

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR

TRAITEMENTS DES MATERIAUX

SCIENCES PHYSIQUES APPLIQUEES

Sous-épreuve spécifique à chaque option

Option B : Traitements de surface

- U4.3B -

SESSION 2016

Durée: 2 heures

Coefficient : 2

Matériel autorisé :

- Toutes les calculatrices de poche y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante (Cirulaire n°99-186, 16/11/1999).

Documents à rendre avec la copie :

- ANNEXE 1, ANNEXE 2.....page 8/8

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il soit complet.
Le sujet comporte 8 pages, numérotées de 1/8 à 8/8.

Electroformage de cuivre

Données nécessaires à l'ensemble du sujet :

- Les réactions sont étudiées à 25 °C.

- On prendra : $\frac{R \times T}{F} \times \ln X = 0,06 \times \log X$

où $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits, T la température en kelvin et F la constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$).

- Masse volumique du cuivre : $\rho_{\text{Cu}} = 8900 \text{ kg.m}^{-3}$
- Masses molaires en g.mol^{-1} :

Ni	Cu	CuSO ₄ , 5H ₂ O	NaH ₂ PO ₂ , H ₂ O
58,7	63,5	249,7	106

- La pression des gaz qui se forment sera prise égale à 1 bar.
- Les solides qui se forment sont seuls dans leur phase
- On prendra l'activité des solides égale à 1.
- On confondra activité et concentration pour les espèces en solution.
- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$
- Produit de solubilité de Cu(OH)₂ (s) : $\text{p}K_s = 18,6$
- Potentiels standards (en V) à 25°C mesurés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (E.S.H.) :

$\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}$	$\text{H}_2\text{PO}_3^- / \text{H}_2\text{PO}_2^-$	$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	H^+ / H_2	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}_2\text{O} / \text{Cu}$	$\text{NO}_3^- / \text{NO}$	$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$
- 0,94	- 0,51	- 0,25	0,00	0,34	0,46	0,96	1,36

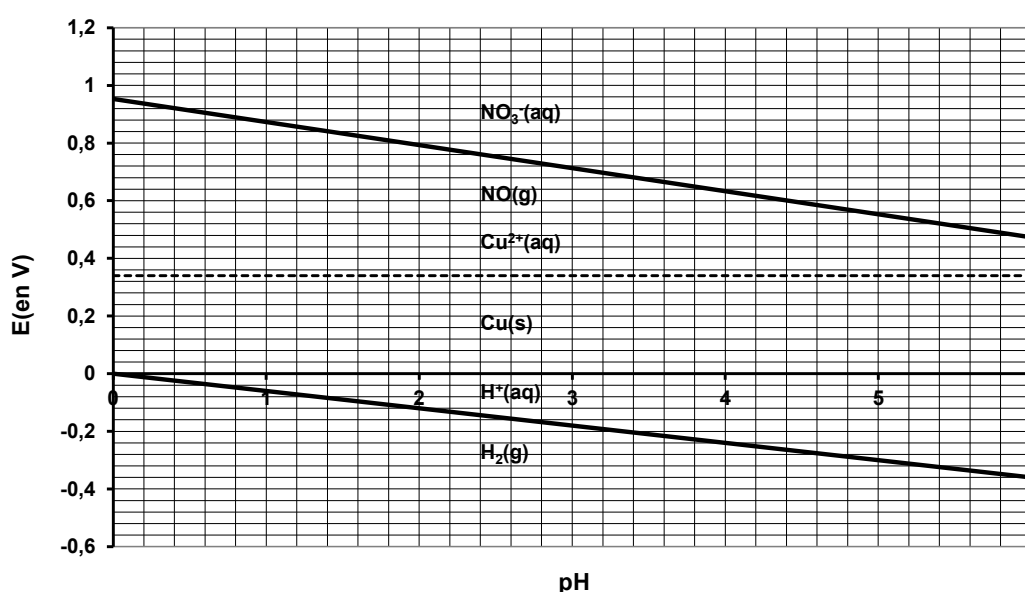
- Potentiel de l'électrode au sulfate mercurieux par rapport à l'électrode standard à hydrogène (E.S.H.) : 0,65 V

Les trois parties du sujet sont indépendantes

Documents ressources nécessaires à l'ensemble du sujet :

Le pouvoir de nettoyage des ultrasons est la conséquence de phénomènes de cavitation dus à l'implosion de bulles à proximité des parois. Il y a formation de microjets dirigés à très grande vitesse vers la surface métallique. Le pouvoir d'assistance au nettoyage des ultrasons est donc attribué plutôt à des effets mécaniques qu'à une action chimique. Le liquide de traitement doit être un bon agent de transmission et posséder un excellent pouvoir mouillant pour accentuer l'efficacité du phénomène de cavitation.

Document 1 : dégraissage assisté par ultrasons (D'après Traitements et revêtements de surfaces des métaux, R. Lévêque, Dunod)



Document 2 : Diagramme E-pH simplifié pour les couples $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$ et $\text{NO}_3^-(\text{aq}) / \text{NO}(\text{g})$

Parameter	Range	Optimum
Copper sulphate (($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$))	60 - 90 g.L^{-1}	75 g.L^{-1}
Sulphuric acid (H_2SO_4)	160 - 220 g.L^{-1}	180 g.L^{-1}
Chloride ion (Cl^-)	40 - 80 ppm	70 ppm
Copper Gleam PC additive	1.5 - 4.0 mL.L^{-1}	2.5 mL.L^{-1}
Température	23 - 32°C	27 °C
Cathode current density	1.5 - 4.0 A.dm^{-2}	2.5 A.dm^{-2}
Anode current density	1 - 3 A.dm^{-2}	As high as possible
Agitation	Moderate air agitation and mechanical movement	
Deposition rate	0.5 micron per minute at 2.5 A.dm^{-2}	

Document 3 : Extrait de la fiche technique du bain Copper Gleam™ PC.

Contexte industriel

Une société cherche à reproduire des pièces métalliques du style 17-18^{ème} siècle.

On peut par exemple fabriquer des supports de couverts comme le montre la photographie.



Exemple de pièce à reproduire (crédit photo : S.Carré)

L'électroformage est un dépôt de forte épaisseur sur une matrice conductrice.

L'objectif est de déposer, sur des substrats en alliage plomb/étain, entre 100 et 200 μm de cuivre qui servira de support à diverses finitions (patines ou métaux précieux).

A l'issue de l'électroformage, la matrice plomb/étain est fondue puis récupérée et recyclée pour servir à la confection de nouvelles pièces.

Partie A - Gamme de préparation - 3,5 points

A.1. Dégraissage

Dans la phase de préparation, la pièce ne peut être décapée ni microbillée puisqu'il faut conserver un maximum de détails de la matrice. Une abrasion manuelle avec de la poudre à récurer est alors choisie. Même si une adhérence parfaite n'est pas indispensable puisque l'alliage plomb/étain sera finalement fondu, l'industriel tient à enlever tout résidu gras sur cette matrice. Une finition aux ultrasons permet alors d'enlever toute trace résiduelle de polluant et d'abrasif.

A.1.1. Citer les deux bases fortes qui peuvent être utilisées pour monter un bain de dégraissage.

A.1.2. En assimilant les graisses animales et végétales à des triesters du glycérol, écrire la réaction qui se produit entre les acides gras et la base lors du dégraissage.

A.2. En vous aidant du **document 1**, indiquer, dans les formulations de bains de dégraissage (lessiviel, électrolytique ou ultrasons), le type d'additif qui permet de favoriser le dégraissage.

A.3 Démétallisation

Il arrive que des pièces soient brûlées (défaut d'agitation) ou présentent des champignons (défaut d'additifs). Pour celles qui ne répondent pas au cahier des charges, on peut alors recycler la matrice en enlevant la couche de cuivre à l'aide d'un acide.

A.3.1. Parmi les acides présents au laboratoire, on trouve de l'acide nitrique ($H^+(aq)+NO_3^-(aq)$) et de l'acide chlorhydrique ($H^+(aq) + Cl^-(aq)$). A l'aide du **document 2**, justifier le choix de l'acide qui devra être utilisé dans le bain de démétallisation.

A.3.2. Sachant que l'oxyde d'azote NO forme, au contact de l'air, du dioxyde d'azote (NO_2) qui est un gaz toxique, quelles précautions particulières doit-on prendre ?

Partie B - Etude du bain d'électroformage - 12 points

Pour faire de l'électroformage, il est nécessaire d'avoir un bain qui présente un bon pouvoir de pénétration, un bon pouvoir de répartition et une vitesse de dépôt relativement élevée. L'objectif est de pouvoir conserver tous les détails de la pièce à reproduire.

Pour ce faire, le choix de l'industriel se porte sur un bain de cuivrage inversé « low speed » monté à l'optimum (**document 3**) : en effet, ce choix assure, avec une concentration en cuivre plus faible qu'un bain de cuivrage acide classique, une plus forte polarisation cathodique et un meilleur pouvoir de répartition.

Dans toute la suite du problème, on admettra que le pH du bain est de 0 et que la température de fonctionnement du bain est de 25 °C.

B.1. Étude thermodynamique

Pour toute cette étude, les espèces considérées sont : $Cu(s)$, $Cu^{2+}(aq)$, $Cu_2O(s)$ et $Cu(OH)_2(s)$.

B.1.1. Calculer la concentration molaire en ions cuivre (II) dans le bain monté à l'optimum (**document 3**) et montrer qu'elle est cohérente avec la convention de tracé du diagramme proposé en **ANNEXE 1**.

B.1.2. Identifier et indiquer sur l'**ANNEXE 1 page 8 à rendre avec la copie**, les zones d'immunité, de corrosion et de passivation. Justifier les réponses en définissant chacune des trois zones.

- B.1.3.** Calculer, en le justifiant, le nombre d'oxydation de l'élément cuivre dans chacune des espèces considérées sur le diagramme.
- B.1.4.** Quelle est l'équation de la droite frontière pour le couple $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})/\text{Cu}(\text{s})$?
- B.1.5.** Calculer le pH de formation de $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ en prenant la concentration en ions cuivre (II) égale à $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$. Conclure quant au risque de formation de cet hydroxyde pour le bain utilisé.

B.2. Étude cinétique

Afin de déterminer les paramètres optimaux du bain d'électroformage, on réalise une étude cinétique avec une solution dont la composition est identique à celle du bain.

Pour cela, on utilise un potentiostat sur lequel sont branchées une électrode de référence au sulfate mercurieux (E.S.M.), une électrode de travail en cuivre pur et une contre électrode en platine.

Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode au sulfate mercurieux et seront notés $E_{/ESM}$.

- B.2.1.** Dessiner un schéma du montage expérimental.
- B.2.2.** Quelles sont **toutes** les réactions susceptibles de se produire à la cathode ?
- B.2.3.** Expérimentalement on observe un dépôt métallique et un dégagement gazeux. Placer alors sur **l'ANNEXE 2 page 8 à rendre avec la copie** les réactions sur les portions de courbe auxquelles elles correspondent.
- B.2.4.** Quelle information de la courbe en **ANNEXE 2** justifie que les ions sulfate sont électroinactifs ?
- B.2.5.** Quel est le phénomène limitant qui explique l'apparition d'un palier ?
- B.2.6.** Comment justifier que la réduction de l'eau ne démarre pas à $E_{/ESM} = - 0,65 \text{ V}$?
- B.2.7.** On réalise l'électroformage à $2,5 \text{ A.dm}^{-2}$. En admettant un rendement de 100 % pour le dépôt du cuivre, calculer le temps Δt nécessaire pour créer un dépôt de $150 \mu\text{m}$. Établir d'abord l'expression littérale du temps de traitement Δt puis faire l'application numérique.
- B.2.8.** Votre résultat est-il cohérent avec la fiche technique du bain préparé (**document 3**) ?

Partie C - Perspective de développement : métallisation de plastiques - 4,5 points

La société est dans une démarche prospective pour s'ouvrir de nouvelles parts de marché. Cette entreprise cherche à explorer l'électroformage sur des substrats en matières plastiques. Le substrat sur lequel est envisagé l'électroformage est en Acronytrile Butadiène Styène (A.B.S.)

Afin de tester l'électroformage de cuivre, une métallisation préalable du substrat sera faite par nickelage chimique.

C.1. Citer les trois grandes classes de polymères.

Après une préparation adéquate permettant d'obtenir une rugosité de surface, le substrat en ABS est plongé dans un bain de catalyse préparé à base de chlorure d'étain (II) et de chlorure de palladium (II).

C.2. Quel élément chimique servira de catalyseur lors de la phase de nickelage chimique ?

Le dépôt chimique de nickel peut s'obtenir par la réduction des ions nickel (II) par les ions hypophosphite $H_2PO_2^-$ en solution aqueuse acide. Le dépôt obtenu est en fait un alliage de nickel et de phosphore.

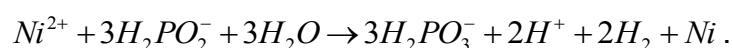
Un bain de nickelage a été préparé à partir de chlorure de nickel ($6,0 \text{ g.L}^{-1}$ en élément nickel) et d'hypophosphite de sodium monohydraté (30 g.L^{-1}).

On considère que le bain est monté à l'optimum lorsque le rapport $\frac{[Ni^{2+}]}{[H_2PO_2^-]} = 0,37$ avec pour marge de tolérance 0,30 à 0,45.

C.3. Le bain préparé est-il monté à l'optimum ?

C.4. Écrire la réaction susceptible de se produire théoriquement entre les ions Ni^{2+} et les ions hypophosphite $H_2PO_2^-$.

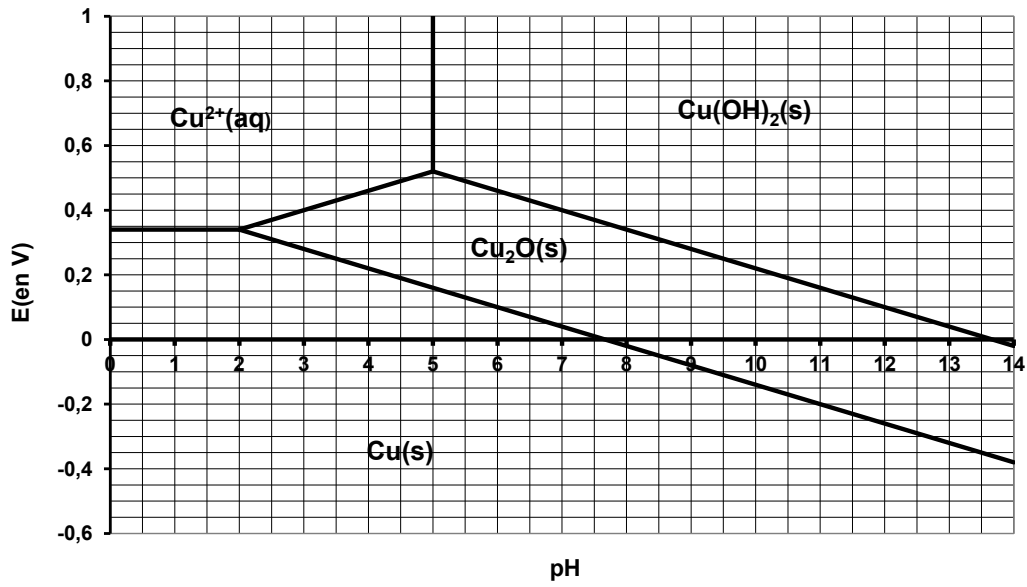
En pratique, on s'assure que le nickelage chimique est effectif lorsqu'on observe un dégagement de dihydrogène dû à une réaction parasite où l'eau oxyde les ions hypophosphite $H_2PO_2^-$. On admettra alors que la réaction globale peut être modélisée par l'équation :



C.5. En quoi la composition à l'optimum du bain est-elle compatible avec ce modèle ?

ANNEXE 1 à rendre avec la copie :

Diagramme E-pH simplifié du cuivre, $C_0 = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$



ANNEXE 2 à rendre avec la copie :

Courbe $j = f(E)$ pour la phase cathodique

