

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR

TRAITEMENTS DES MATÉRIAUX

SCIENCES PHYSIQUES APPLIQUÉES

Sous-épreuve spécifique à chaque option

Option B : Traitements de surface

- U4.3B -

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 :

- Annexepage 9/9

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet comporte 9 pages, numérotées de 1/9 à 9/9.

DONNÉES

Toutes les études se font à 25 °C.

On confondra activité et concentration pour les espèces dissoutes.

L'activité de tous les solides sera prise égale à 1.

La pression des gaz qui se forment sera prise égale à 1 bar.

La relation de Nernst est applicable, on prendra : $\frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln X = 0,06 \cdot \log X$.

Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Produit ionique de l'eau : $K_E = 10^{-14}$.

Potentiers redox standard par rapport à l'ESH :

Couple rédox	Ni ²⁺ (aq) / Ni(s)	Zn ²⁺ (aq) / Zn(s)	H ⁺ (aq) / H ₂ (g)	H ₂ O(l) / O ₂ (g)
E° (en volt)	- 0,25	- 0,76	0,00	1,23

Masses molaires atomiques :

Élément	Nickel Ni	Oxygène O	Hydrogène H	Sodium Na	Zinc Zn
Masse molaire atomique (g·mol ⁻¹)	58,7	16,0	1,0	23,1	65,4

Pour l'ion complexe [Ni(NH₃)₆]²⁺(aq), la constante de dissociation K_d est telle que $pK_d = 8,5$.

Pour le précipité Ni(OH)₂(s), le produit de solubilité K_s est tel que $pK_s = 17,2$.

Pour une demi-équation électronique $\text{Ox} + n \text{e}^- = \text{Red}$ $\Delta_R G^\circ = - n \cdot F \cdot E^\circ$

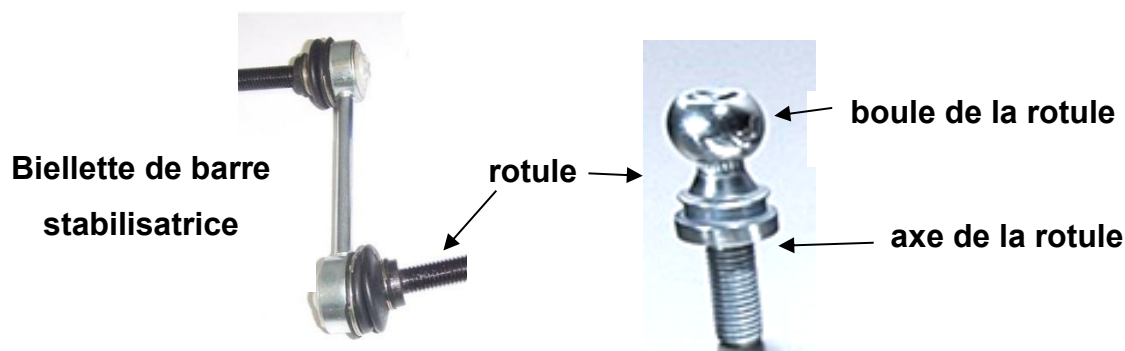
où E° est le potentiel standard du couple Ox / Red.

La relation entre K la constante d'équilibre d'une réaction chimique et $\Delta_R G^\circ$ son enthalpie libre standard s'écrit :

$$\Delta_R G^\circ = - R \cdot T \cdot \ln K$$

Contexte industriel

La société ZF PWK Mécacentre réalise la fabrication de rotules entrant dans la fabrication de biellettes de barre stabilisatrice de voitures. Ces rotules sont fabriquées par assemblage d'une boule et d'un axe. L'axe de la rotule en acier est réalisé par frappe à froid.



La protection contre la corrosion de l'axe de la rotule est assurée par un revêtement de 8 μm d'alliage de Zinc - Nickel contenant entre 12 et 15 % de nickel suivi d'une passivation au chrome trivalent. La protection réalisée permet une tenue en corrosion au brouillard salin de 720 heures conformément à la norme du secteur automobile.

Le traitement de surface est réalisé dans un atelier de la société. Le procédé utilisé est un procédé alcalin.

Le sujet porte sur l'alliage zinc-nickel déposé sur les axes de rotule.

Document 1 : l'alliage zinc-nickel.

Les zincs alliés ont été développés pour répondre aux évolutions des spécifications automobiles pour une meilleure résistance à la corrosion, même sous contrainte thermique dans le compartiment moteur, un contrôle du coefficient de frottement et une meilleure résistance à l'usure.

L'alliage Zinc-Nickel (12 à 15% de Ni) fut d'abord développé en milieu chlorure acide à l'ammonium (NH_4^+ , Cl^-) avant d'être rapidement réalisé en milieu alcalin pour plus de stabilité de l'alliage à partir de 1993.

Cet alliage Zn-Ni 12-15% a un comportement assez voisin du Cadmium avec un potentiel anodique proche de celui de l'acier.

La vitesse de corrosion en contact avec l'acier est ainsi réduite, d'autant que le mécanisme de corrosion implique une perte en zinc qui anoblit (retour vers un potentiel moins anodique) le dépôt, au fur et à mesure de sa corrosion. Lors de l'attaque de corrosion, le potentiel de l'alliage Zn-Ni évolue donc doucement et se rapproche progressivement de celui du fer.

d'après : www.a3ts.org

Exercice 1 – Étude du montage du bain de codéposition zinc-nickel – 9,5 points

Dans cette partie, on se propose d'étudier le montage du bain et, en particulier, de quelle manière et sous quelles formes chimiques sont apportés les éléments zinc et nickel. Un extrait de la fiche technique du bain de codéposition utilisé par la société est fourni ci-dessous.

Fiche technique - bain de codéposition -

	Plage	optimum
Zinc (Zn)	9 – 12 g/L	10,5 g/L
Soude caustique (NaOH)	110 – 140 g/L	125 g/L
Nickel (Ni)	1,1 – 2,2 g/L	1,6 g/L
Complexant primaire : Enviralloy Ni 12-15 part A	24 – 26 mL/L	25 mL/L
Sel métallique Ni + complexant primaire : Enviralloy Ni 12-15 R	9,5 – 11,5 mL/L	10 mL/L
Brillanteur : Enviralloy Ni 12-15 part D	0 – 1 mL/L	0,5 mL/L
Mouillant : Envirowetter	1 – 2 mL/L	1 mL/L

Extrait de la fiche technique Enviralloy Ni 12 -15 (société MacDermid)

1.1. Cuve de dissolution du zinc.**Fiche technique - Cuve de dissolution extérieure (générateur de zinc).**

- Le maintien de la concentration en zinc dans le bain de codéposition est assuré par un « générateur de zinc » : le zinc est dissous dans une cuve annexe reliée à la cuve de travail par la pompe / filtre.
- Le zinc se solubilise par voie chimique. Les boules ou berlingots de zinc métal sont contenus dans des paniers en acier, de façon à augmenter la vitesse de dissolution par formation d'un couple zinc / acier.
- Vitesse moyenne de dissolution chimique du zinc dans un électrolyte à 30°C contenant 100 g/L de soude : environ 8 g/heure et par kg de berlingots de zinc immergé (contenu dans des paniers en acier).
- Avantages :
 - répartition optimale du dépôt grâce à une surface anodique constante,
 - dissolution du zinc maîtrisée,
 - absence de rugosités dues à la dissolution du zinc dans la cuve.

Extraits de la fiche technique Enviralloy Ni 12 -15 (société MacDermid)

On donne le diagramme potentiel – pH du zinc en **annexe page 9 à rendre avec la copie**.

- 1.1.a. Déterminer, en le justifiant, le nombre d'oxydation de l'élément zinc dans chacune des espèces présentes dans le diagramme potentiel – pH du zinc.
- 1.1.b. Établir les équations des droites frontières des couples de l'eau et faire apparaître les domaines d'existence et de prépondérance des différentes espèces chimiques de ces couples sur le diagramme potentiel – pH en **annexe page 9 à rendre avec la copie**.
- 1.1.c. Montrer que le zinc métallique n'est pas stable en solution aqueuse.
- 1.1.d. Expliquer pourquoi l'élément zinc est sous la forme d'ion $\text{ZnO}_2^{2-}(\text{aq})$ dans la « cuve de dissolution extérieure ».
- 1.1.e. Écrire les demi-équations électroniques puis l'équation de la réaction entre le zinc métallique et l'eau dans la « cuve de dissolution extérieure ».
- 1.1.f. L'expression « *dissolution du zinc* » utilisée dans la fiche technique du générateur de zinc **page 4** n'est pas appropriée à la réaction qui se produit dans la cuve. Donner le terme exact pour nommer cette réaction.

1.2. Complexation des ions nickel.

- 1.2.a. Montrer que l'hydroxyde de nickel devrait précipiter dans les conditions de concentrations du bain à l'optimum.
- 1.2.b. À partir des indications précisant la composition du bain **page 4**, indiquer pourquoi cette précipitation n'a pas lieu.

Les ions nickel sont complexés avec des molécules organiques de la famille des amines et en particulier des dérivés de l'éthanamine (encore appelée éthylamine).

- 1.2.c. Représenter la formule développée de l'éthanamine et entourer la fonction amine.

Pour simplifier la suite de l'étude, on supposera que les ions nickel sont complexés par des molécules d'ammoniaque $\text{NH}_3(\text{aq})$ pour former l'ion complexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{aq})$.

- 1.2.d. Calculer le potentiel standard du couple $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{aq}) / \text{Ni}(\text{s})$.
- 1.2.e. Préciser l'intérêt de la complexation sur les propriétés redox du couple $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) / \text{Ni}(\text{s})$ dans le procédé.

Exercice 2 – Étude électrocinétique de la codéposition – 6 points

Dans cette partie, on étudie la cinétique de codéposition Zn-Ni pour obtenir un dépôt de teneur donnée en nickel.

2.1. Étude en milieu acide non complexé.

On cherche à réaliser un codépôt de zinc-nickel à partir d'une solution acide contenant des ions $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ de concentrations : $[\text{Ni}^{2+}(\text{aq})] = 0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

$$[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] = 0,16 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

2.1.a. Calculer les potentiels d'équilibre des couples $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) / \text{Ni}(\text{s})$ et $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$.

2.1.b. Tracer l'allure des courbes intensité-potential (*sans souci d'échelle*) correspondant aux réactions cathodiques de dépôt de nickel et de dépôt de zinc. On utilisera les indications suivantes :

- le couple $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$ est un système rapide,
- le couple $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})/\text{Ni}(\text{s})$ présente une surtension : $\eta_{\text{Ni}} = -0,30 \text{ V}$.

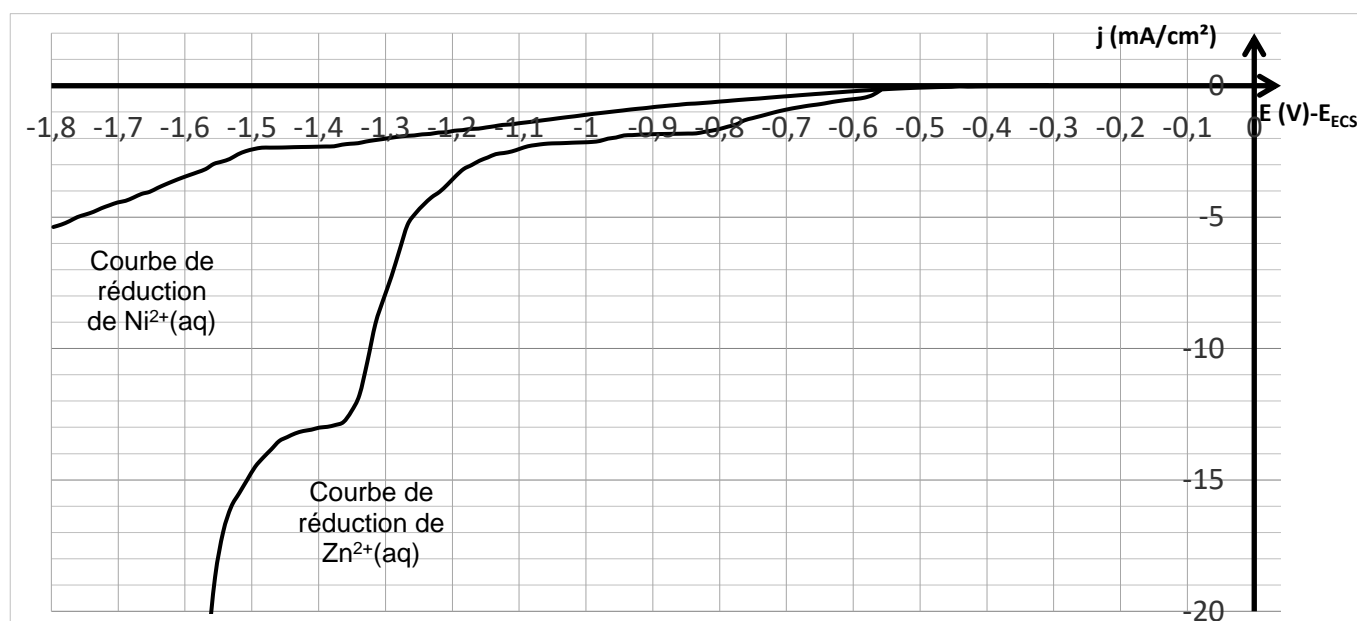
2.1.c. Justifier, à l'aide de vos tracés, que la codéposition est impossible en milieu acide non complexé.

2.2. Étude en milieu alcalin complexé.

À l'aide d'un potentiostat, on a tracé, ci-dessous, les courbes de polarisation de réduction du $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ et de réduction du $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ lors de l'utilisation du bain.

Électrodes utilisées :

- électrode de travail : axe de rotule en acier de potentiel $E_{\text{W/ECS}}$;
- électrode de référence : électrode au calomel saturée de potentiel $E_{\text{ECS/ESH}}$;
- électrode auxiliaire : électrode de platine.



Lors de la codéposition, le potentiel des pièces est $E_W = -1,4 \text{ V}$ par rapport à l'électrode au calomel saturé.

La surface des axes est $S = 0,32 \text{ dm}^2$.

2.2.a. Justifier que la codéposition est possible en milieu alcalin complexé.

2.2.b. Démontrer que la masse de zinc déposée peut être déterminée à partir de la relation

$$\text{suivante : } m_{\text{Zn}} = \frac{M_{\text{Zn}} \cdot j_W \cdot S \cdot \Delta t}{2 \cdot F}$$

où Δt est la durée du traitement, j_W la densité de courant de travail et S la surface de la pièce.

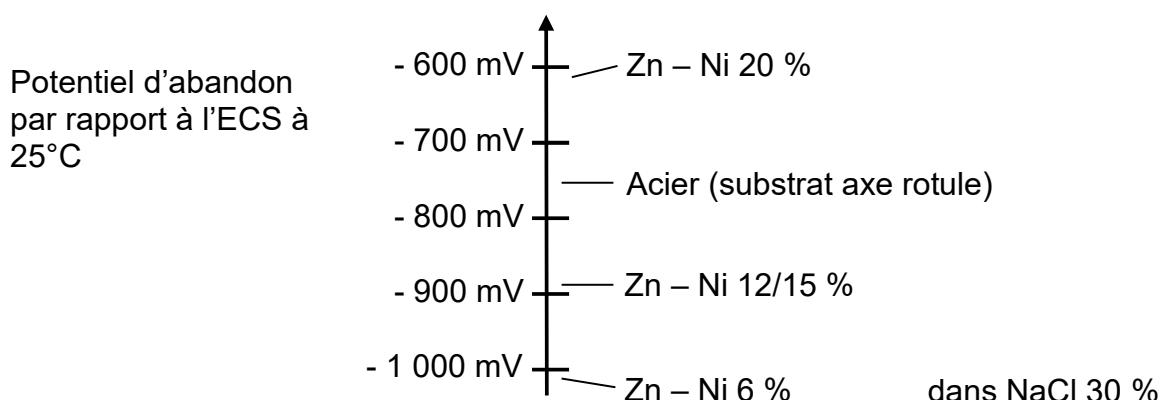
2.2.c. Vérifier l'homogénéité de cette relation à l'aide d'une analyse dimensionnelle.

2.2.d. En s'aidant des courbes de polarisation **page 6**, montrer que la masse de **zinc** déposée en 30 minutes de traitement est voisine de 0,25 g. Exprimer le résultat avec 3 chiffres significatifs.

2.2.e. En supposant que la masse de **nickel** déposée en 30 minutes est de 38 mg, vérifier que travailler au potentiel E_W permet bien d'obtenir un revêtement Zn – Ni entre 12 et 15 %.

Exercice 3 – Étude de la protection contre la corrosion – 4,5 points

Les potentiels d'abandon sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturé ECS et mesurés dans une solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) à 30 % en masse.



Une rayure dans le revêtement de Zn – Ni met à nu le substrat acier de l'axe d'une rotule. On étudie le cas où cette pièce est en contact avec des saumures de déneigement (solutions saturées d'eau salée).

On fait les hypothèses suivantes :

- $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ est la seule espèce susceptible de se former lors de l'oxydation du revêtement de zinc-nickel.
- $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ est la seule espèce susceptible de se former lors de l'oxydation du substrat en acier.

3.1. Indiquer quel type de corrosion peut avoir lieu au niveau de la rayure.

3.2. Justifier l'hypothèse indiquant que l'ion $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ est la seule espèce susceptible de se former lors de l'oxydation du revêtement de zinc-nickel.

3.3. Proposer un schéma de la pile de corrosion se formant au niveau de la rayure. Les termes suivants et leurs positions sur le schéma devront être justifiés : anode, cathode, pôle positif, pôle négatif, réactions électrochimiques aux électrodes.

3.4. Le **document 1 page 3** précise : « *le mécanisme de corrosion implique une perte en zinc qui anoblit (retour vers un potentiel moins anodique) le dépôt au fur et à mesure de sa corrosion* ».

À partir des différentes informations du sujet et de vos connaissances, justifier pourquoi le dépôt « *retourne vers un potentiel moins anodique* ».

Annexe à rendre avec la copie

Diagramme potentiel – pH du zinc

Tracé pour concentration en zinc dissous $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

