 L de bain d'anodisation sulfurique de solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration 200 g.L⁻¹. Il utilise de l'acide sulfurique commercial dont les caractéristiques sont : Pourcentage massique : 95% Densité : d=1,83 Masse molaire H₂SO₄ : M= 98 g.mol⁻¹

- a. Calculer la masse de solution commerciale concentrée à prélever.
- b. Calculer le volume de solution commerciale concentrée à prélever.
- c. Quelle précaution manipulative faut-il prendre lors de la dilution d'un acide concentré ?

2. Contrôle de la qualité du bain d'anodisation

Un premier dosage de contrôle est effectué par pH-métrie, juste avant d'utiliser le bain. Un volume de 5,0 mL de bain est dosé par une solution de soude à 1,00 mol.L⁻¹.

L'équation de la réaction du dosage s'écrit : $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) - 2 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

La courbe du suivi pH métrique est donnée à la figure 1 ci-dessous :

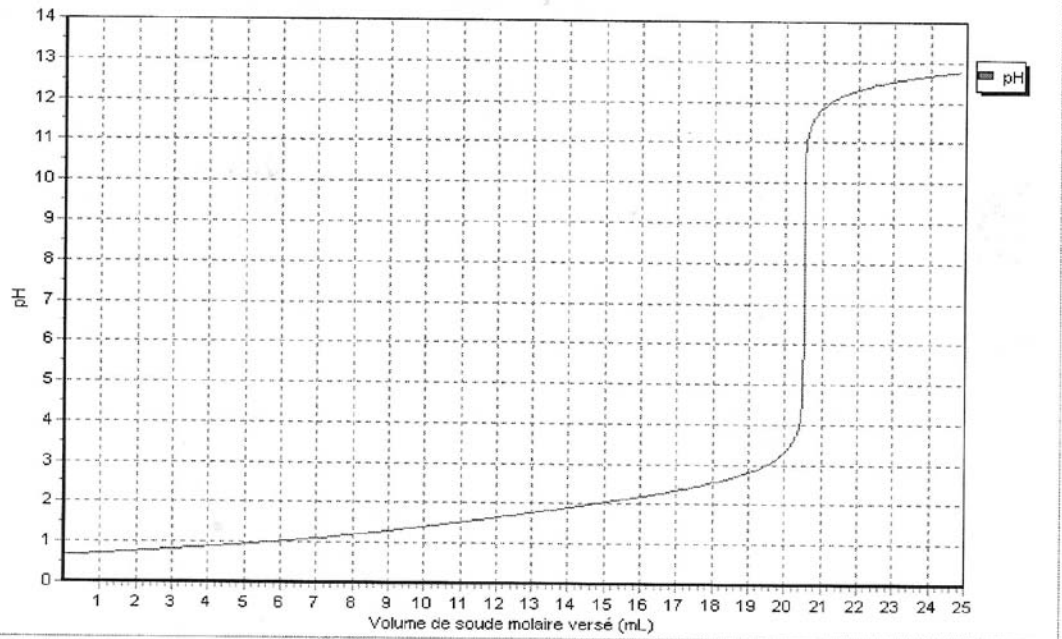


Figure 1 : Suivi pH-métrique du dosage d'un bain d'anodisation

- Quelle est théoriquement la valeur du pH à l'équivalence ? Expliciter la réponse.
- Calculer la concentration molaire du bain en acide sulfurique.
- La concentration massique en acide sulfurique doit être de $(200 \pm 5) \text{ g.L}^{-1}$. Le bain est-il conforme ?

3. Anodisation sulfurique

La pièce en alliage d'aluminium est plongée dans un bain d'acide sulfurique à 200 g.L^{-1} puis traversée par un courant pour être anodisée. La deuxième électrode est en plomb.

La réaction principale s'écrit : $2 \text{ Al(s)} + 3 \text{ H}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3 \text{ H}_2\text{(g)}$

Les couples mis en jeu sont : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)} / \text{Al(s)}$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{(g)}$

- Justifier que la réaction ci-dessus est une réaction d'oxydo-réduction en écrivant les demi-équations associées.
- A quel pôle du générateur faut-il relier la pièce en aluminium ?
- Une légère effervescence est observée au niveau de l'électrode de plomb ; quelle est son origine ?
- Donner l'objectif principal de l'anodisation

BTS Traitement des matériaux 3013

Partie spécifique

Les parties A et B sont indépendantes

Exercice 1 : Nitruration d'un acier

Une pièce en acier fortement allié utilisée en outillage subit un traitement thermo-chimique visant à modifier ses propriétés mécaniques superficielles.

Pour cela, on fait diffuser de l'azote à sa surface. Deux procédés sont envisageables : la nitruration gazeuse et la nitruration ionique.

Données :

- $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- Les tables thermodynamiques fournissent l'entropie molaire standard S° et l'enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H^\circ_{298}$ à 25°C .

	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
S° (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	191,5	130,6	192,5
$\Delta_f H^\circ_{298}$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0	0	-46,19

On suppose que ces grandeurs thermodynamiques restent constantes sur l'intervalle des températures considérées dans la suite (approximation d'Ellingham).

1. Premier procédé : nitruration gazeuse à pression atmosphérique
 - a. Quelle propriété mécanique souhaite-t-on modifier lors de ces traitements ?
En nitruration gazeuse, l'élément azote est apporté au contact de la pièce par l'ammoniac. L'apport de ce gaz dans le four est réalisé en continu. Dans cette enceinte, l'ammoniac se décompose également selon la réaction suivante :
 $\text{NH}_3(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$
 - b. Donner l'expression de sa constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des différents gaz.
 - c. Calculer l'entropie standard de réaction à 298 K : $\Delta_r S^\circ_{298}$. Justifier le signe de cette grandeur.
 - d. Montrer que la valeur l'enthalpie standard de réaction à 298 K $\Delta_f H^\circ_{298}$ vaut :
 $\Delta_f H^\circ_{298} = 92,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
Donner l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction de dissociation de l'ammoniac $\Delta_f G^\circ_{298}$ à 298 K puis calculer sa valeur.
Montrer que la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction vaut environ $K = 1,5 \cdot 10^{-6}$ à 298K. Que pouvez-vous en déduire sur l'avancement de cette réaction ?
 - e. On étudie maintenant l'équilibre de la décomposition à la température de traitement, soit 550°C .
Citer un intérêt de travailler à 550°C .
Calculer l'enthalpie libre standard de réaction de dissociation de l'ammoniac

$\Delta_f G^\circ_{823}$ à 550°C.

En déduire la valeur de la nouvelle constante d'équilibre lorsque l'ammoniac se trouve dans le four à 550°C.

- f. En comparant les deux constantes d'équilibre, l'augmentation de température est-elle favorable à la décomposition de l'ammoniac?
Pouvait-on prévoir cette évolution au regard du caractère exothermique ou endothermique de la réaction? Argumenter la réponse.
Justifier alors l'apport continu d'ammoniac dans le four.

2. Deuxième procédé : Nitruration sous Vide (ou nitruration ionique)

Généralement, en nitruration ionique, le vide est établi via une pompe Roots (pompe à palettes) reliée à une pompe à diffusion. On injecte ensuite un mélange gazeux de dihydrogène et diazote dans l'enceinte. Entre les parois du four et la pièce à traiter, on impose une différence de potentiel pour qu'il se forme un plasma ionique composé essentiellement d'ions N^+ , d'ions H^+ et d'électrons.

- a. Dans quelle catégorie de vide se fait la nitruration ionique?
b. Quel est le rôle de chacune des pompes?
c. Proposer un schéma de principe permettant d'illustrer ce qui se passe dans le four lors de la nitruration.
Préciser notamment :
– le potentiel (positif ou négatif) auquel on place les pièces à traiter l'endroit où se forme le plasma
– le sens de déplacement des cations N^+ .
d. Pourquoi n'est-il pas forcément nécessaire de chauffer préalablement les pièces à nitrurer ? Expliciter la réponse.
e. Quels sont les effets sur la température des pièces dans le four lorsque la pression ou la différence de potentiel varient ? Expliciter la réponse.

Exercice n°2 : Utilisation en cristallographie

Un laboratoire d'analyses réalise selon les normes en vigueur le diagramme de diffraction X d'un métal supposé pur. La longueur d'onde de la radiation X incidente est : $\lambda = 0,15418$ nm.

Le but est de déterminer la nature de la structure cristalline de ce métal (cubique centré ou cubique à faces centrées).

On obtient le diagramme de diffraction en ANNEXE 1 page. Les pics obtenus correspondent aux maxima de l'intensité $I = f(2\theta)$ du rayonnement diffracté par les différentes familles de plans réticulaires de la structure métallique.

On rappelle la loi de Bragg pour l'ordre $n=1$: $2 d_{hkl} \sin \theta = \lambda$

– la distance inter-réticulaire est donnée par la relation $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

– h, k, l sont les indices de Miller de la famille de plans et a le paramètre de la maille élémentaire

1. A partir du diagramme de diffraction en ANNEXE 1, relever les valeurs de 2θ et compléter le tableau.
2. Calculer les distances inter-réticulaires correspondant aux angles θ précédents et

présenter les résultats dans le tableau de l'ANNEXE 1.

Les conditions de diffraction sont les suivantes :

- type de structure Cubique Centrée (C.C.) ; $h + k + l$ est un nombre pair. On donne classés dans l'ordre croissant les 4 premiers types de familles de plans diffractant qui sont respectivement : $\{110\}$; $\{200\}$; $\{211\}$; $\{220\}$.
- type de structure Cubique Faces Centrées (C.F.C.) ; h, k, l de même parité. On donne classés dans l'ordre croissant les 4 premiers types de familles de plans diffractant qui sont respectivement : $\{111\}$; $\{200\}$; $\{220\}$; $\{311\}$.

3. A partir des résultats précédents, identifier le type de structure du métal étudié. Un raisonnement clair est attendu. Donner alors une valeur du paramètre de la maille
4. Représenter sur un schéma de la structure C.F.C. le plan (111).

Exercice n°3 : Contrôle non destructif

On désire détecter les défauts volumiques dans une tôle en acier de 5,0 mm d'épaisseur. Pour cela, on envoie un faisceau de rayons X d'énergie 100 keV et on analyse l'intensité du faisceau transmis. L'acier absorbe partiellement ces rayonnements.

La transmission T suit la relation $I / I_0 = e^{-\mu x}$

Avec I_0 : intensité de l'onde incidente

I : intensité de l'onde transmise

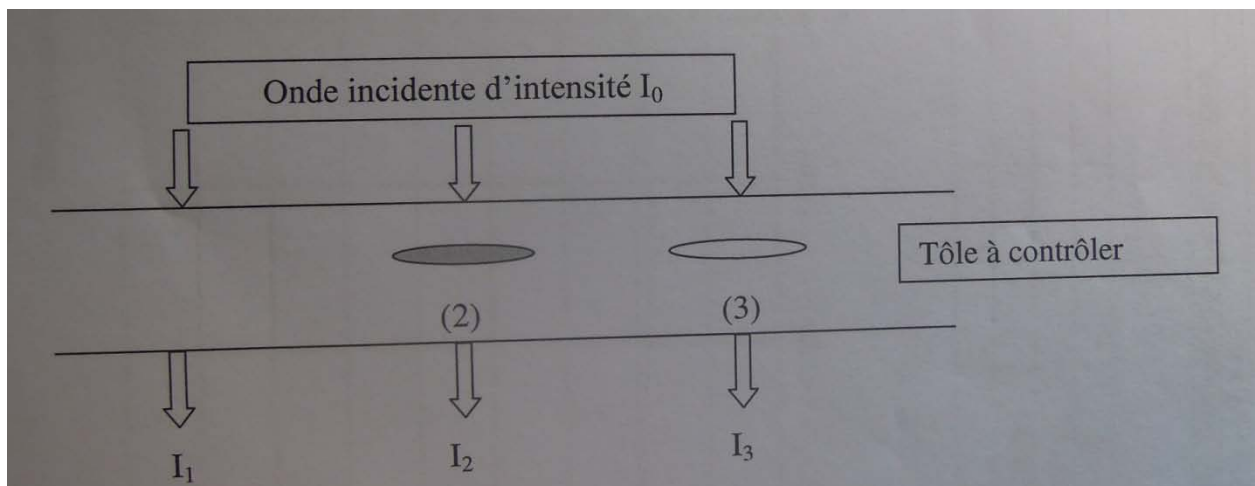
μ : coefficient d'absorption du métal

x : épaisseur du métal traversé

1. Donner l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des rayons X.
2. La tôle à analyser est sans défaut, on admet que $t = 0,293 \text{ mm}^{-1}$. Calculer la transmission I / I_0 .
3. Contrôle des défauts :

Le schéma suivant représente une portion de cette même tôle avec deux types de défauts :

- une inclusion d'un métal plus absorbant (cas 2)
- une soufflure contenant un gaz supposé non absorbant (cas 3).



- Classer qualitativement par ordre croissant, en justifiant, les intensités I_1 , I_2 et I_3
- Conclure par une phrase explicative sur l'objectif et l'intérêt de cette méthode.

Diagramme de Diffraction avec $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$

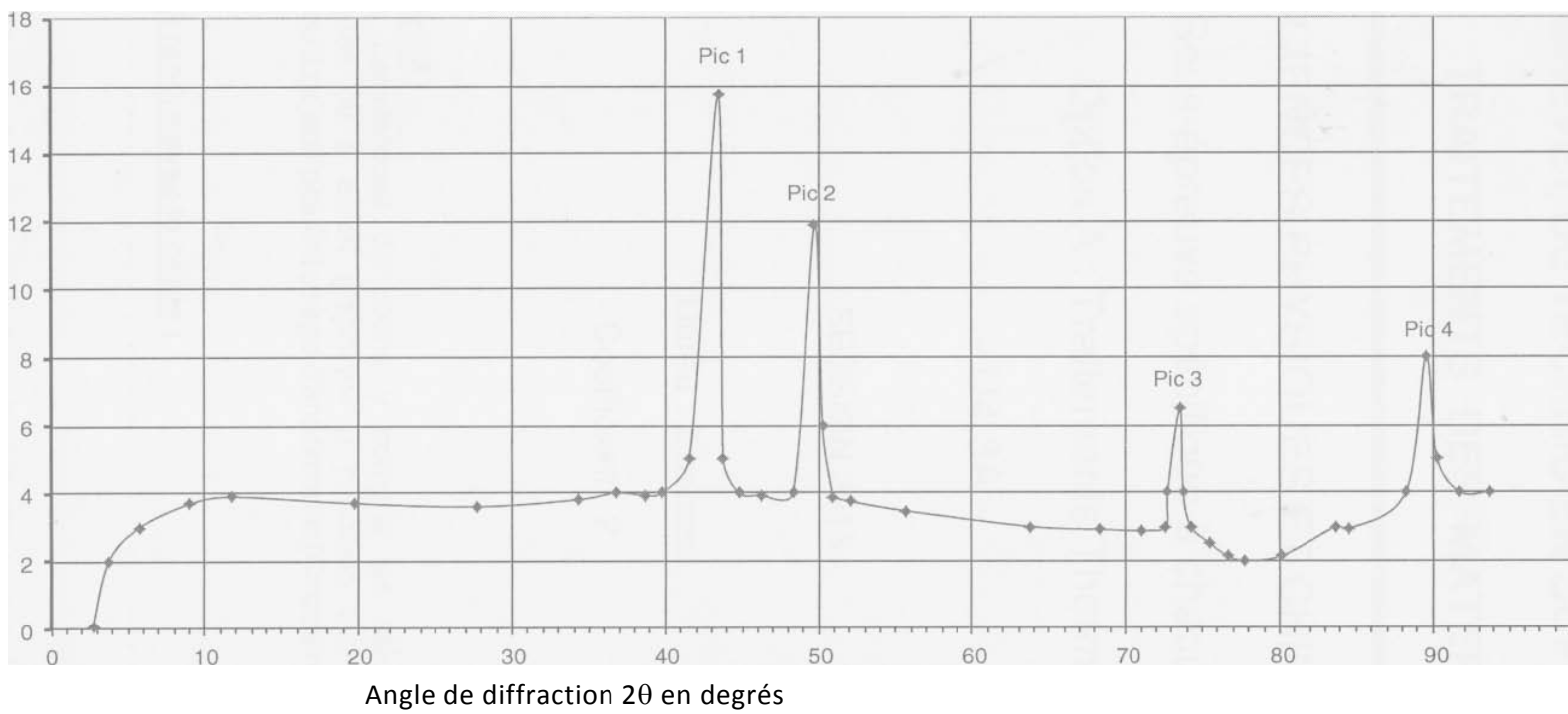


Tableau de résultats :

pic	1	2	3	4
2θ (en degrés)				
θ (en degrés)				
d_{hkl} (en m)				