

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR
TRAITEMENTS DES MATÉRIAUX

SCIENCES PHYSIQUES APPLIQUÉES

Sous-épreuve spécifique à chaque option

Option A : Traitements Thermiques

- U4.3A -

SESSION 2021

Durée : 2 heures

Coefficient : 2

Matériel autorisé :

- L'usage de la calculatrice avec mode examen actif est autorisé.
- L'usage de la calculatrice sans mémoire, « type collègue », est autorisé.

Documents à rendre avec la copie :

- Annexes 3 et 4page 10/11
- Annexe 5page 11/11

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet comporte 11 pages, numérotées de 1/11 à 11/11.

Ce sujet comporte deux exercices totalement indépendants : l'exercice 1 traite de la nitruration gazeuse effectuée au service des traitements thermochimiques d'une entreprise et l'exercice 2 traite de l'évolution de la température d'un échantillon lors d'une trempe à l'huile.

Données pour l'ensemble du sujet

- Données thermodynamiques à 25°C :

	NH ₃ (g)	N ₂ (g)	H ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	- 46,2	0	0
S° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	192,5	190,7	130,6

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$.

Rappels :

- La fraction molaire x_i d'une espèce chimique i dans un mélange est égale au rapport de la quantité de matière n_i de cette espèce chimique sur la quantité de matière totale n_{tot} du mélange :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$$

- La pression partielle p_i d'un gaz dans un mélange est $p_i = x_i \cdot P$; P étant la pression totale.

Exercice 1 - Contrôle d'une atmosphère de nitruration - 12 points

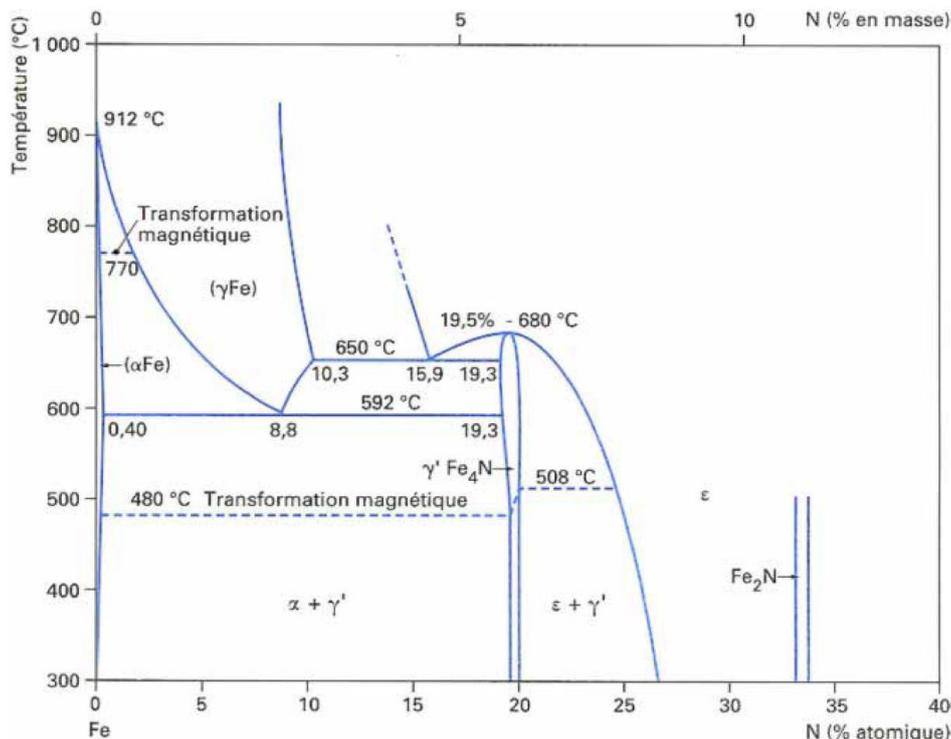
Une entreprise est spécialisée dans les traitements thermochimiques. Une de ses activités principales est la nitruration gazeuse.

L'objectif de l'exercice est de savoir si l'atmosphère du four de nitruration gazeuse est bien adaptée au traitement souhaité, recherché par l'entreprise.

1.1. Généralités sur la nitruration

1.1.a. La nitruration

- Rappeler ce qu'est une nitruration.
- Indiquer le but recherché par la nitruration en termes de propriétés mécaniques.
- Dans une nitruration conventionnelle, préciser dans quelle phase doit être l'acier.
- À l'aide du diagramme binaire Fe-N, représenté ci-dessous, indiquer la température maximale à ne pas dépasser.



1.1.b. Les nitrides de fer

Lors d'une nitruration, on obtient en extrême surface une couche de combinaison (appelée couramment couche blanche) formée de nitrides de fer γ' et ϵ .

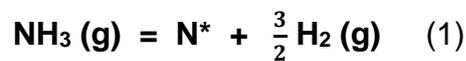
- D'après le diagramme binaire, quel est le nitrure de fer (γ' ou ε) le plus riche en azote ? Justifier votre réponse.

Le nitrure de fer γ' correspond à une structure cubique faces centrées dans laquelle un atome d'azote occupe le site octaédrique du centre de la maille.

- Schématiser la maille et expliquer pourquoi ce nitrure a pour formule stœchiométrique Fe_4N .

1.2. La nitruration gazeuse

L'entreprise possède des fours de nitruration gazeuse à pression atmosphérique. Dans ce type de nitruration, on rappelle que l'azote atomique noté N^* est généré en surface de la pièce par craquage catalytique d'ammoniac gazeux selon la réaction (1) d'équation :



Pour contrôler la quantité d'azote générée en surface de l'acier, il faut pouvoir évaluer l'activité nitrurante de l'atmosphère de traitement. On utilise pour cela k_N le « potentiel azote » aussi appelé « pouvoir nitrurant » défini par :

$$k_N = \frac{p_{\text{NH}_3}}{(p_{\text{H}_2})^{3/2}}$$

1.2.a. Les pressions étant données en bar, donner l'unité de k_N .

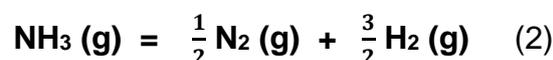
1.2.b. Ecrire l'expression de la constante d'équilibre $K_1(T)$ de la réaction (1) en fonction de la pression partielle en ammoniac p_{NH_3} , de la pression partielle en dihydrogène p_{H_2} et de l'activité de l'azote atomique a_N à l'équilibre. On considère que les pressions sont exprimées en bar.

Exprimer a_N en fonction de $K_1(T)$ et k_N .

L'entreprise souhaite éviter la formation de la couche de combinaison (nitrures de fer γ' et ε) au cours du processus de nitruration pour n'avoir que la couche de diffusion. Pour cela, il est indispensable de contrôler le potentiel azote k_N .

Aussi l'entreprise décide de s'équiper d'une sonde Datanit® dont la fiche technico-commerciale est donnée en **annexe 1 page 8**.

Le principe de fonctionnement de la sonde Datanit® est fondé sur la dissociation totale de l'ammoniac modélisée par la réaction (2) dont l'équation est :



1.3. Etude théorique de la réaction.

- 1.3.a.** En vous appuyant sur l'**annexe 1 page 8**, repérer par son numéro à quel endroit dans la sonde cette réaction (2) se produit et relever l'extrait de la notice qui sous-entend que cette réaction doit être totale.
- 1.3.b.** Déterminer la valeur de la constante d'équilibre $K_2(T)$ à 550°C associée à cette réaction (2). Conclure.
- 1.3.c.** Une augmentation de température serait-elle favorable à cette dissociation ? Justifier votre réponse.
- 1.3.d.** La présence du catalyseur permet-elle de rendre totale cette réaction ?
- 1.3.e.** On considère que l'atmosphère dans le four est composée de a moles d'ammoniac, b moles de diazote et c moles de dihydrogène. Compléter le tableau en **annexe 3 page 10**. Pour la dernière ligne, admettre que la réaction est totale.

1.4. Evaluation de la fraction molaire en ammoniac NH_3 de l'atmosphère de nitruration

- 1.4.a.** Donner la relation entre la pression partielle p_{NH_3} et la fraction molaire x_{NH_3} . Montrer que les expressions de k_N données en 1.2 et dans la notice technique sont analogues et en déduire la nécessité de déterminer x_{NH_3} .
- 1.4.b.** Les relations établies en question 1.3.e permettent d'établir que la fraction molaire en ammoniac est :

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{x'_{\text{H}_2} - x_{\text{H}_2}}{\frac{3}{2} - x'_{\text{H}_2}}$$

Calculer x_{NH_3} la fraction molaire en ammoniac dans le four si le premier capteur mesure une fraction molaire d'hydrogène $x_{\text{H}_2} = 0,70$ et le deuxième capteur $x'_{\text{H}_2} = 0,81$.

Déterminer alors la valeur du pouvoir nitrurant k_N , selon la relation de la notice technico-commerciale pour une pression totale de 1 bar.

- 1.4.c.** Grâce au diagramme de Lehrer donné en **annexe 4 page 10**, déterminer la valeur du pouvoir nitrurant maximale à ne pas dépasser, à 550°C, pour n'obtenir qu'une couche de diffusion.

L'objectif souhaité par l'entreprise est-il atteint ?

Exercice 2 - Trempe à l'huile - 8 points

Extraits de la norme ISO 9950

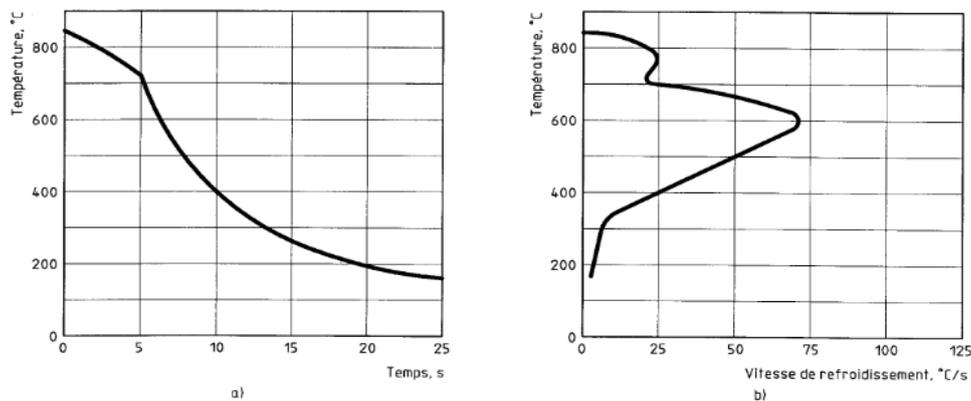
« Lors de la trempe de l'acier, le refroidissement est normalement la phase la plus critique du procédé. Pour le refroidissement, l'unité de traitement thermique doit choisir entre différents types de milieux de refroidissement [...]

Un certain nombre de méthodes ont été utilisées pour évaluer les milieux de refroidissement [...] La méthode la plus courante pour l'essai direct est la méthode dite de la sphère d'argent, dans laquelle une sphère d'argent (éprouvette) comportant en son centre un thermocouple est chauffée puis trempée dans le milieu de refroidissement en question [...]

La variation de la température en fonction du temps, au centre de la sonde, est enregistrée. La vitesse de refroidissement peut être enregistrée simultanément ou déterminée par la suite. »



Dans l'entreprise, un technicien est chargé d'étudier la vitesse de refroidissement d'un échantillon d'acier lors d'une opération de trempe à l'huile. Il suit l'évolution de la température de l'échantillon en fonction du temps et trace les courbes ci-après.



— Courbes types température/temps (a) et température/vitesse de refroidissement (b) pour l'éprouvette refroidie dans une huile de trempe

2.1. L'article en **annexe 2 page 9** présente les phénomènes physiques mis en jeu lors de la trempe.

2.1.a. Chaque phase mise en jeu correspond à une zone des courbes. Les valeurs des températures de transition entre les phases sont estimées à $\theta_1 = 750^\circ\text{C}$ et $\theta_2 = 300^\circ\text{C}$.

Placer les températures et identifier ces zones sur les courbes expérimentales en **annexe 5 page 11 à rendre**.

2.1.b. Expliquer pourquoi le refroidissement est peu efficace, lors de la phase de caléfaction.

Dans l'industrie, indiquer une méthode permettant de réduire la durée de cette phase.

2.1.c. Une des phases est l'ébullition. Préciser la composition des bulles.

2.2. L'analyse des courbes de refroidissement permet de déterminer les différents paramètres recensés dans le tableau de l'**annexe 5 page 11 à rendre**.

Compléter ce tableau en faisant apparaître les tracés permettant d'obtenir ces résultats.

2.3. En métallurgie, on s'intéresse souvent à la durée nécessaire pour passer de 700°C à 300°C car c'est l'intervalle moyen au cours duquel ont lieu la plupart des transformations métallurgiques.

- Par une lecture graphique, déterminer cette durée notée habituellement Δt_{700}^{300}
- Calculer alors la vitesse moyenne $\overline{\Delta V}_{700}^{300}$ de refroidissement entre 700°C et 300 °C.
- Comparer $\overline{\Delta V}_{700}^{300}$ à la valeur de vitesse instantanée à 300°C déterminée à la question 2.2. Commenter.

2.4. Après quelques temps d'utilisation, le technicien réalise de nouvelles mesures et trouve pour les températures de transition entre les phases $\theta_1' = 710$ °C et $\theta_2' = 266$ °C.

En vous appuyant sur l'encart « évolution commune des températures de transition » de l'**annexe 2 page 9**, indiquer les risques encourus par cette variation des températures de transition et citer un phénomène qui pourrait être à l'origine de ces variations.



www.scr-sa.ch

Sonde Datanit

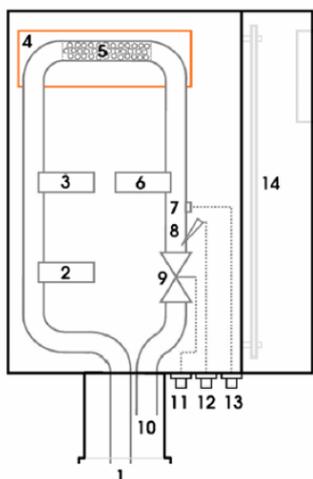
Grâce au contrôle d'atmosphère
Réduisez votre consommation de gaz jusqu'à 50%



- Pour tous les traitements de Nitruration et de Nitrocarburation
- Pour tous les types de fours, y compris basse pression
- Etalonnage automatique
- Reproductibilité de vos traitements garantie
- Permet d'obtenir la traçabilité de votre production

Principe de mesure

La sonde Datanit est composée de plusieurs cellules de mesure qui se complètent pour mesurer la composition de l'atmosphère gazeuse (voir figure ci-dessous).



- | | |
|-------|--------------------------------|
| 1. | Entrée des gaz |
| 2. | Capteur d'hydrogène (résiduel) |
| 3. | Sonde à oxygène |
| 4. | Craqueur |
| 5. | Catalyseur |
| 6. | Capteur d'hydrogène (craqué) |
| 7-13. | Entrée gaz de calibration |
| 8-12. | Venturi |
| 9-11. | Vanne |

Le gaz est aspiré dans la sonde par injection d'une faible quantité d'azote à haute vitesse (effet Venturi).

Une sonde lambda détermine sa pression partielle d'oxygène. Il traverse ensuite un capteur d'hydrogène, puis un craqueur et enfin un second capteur d'hydrogène. La différence de pression partielle d'hydrogène entre les deux capteurs permet de calculer la pression partielle d'ammoniac. Les pressions partielles des autres gaz (CO, CO₂, N₂, H₂O), qui sont - au contraire de l'ammoniac - en équilibre dans le four, sont calculées à partir de la mesure de l'hydrogène après craquage et de l'oxygène.

Ces mesures, complétées par celle de la pression dans le four, permettent de calculer les grandeurs caractéristiques :

$$k_N = \frac{x_{NH_3}}{x_{H_2}^{3/2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{P}}$$

$$k_C = \frac{x_{CO}^2}{x_{CO_2}} \cdot P$$

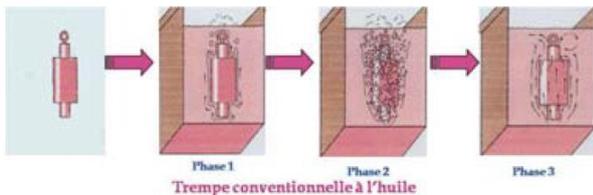
$$k_O = \frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}$$

où x_i est la fraction molaire du gaz i et P la pression totale dans le four. Les calculs prennent en compte la température de traitement.

**Annexe 2 : Extrait de l'article « La drasticit   » de Eric Frad  
publié dans la revue « Traitements Thermiques » n  387 de mai 2008**

Dans les liquides vaporisables tel que l'eau, l'huile ou les polymères on peut observer lors du refroidissement trois phases distinctes.

Nota : dans le cas de l'eau en basse température ou d'une faible concentration en polymère la première phase peut être très courte et ne pas apparaître sur les tracés d'enregistrement normatifs actuels.



Phase 1 : Phase dite « phase vapeur » ou « phase caléfaction »

Période de refroidissement lent durant laquelle une gaine de vapeur entoure la pièce. Ce film est formé par l'évacuation des calories de la pièce. Le transfert de chaleur se fait alors à travers le film par radiation et conduction.

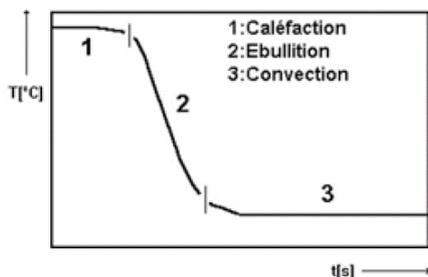
Phase 2 : Phase dite « phase ébullition »

Le fluide de trempe est en contact avec la pièce. On obtient par conséquent, une vitesse de refroidissement très élevée.

Phase 3 : Phase dite « phase convection »

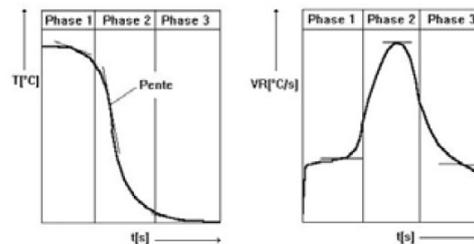
L'ébullition cesse et la chaleur s'évacue par convection. C'est une phase de refroidissement lent.

Ces trois phases peuvent aisément être vérifiées en laboratoire (doc. Houghton).



Pour obtenir davantage d'information lors de l'exploitation de courbes de refroidissement, ou pour changer son angle de vision, on a

recours à une autre forme de courbe de refroidissement: la dérivée. En effet, les trois phases d'un refroidissement, que l'on peut voir sur un diagramme Temps-température, peuvent aussi être représentées sur une courbe dérivée de la température et du temps (Soit le temps [s] en abscisse, et la vitesse de refroidissement [  C/s] en ordonnée).



C'est l'enregistrement de ces deux profils, la détermination de points caractéristiques et le suivi de leur évolution qui intéresse le praticien.

Evolution communes des températures de transition :

- les deux points caractéristiques en hausse/risque: manque de dureté/causes possibles:   levation de la viscosité par oxydation ou par huiles étrangères
- les deux points caractéristiques en baisse/risques: tapures, déformations, manque de duretés/causes possibles : pollution par eau, liquide de craquage, huiles étrangères
- température de transition entre la phase de caléfaction et d'ébullition nucl  e en hausse et température de transition entre la phase d'ébullition nucl  e et la phase de convection en baisse/risques : faibles car faibles dérives en général mais les risques seront proportionnels à la dérive/causes possibles : rodage de l'huile neuve, oxydation, pollution.
- température de transition entre la phase de caléfaction et d'ébullition nucl  e en baisse et température de transition entre la phase d'ébullition nucl  e et la phase de convection en hausse/risque : manque de dureté/causes possibles : dégradation par oxydation plus craquage.

Feuille à rendre avec la copie

Annexe 3 : Question 1.3.e.

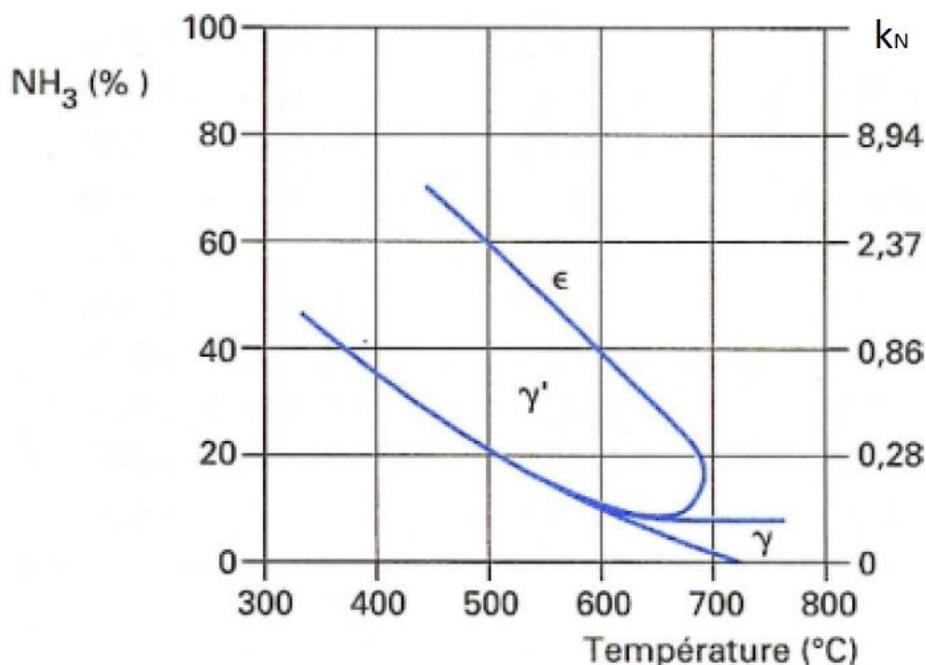
On considère le tableau d'avancement ci-dessous où l'état initial représente la composition de l'atmosphère à l'entrée du craqueur et l'état final représente la composition à la sortie du craqueur.

y_m : avancement maximal

Remarque : Habituellement l'avancement est noté x mais pour ne pas confondre ici avec la notation de la fraction molaire x_i on a choisi de le noter y .

	$\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g})$			Quantité totale de gaz (mol)	Fraction molaire en dihydrogène
Etat initial (mol)	a	b	c	$n_{\text{tot}} = \dots\dots\dots$	$x_{\text{H}_2} = \dots\dots\dots$
Etat final (mol)	$a - y_m$	$b + \dots\dots$	$c + \dots\dots$	/	/
	0	$\dots\dots\dots$	$\dots\dots\dots$	$n'_{\text{tot}} = \dots\dots\dots$	$x'_{\text{H}_2} = \dots\dots\dots$

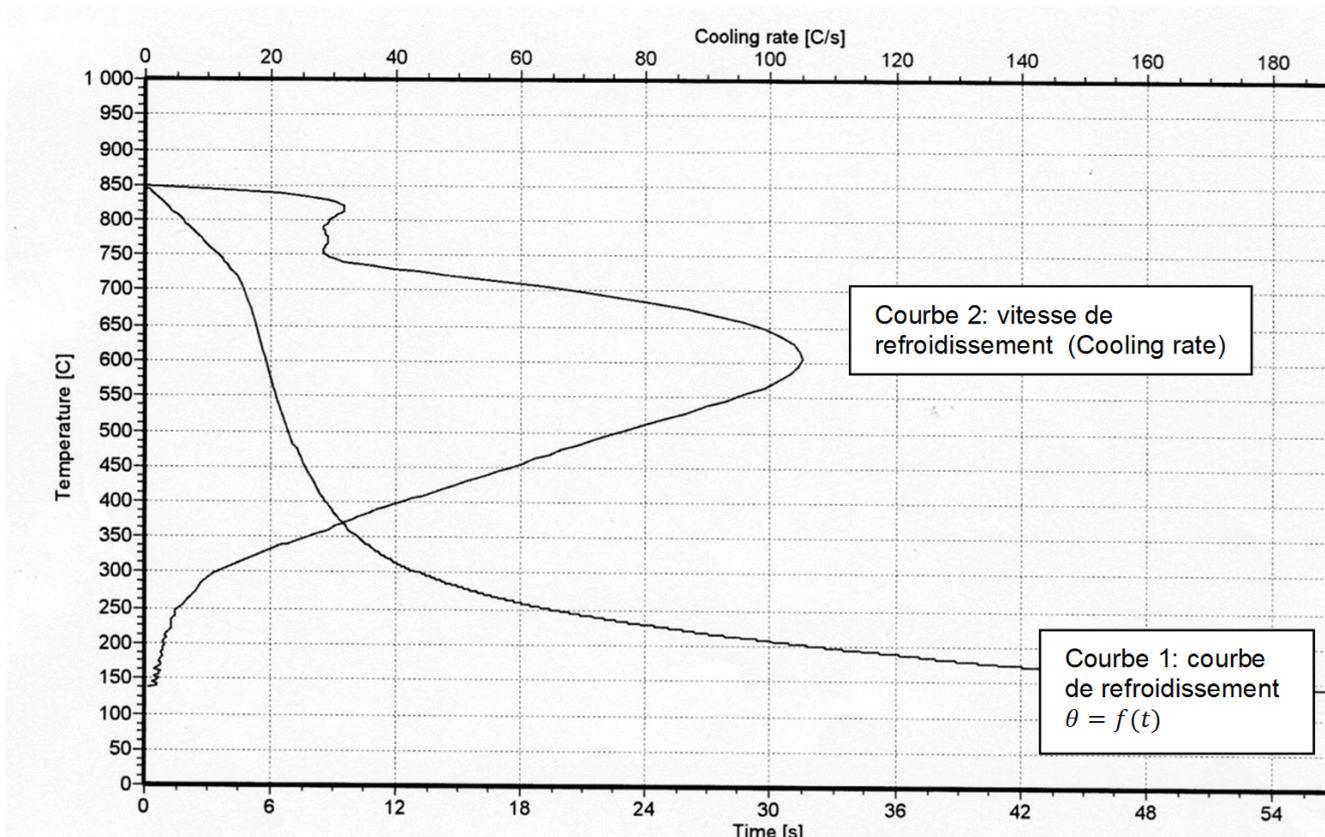
Annexe 4 : Diagramme de Lehrer – Domaines d'existence des phases en relation avec le potentiel nitrurant et la température [Techniques de l'Ingénieur - M1227]



Feuille à rendre avec la copie

Annexe 5 : Courbes de drasticité de l'huile de trempe étudiée

Questions 2.1.a ; 2.2 ; 2.3



Caractéristiques de refroidissement	Valeur déterminée
Vitesse maximale de refroidissement, °C/s	...
Température à la vitesse maximale de refroidissement, °C	...
Vitesse de refroidissement à 300°C en °C/s	...