

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR
TRAITEMENTS DES MATÉRIAUX

SCIENCES PHYSIQUES APPLIQUÉES

Sous-épreuve commune aux deux options

- U4.1 -

SESSION 2017

Durée : 2 heures

Coefficient : 2

Matériel autorisé :

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

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet comporte 10 pages, numérotées de 1/10 à 10/10.

BTS TRAITEMENTS DES MATÉRIAUX Sciences Physiques Appliquées	Session 2017
Sous-épreuve commune aux deux options – U4.1	Code : TMPC AB Page 1 sur 10

Exercice 1 – Étude d'un alliage destiné au brasage – 6 points

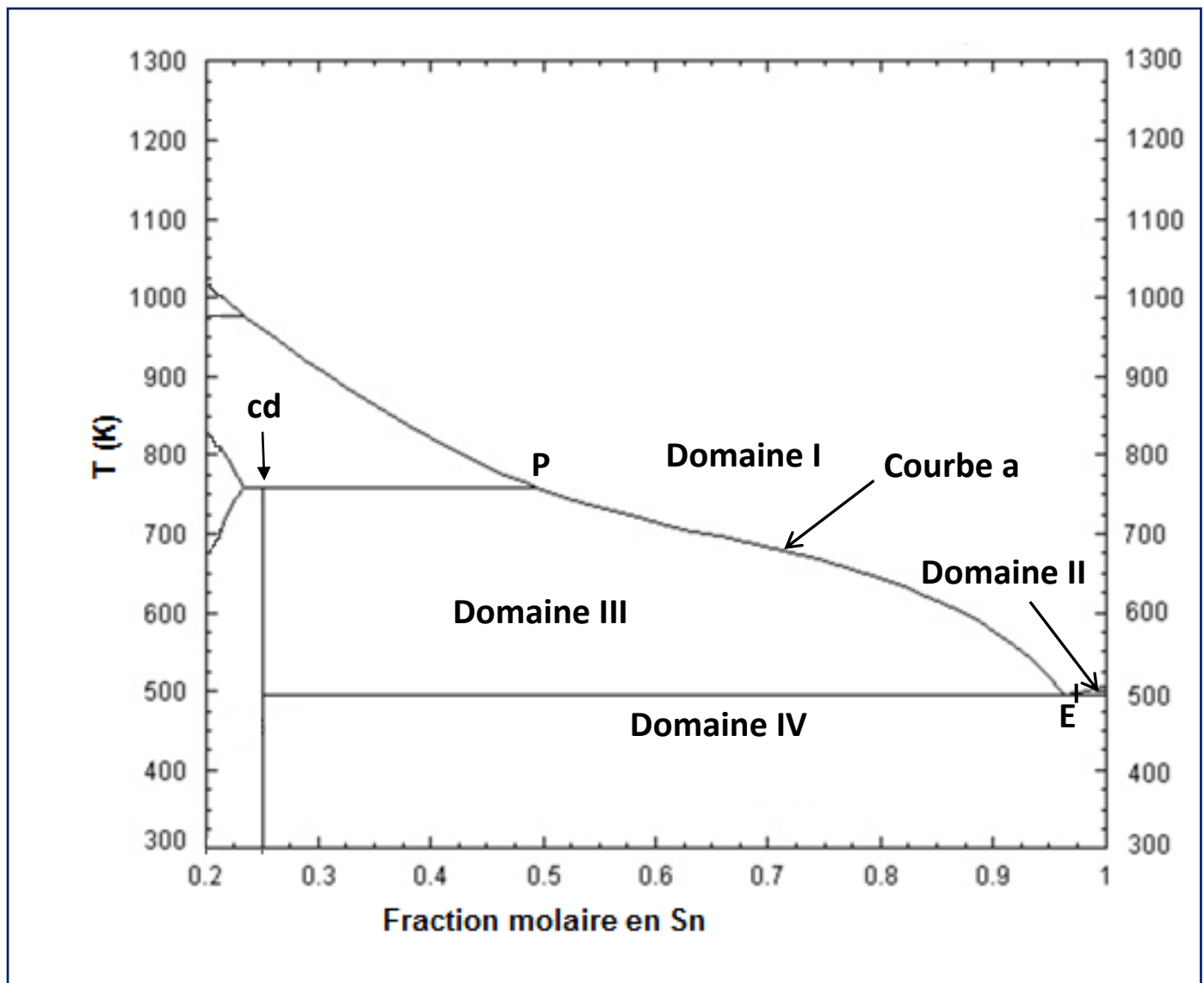
Le brasage consiste à assembler des parties métalliques à l'aide d'un apport d'alliage dont la température de fusion est inférieure à celle des pièces à assembler.

Depuis 2006, l'utilisation du plomb en électronique est interdite. Les industriels ont donc dû remplacer les alliages étain-plomb (Sn-Pb) destinés au brasage par d'autres alliages dépourvus de plomb.

L'alliage étain-argent (Sn-Ag) constitue une alternative à l'utilisation du plomb.

Données : Masses molaires : $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Document 1 : Diagramme binaire solide-liquide étain-argent, d'après <http://www.factsage.cn/>



1.1. Étude du diagramme étain-argent (voir document 1)

1.1.a. Nommer la courbe a.

1.1.b. Selon ce diagramme, l'étain et l'argent sont-ils miscibles en toutes proportions à l'état solide ? Justifier votre réponse.

1.1.c. Le mélange dont la fraction molaire (ou fraction atomique) $x(\text{Sn})$ est notée **cd** sur le diagramme est un composé défini. Déterminer sa formule chimique.

1.1.d. Nommer le point **P** repéré sur le **document 1**.

1.1.e. Indiquer la nature **précise** des phases présentes dans les domaines I, II, III et IV.

1.2. L'alliage étain-argent destiné au brasage

1.2.a. La théorie prévoit que la fraction massique d'étain $w(\text{Sn})$, dans l'alliage étain-argent adapté au brasage, est égale à 0,97. Démontrer, à l'aide d'un calcul, que cet alliage correspond à la fraction molaire $x(\text{Sn})$ de l'eutectique.

(À l'issue du calcul, on pourra remarquer que $w(\text{Sn})$ et $x(\text{Sn})$ ont des valeurs proches. Cela s'explique par le fait que les masses molaires de l'argent et de l'étain sont voisines.)

1.2.b. Tracer la courbe d'évolution de la température en fonction du temps correspondant au chauffage de ce mélange entre 400 et 1 000 K.

Indiquer, sur votre graphique, les phases en présence suivant les différentes parties de la courbe, ainsi que la signification physique de certains points particuliers.

Exercice 2 – Analyse d'un bain de zinc acide – 8 points.

Le zingage est le traitement de surface le plus courant pour lutter contre la corrosion des métaux.

Dans un atelier d'électrozingage de pièces destinées à l'automobile, le technicien en charge du laboratoire doit réaliser le montage du bain puis veiller à sa conformité tout au long de son utilisation, notamment en élément zinc.

Pour cela, il dispose de la notice technique du bain SurTec 753 – Procédé de zinc acide de la société SurTec dont un extrait figure au **document 2**.

Données : Masses molaires : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Document 2 : Extrait de la notice technique du bain SurTec 753

Application

SurTec 753 peut être utilisé à l'attache et au tonneau.

Le procédé comprend les produits suivants :

- SurTec 753 M Base est responsable de la bonne distribution du métal
- SurTec 753 II Brillanteur apporte l'aspect brillant de la couche

Valeurs de montage

Chlorure de zinc ZnCl_2 :	30 – 80 g/L
Chlorure de potassium KCl :	240 – 320 g/L
Acide borique H_3BO_3 :	25 – 30 g/L
SurTec 753 M :	30 – 40 mL/L
SurTec 753 II :	1 mL/L pour les électrolytes à l'attache 0,5 – 0,75 mL/L pour les électrolytes au tonneau

Valeurs analytiques

Zinc métal :	15 – 40 g/L
Chlorure :	120 – 160 g/L
Acide borique :	23 – 30 g/L

Température : 20 – 40 °C

Maintenance et analyses

Contrôler le pH régulièrement. Analyser et ajuster la concentration en zinc, acide borique et chlorures régulièrement.

Préparation de l'échantillon

Prélever un échantillon homogène dans la cuve. Laisser refroidir à température ambiante. Si l'échantillon est trouble, laisser décanter et filtrer.

Zinc-Analyse Volumétrique

Réactifs :	EDTA 0,050 mol/L Solution tampon (55 g de NH_4Cl + 350 mL ammoniacque concentré) Acide sulfurique 2,5 mol/L Ammoniacque concentré Indicateur coloré : mélange de bleu de méthylthymol (bleu de méthylthymol sel de sodium / nitrate de potassium 1 : 100)
------------	---

Suite du document 2 :

Mode opératoire :

1. Pipeter 10 mL de bain dans une fiole jaugée de 250 mL
2. Ajouter 1 mL d'acide sulfurique 2,5 mol/L
3. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée
4. Pipeter 25 mL de cette solution dans un erlenmeyer de 500 mL et diluer avec 200 mL d'eau déminéralisée
5. Ajouter 10 mL d'ammoniaque concentré
6. Ajouter 20 mL de solution tampon
7. Ajouter une pointe de spatule d'indicateur
8. Titrer par l'EDTA 0,050 mol/L, virage de bleu à incolore ou gris pâle

Calcul : Volume EDTA versé (en mL) x 3,27 = concentration en zinc (en g/L)

Correction : Pour augmenter de 1 g/L de zinc, ajouter 2 g/L de chlorure de zinc

Chlorures-Analyse Volumétrique

Réactifs : Nitrate d'argent AgNO_3 0,1 mol/L
Dichromate de potassium (5 %)

Mode opératoire :

1. Pipeter 1 mL de bain dans un erlenmeyer de 250 mL
2. Ajouter 100 mL d'eau déminéralisée
3. Ajouter quelques gouttes d'indicateur (le pH doit être entre 6,5 et 10,5)
4. Titrer par AgNO_3 0,1 mol/L, virage du jaune limpide au jaune trouble jusqu'au premier signe d'ombre brune

Calcul : Volume AgNO_3 versé (en mL) x 3,545 = concentration en chlorures (en g/L)

Correction : Pour augmenter de 1 g/L de chlorures, ajouter 2 g/L de chlorure de potassium

Acide borique-Analyse Volumétrique

Réactifs : NaOH 0,10 mol/L
Mannitol
EDTA sel de sodium
Solution de NaOH (15 %)

Mode opératoire :

1. Pipeter 10 mL de bain dans un erlenmeyer de 250 mL
2. Ajouter 50 mL d'eau déminéralisée
3. Ajouter 2 à 4 g d'EDTA
4. Ajuster le pH à 7,9 avec la solution de NaOH à 15 %
5. Ajouter 2 g de mannitol à la solution (le pH descend)
6. Titrer avec la solution de NaOH 0,10 mol/L jusqu'à un pH de 7,9

Calcul : Volume NaOH versé (en mL) x 0,618 = concentration en acide borique (en g/L)

2.1. Montage du bain

Le technicien veut monter 150 L de bain de zinc acide.

2.1.a. À partir de la notice, déterminer les **valeurs moyennes** des concentrations massiques en chlorure de zinc, en chlorure de potassium et en acide borique.

2.1.b. En déduire la masse à peser de chacun de ces composés.

2.2. Analyse du bain

Afin de doser les ions zinc, les ions chlorure et l'acide borique, trois types de dosage différents sont réalisés.

Identifier dans chaque cas s'il s'agit d'un dosage acidobasique, d'oxydoréduction, complexométrique ou par précipitation.

2.3. Dosage des ions zinc

Après quelques semaines de fonctionnement, le technicien doit contrôler le bain. Pour cela il suit le protocole de dosage des ions zinc (II) décrit dans le **document 2**.

La réaction de dosage est la suivante : $Zn^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) \rightarrow ZnY^{2-}(aq)$.

Le technicien observe le virage du bleu à l'incolore pour un volume d'EDTA versé de 3,9 mL.

2.3.a. En exploitant la relation à l'équivalence, montrer que la concentration molaire de la solution de bain *dilué* est de $7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en élément zinc.

2.3.b. En déduire la concentration molaire du bain en élément zinc, puis la concentration massique du bain en élément zinc et en chlorure de zinc $ZnCl_2$.

2.3.c. Vérifier que le résultat est cohérent avec la concentration massique en élément zinc obtenue en utilisant le calcul indiqué dans le **document 2**.

2.3.d. Conclure sur la conformité du bain en élément zinc.

Dans le cas d'une non-conformité, en vous aidant du **document 2**, décrire précisément l'action à effectuer pour corriger 1 L puis 150 L de bain de zinc acide de façon à retrouver une valeur moyenne de concentration massique en élément zinc égale à $28 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 3 – Étude de caractéristiques physiques lors de la mise en œuvre d'un procédé solution-gélification (sol-gel) – 6 points.

Une entreprise du secteur aéronautique développe un procédé sol-gel afin d'améliorer la tenue à la corrosion et l'adhérence de peinture sur des alliages d'aluminium.

La méthode d'application utilisée est le *dip-coating*. Le bain est composé d'alkoxydes de silicium (appelés précurseurs) dissous dans un solvant alcoolique qui forment un film à la surface de la pièce. Celui-ci se transforme en gel à la suite du processus d'hydrolyse et de condensation.

Un suivi de la composition du bain est nécessaire. Les paramètres à analyser sont la viscosité dynamique η et la tension superficielle γ .

Données :

- Masse volumique de l'eau : $\rho_{eau} = 1,00 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- Pression atmosphérique : $P_0 = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
- Accélération de la pesanteur : $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

Document 3 : Extrait de l'article : *Films inorganiques et hybrides protecteurs obtenus par voie sol-gel*, François-Xavier PERRIN

L'utilisation du chrome hexavalent étant maintenant fortement réglementée, les chercheurs et les industriels se sont tournés vers de nouvelles voies d'obtention de revêtements anticorrosion sur substrats métalliques.

La formation de films par voie sol-gel permet de réaliser, à partir de précurseurs moléculaires en solution, des réseaux d'oxydes à température modérée par une succession de réactions d'hydrolyse-condensation. [...]

Méthodes de dépôt

La viscosité de la solution colloïdale¹ est bien adaptée à la réalisation de dépôts sur des substrats de forme et de nature variées. Les méthodes de trempage-retrait (*dip-coating*) et d'enduction centrifuge (*spin-coating*) permettent la réalisation de couches minces avec un contrôle adéquat de l'épaisseur (**figure 1**). Ces techniques sont utilisées à température et pression ordinaires et le contrôle des épaisseurs est obtenu en faisant varier la vitesse de dépôt.

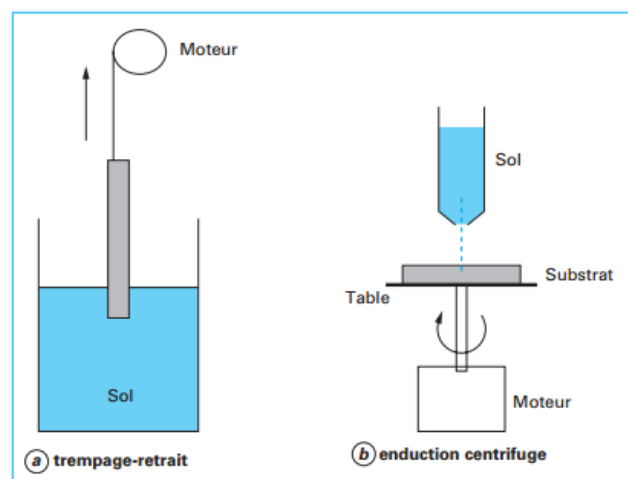


Figure 1 : Principe des techniques de trempage-retrait (*dip-coating*) et d'enduction centrifuge (*spin-coating*)

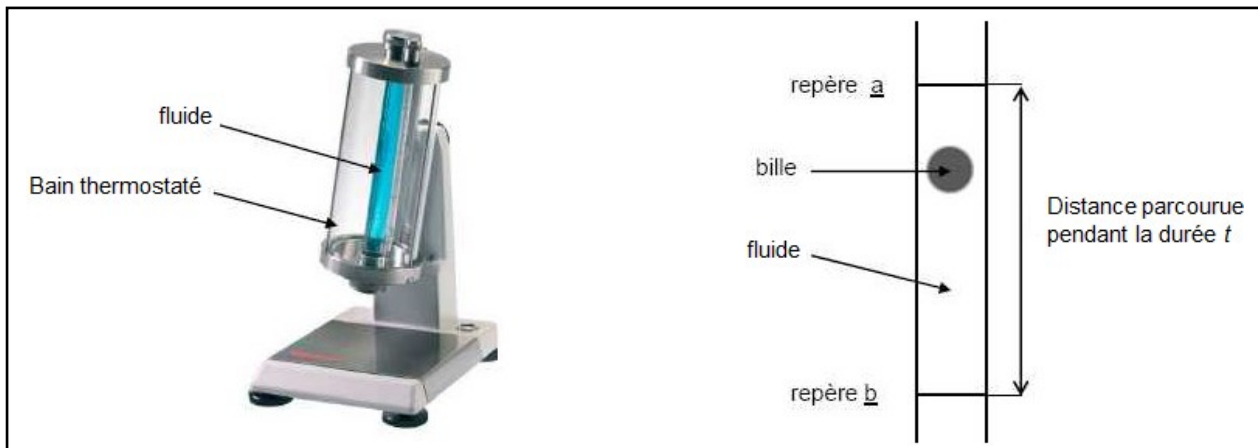
¹ Les **colloïdes**, ou « **solutions** » **colloïdales**, sont des mélanges (liquide, gel) qui contiennent, en suspension, des particules. Ces particules, ou objets colloïdaux, ont une taille supérieure aux molécules qui les constituent (taille supramoléculaire) mais suffisamment petite pour que le mélange demeure homogène. D'après www.universalis.fr

Document 4 : Chromatisation, d'après <http://www.a3ts.org/actualite/>

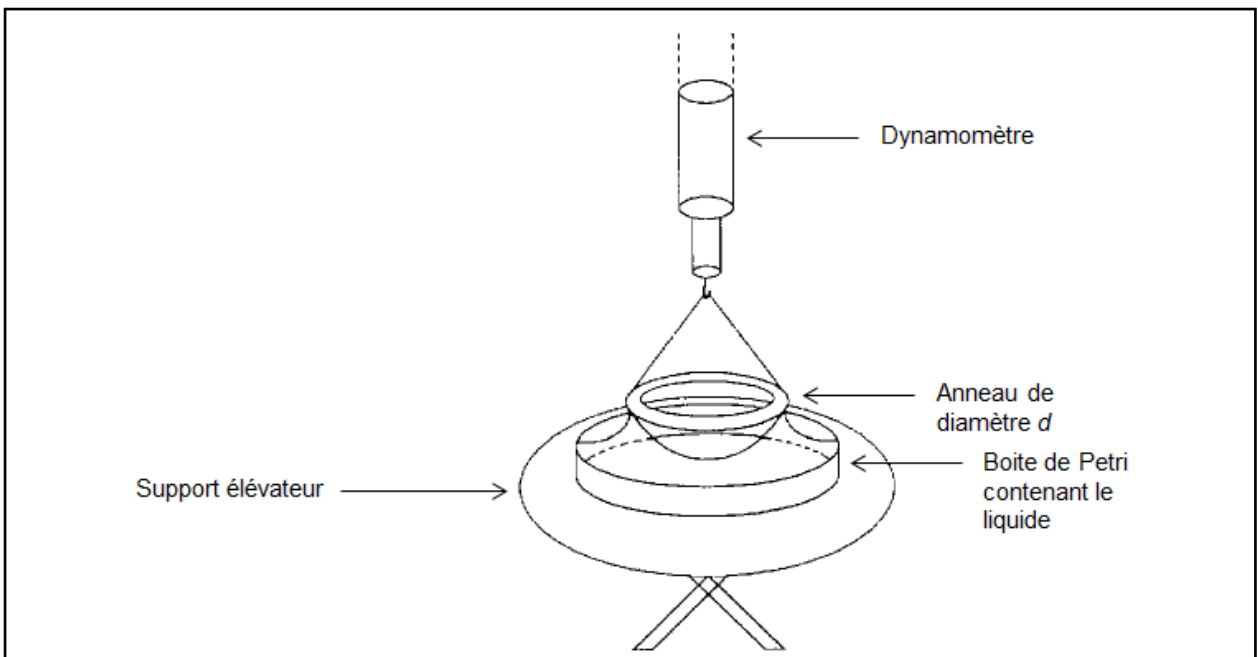
La chromatisation est un traitement de conversion chimique pouvant être appliqué par aspersion ou par immersion à partir de solutions contenant du chrome hexavalent, pour former des couches d'oxydes complexes. Les conversions avec fluorures et éventuellement du ferricyanure de potassium induisent une coloration iridescente à jaune de la couche.

La durée de traitement varie de 1 à 3 minutes et la température maximale d'utilisation est de 70°C (pour éviter une fissuration importante de la couche). Les couches obtenues sont de faible épaisseur d'environ 0,5 μm , soit une masse surfacique de l'ordre de 1 g/m^2 . La couche de chromatisation est une excellente base d'accrochage pour les finitions organiques. Elle augmente légèrement la résistance à la corrosion de l'aluminium.

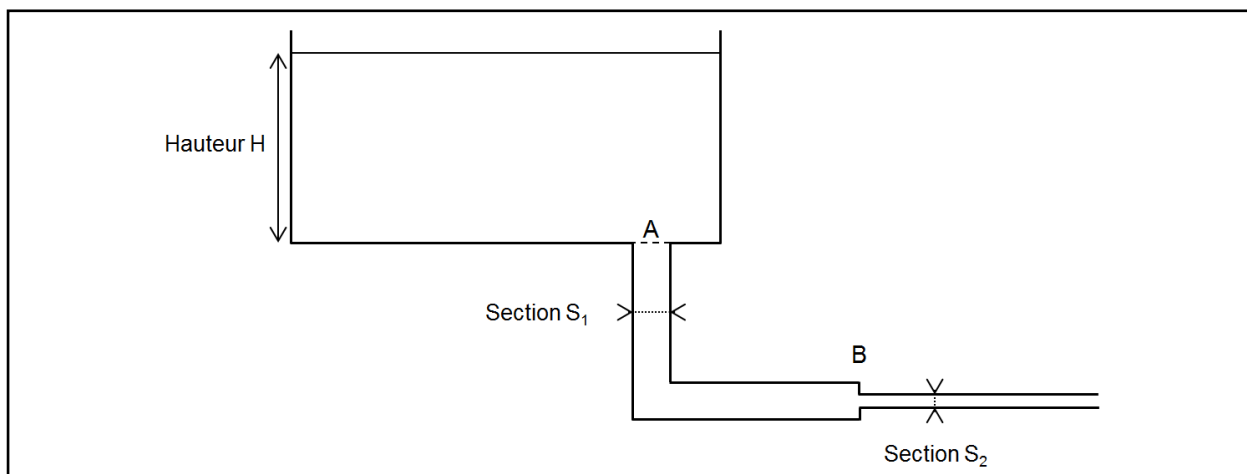
Document 5 : Viscosimètre à chute de bille, d'après <http://www.directindustry.fr/>



Document 6 : Mesure de la tension superficielle par la méthode de l'arrachement



Document 7 : Système de vidange d'une cuve



3.1. Avantages du procédé sol-gel

À l'aide des **documents 3 et 4**, identifier deux avantages du procédé sol-gel par rapport à la chromatation.

3.2. Suivi de la viscosité du bain

La viscosité du bain est mesurée à l'aide d'un viscosimètre à chute de bille (voir **document 5**). Une bille sphérique tombe sans vitesse initiale dans le fluide dont on veut déterminer la viscosité. La mesure du temps de chute t permet de calculer la viscosité η en utilisant la formule :

$$\eta = K \times (\rho - \rho_B) \times t$$

Avec K : constante d'étalonnage : $K = 5,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$

ρ : masse volumique de la bille : $1,66 \cdot 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

ρ_B : masse volumique du bain en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

t : temps de chute en seconde entre les repères a et b (document 5)

3.2.a. Montrer que la viscosité η s'exprime en $\text{Pa} \cdot \text{s}$, sachant que $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$.

3.2.b. On détermine d'abord la masse volumique du bain. Pour cela, on pèse une fiole de 50,0 mL remplie de bain, la masse de la fiole vaut $m_1 = 155,0 \text{ g}$ alors que la masse de la fiole vide valait $m_0 = 85,0 \text{ g}$.

Vérifier que la masse volumique du bain est : $\rho_B = 1,40 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

3.2.c. On reproduit 10 fois la mesure du temps de chute. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

t (s)	17	16	15	18	14	15	12	13	16	16
---------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Après avoir calculé le temps de chute moyen, déterminer la viscosité moyenne $\bar{\eta}$ du bain.

3.2.d. Une étude statistique nous permet de trouver la valeur de l'incertitude absolue $\Delta\eta$. On donne le résultat brut : $\Delta\eta = 1,08345 \cdot 10^{-3}$ Pa·s.

Présenter le résultat sous la forme $\eta = (\dots \pm \dots)$ Pa·s en utilisant une notation adaptée.

3.3. Vidange de la cuve

Une fois la pièce recouverte du gel protecteur, on lui fait subir plusieurs rinçages en l'immergeant dans une succession de cuves contenant de l'eau.

On souhaite vidanger l'une de ces cuves afin d'en changer l'eau. La cuve, de dimensions : longueur $L = 2,50$ m ; largeur $l = 0,70$ m, contient de l'eau jusqu'à une hauteur $H = 1,20$ m (voir **document 7**).

3.3.a. Calculer le volume d'eau contenu dans cette cuve.

3.3.b. En utilisant la loi de l'hydrostatique $\Delta P = \rho \times g \times H$, vérifier que la **pression absolue** P_A exercée sur le fond de la cuve vaut $P_A = 1,13 \cdot 10^5$ Pa.

3.3.c. On considère l'ouverture circulaire de section $S_1 = 64$ cm², en A (**document 7**). Celle-ci est fermée par une vanne. Calculer la force pressante F subit par la section S_1 en A.

3.3.d. L'ensemble de la cuve est vidée en 1 min 8 s. Calculer le débit volumique moyen en L·s⁻¹, puis déterminer la vitesse d'écoulement moyenne v_1 du liquide dans la partie de canalisation de section S_1 .

3.3.e. En B, au niveau du rétrécissement, le diamètre de la canalisation est égal à 6,0 cm. Quelle conséquence cela provoque-t-il sur la vitesse d'écoulement du liquide dans la partie de canalisation de section S_2 (inférieure à S_1) si l'on considère que le liquide est incompressible et que les pertes de charge sont négligeables ?

Vérifier que la nouvelle vitesse d'écoulement v_2 du liquide vaut $v_2 = 11$ m·s⁻¹.