

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR

TRAITEMENTS DES MATÉRIAUX

SCIENCES PHYSIQUES APPLIQUÉES

Sous-épreuve spécifique à chaque option

Option B : Traitements de surface

- U4.3B -

SESSION 2024

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 1 et 2 page 8/8

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

BTS TRAITEMENTS DES MATÉRIAUX Sciences Physiques Appliquées	Session 2024
Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B	Code : 24TM43B Page 1 sur 8

Données pour l'ensemble du sujet :

- Les transformations chimiques sont étudiées à 25 °C.
- Les valeurs des activités seront considérées comme égales aux valeurs des concentrations en quantité de matière pour les espèces en solution.
- La valeur de l'activité des solides sera considérée comme étant égale à 1.
- La pression des gaz formés sera considérée comme étant égale à 1 bar.
- Constante de Faraday : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Constante universelle des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- La formule de Nernst est applicable et on prendra :

$$\frac{RT}{F} \cdot \ln x = 0,06 \times \log x$$

- Masse volumique du fer : $\rho(\text{Fe}) = 7,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.
- Masse molaire atomique du cuivre : $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Masse molaire atomique du fer : $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Masse molaire moléculaire du chlorure de cuivre dihydraté $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $M = 170,48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Constante de dissociation globale du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: $pK_D = 12,6$.
- Produit ionique de l'eau : $pK_e = 14$.
- Potentiels standard à 25 °C par rapport à l'Électrode Standard à Hydrogène (notée ESH) :

Couple	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	H^+/H_2	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	Ni^{2+}/Ni
$E^0 \text{ (V)}$	1,23	0,00	0,69	1,77	- 0,25

Couple	Au^{3+}/Au	Fe^{2+}/Fe	Cu^{2+}/Cu	$[\text{CuCl}]^+ / [\text{CuCl}_3]^{2-}$	$[\text{CuCl}_3]^{2-} / \text{Cu}$
$E^0 \text{ (V)}$	1,50	- 0,44	0,34	0,47	0,18

- Conductivité électrique du cuivre : $58,7 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$.
- Conductivité électrique du fer : $10,1 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$.

Les métaux dans les circuits imprimés

Un circuit imprimé (ou PCB pour *Printed Circuit Board*) consiste en l'association d'un support isolant en résine et de pistes de cuivre qui réalisent la quasi-totalité des connexions entre les composants qu'il supporte. On propose dans ce sujet d'étudier quelques procédés liés au traitement de surfaces intervenant dans la conception et le recyclage des composants d'un circuit imprimé.

Exercice 1 – Conception des circuits imprimés (PCB) – 12,5 points.

Partie A : Choix du matériau constituant les pistes

Le choix du matériau va être conditionné par les propriétés de conduction électrique mais aussi par les problèmes liés à la corrosion.

Extrait de l'article « *Corrosion atmosphérique* » de E. Sutter paru dans les Techniques de l'Ingénieur en 2010, qui traite de la corrosion dans les PCB :

« La corrosion atmosphérique est responsable d'une grande partie des défaillances observées dans les circuits électroniques. [...]

Les métaux utilisés pour les contacts sont souvent à base de cuivre, revêtu d'une pellicule d'or ou d'étain, avec une sous-couche de nickel comme barrière de diffusion.

Lorsque le revêtement d'or est poreux, l'humidité atteint le métal sous-jacent, créant ainsi une pile de corrosion galvanique, dans laquelle le métal de contact constitue l'anode. [...]

Par ailleurs, des imperfections dans la résine ou les revêtements des pistes sont à l'origine de leur corrosion. Avec la miniaturisation des circuits, la distance entre les pistes diminue ; ce qui favorise l'électromigration, – appelée aussi corrosion électrolytique – dès qu'une solution électrolytique a contaminé le circuit en créant une jonction entre les pistes. »

1. Identifier les deux types de corrosion à l'œuvre dans les circuits imprimés.

Le fer est un métal beaucoup moins onéreux et plus abondant que le cuivre. Pourtant, le cuivre est préféré pour la réalisation des pistes conductrices des PCB.

2. En utilisant les potentiels standard des couples $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}_{(\text{s})}$ et $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}$, analyser, sans faire de calcul, l'impact sur ces deux matériaux de l'acidité du milieu.

Conclure sur l'utilisation préférentielle du cuivre au fer pour cette application.

La classification de la résistance à la corrosion des métaux est la suivante :

Vitesse de corrosion (mm/an)	Résistance à la corrosion
< 0,05	Très résistant
< 0,5	Résistant
0,5 à 1,0	Peu résistant
> 1,0	Non résistant

Afin de confirmer ou non l'impossibilité d'utiliser le fer pour la réalisation des pistes, on décide de déterminer expérimentalement la vitesse de corrosion du fer.

Pour cela, on réalise un montage à trois électrodes : une électrode au calomel saturée (ECS), une électrode en métal à étudier (fer) et une électrode en platine sont branchées sur un potentiostat et plongent dans une solution aqueuse légèrement acide, non désaérée.

3. Faire un schéma légendé du dispositif expérimental, en précisant le nom et le rôle de chaque électrode.

La courbe obtenue pour le fer a l'allure donnée dans la 1^{ère} colonne du tableau en **ANNEXE 1 page 8 à rendre avec la copie.**

4. Compléter cette courbe en y indiquant :

- la réaction se produisant dans les différentes portions de la courbe ;
- le potentiel E_M que prend cette électrode si elle est laissée à l'abandon.

Nommer ce potentiel.

Afin de déterminer la vitesse de corrosion du fer, on cherche à évaluer la valeur de la densité de courant d'échange ou de corrosion, j_{cor} , du système au potentiel E_M .

Pour ce faire, on trace le diagramme d'Evans qui correspond à la courbe $\log(|j|) = f(E)$, représentée sur la figure dans la 2^{nde} colonne de l'**ANNEXE 1 page 8 à rendre avec la copie.**

Sur ce diagramme, le potentiel E_M et la densité de courant de corrosion j_{cor} peuvent être évalués grâce aux coordonnées de l'intersection des droites de Tafel.

5. Tracer les droites de Tafel des branches cathodique et anodique.
Déterminer la valeur de E_M par rapport à l'ESH sachant de $E_{ECS} = 0,24$ V par rapport à l'ESH.
Montrer que la valeur de la densité de courant de corrosion du fer est proche de $j_{cor} = 0,16$ mA·cm⁻².
6. Montrer, à l'aide d'une démonstration rigoureuse, que la valeur de la vitesse de corrosion du fer est proche de $v_{Fe} = 1,4$ mm/an.
Conclure quant à la résistance du fer à la corrosion.

Partie B : Gravure des pistes.

La première étape de fabrication d'un circuit imprimé consiste à graver des pistes de cuivre sur un stratifié. Suite à diverses étapes de masquage, le cuivre est gravé chimiquement de sorte à ce qu'il ne reste sur le stratifié que la quantité de cuivre formant les pistes.

Lors de la gravure chimique, le cuivre est oxydé par une solution de chlorure cuivrique en présence d'acide chlorhydrique ($\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$). Lors de cette transformation, il se forme l'ion trichlorocuprate (I).

L'équation de la réaction modélisant la transformation chimique prenant place lors de l'étape de gravure de la plaque de cuivre est la suivante :

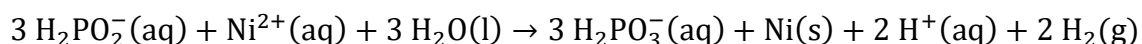


7. Représenter la formule de l'ion complexe trichlorocuprate (I) ainsi que le nom de l'ion complexe $[\text{CuCl}]^+(\text{aq})$.
8. Déterminer les nombres d'oxydation de l'élément cuivre dans Cu(s) , $[\text{CuCl}]^+(\text{aq})$ et $[\text{CuCl}_3]^{2-}(\text{aq})$.
Indiquer, en le justifiant, si cette réaction peut être qualifiée de dismutation.

Partie C : Revêtements de finition.

Le cuivre des pistes doit être protégé contre l'oxydation pour en conserver la brasabilité. L'une des finitions les plus courantes est la finition ENIG (Electroless Nickel Immersion Gold) : elle consiste en un dépôt de nickel chimique (7 – 11 % de phosphore) à pH égal à 4,8, suivi d'un dépôt d'or pur. La couche de nickel sert de barrière entre le cuivre et l'or, afin de limiter les risques d'inter-diffusion.

L'équation de la réaction modélisant le fonctionnement du bain, c'est à dire la formation d'un dépôt de nickel à partir d'ions hypophosphite $\text{H}_2\text{PO}_2^-(\text{aq})$, est décrite dans la littérature par :



9. Préciser si l'ion hypophosphite est oxydé ou réduit.
10. Le dépôt de nickel chimique est qualifié d'auto-catalytique. Expliquer ce terme.
11. Sachant que le $\text{p}K_s$ de l'hydroxyde de nickel (II) vaut 16,0, calculer la valeur du pH de début de précipitation de cet hydroxyde pour une solution de concentration en quantité de matière en ion nickel (II) $[\text{Ni}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
Indiquer si cette valeur est en accord avec le diagramme potentiel-pH donné en **ANNEXE 2 page 8 à rendre avec la copie**.

Le potentiel standard du couple $\text{H}_2\text{PO}_3^-(\text{aq}) / \text{H}_2\text{PO}_2^-(\text{aq})$ est $E^\circ_2 = -0,5 \text{ V}$:

12. Écrire la demi-équation électronique relative à ce couple.
Exprimer le potentiel de ce couple en utilisant la relation de Nernst en fonction des concentrations adéquates.
13. Montrer que, sur un diagramme $E = f(\text{pH})$, l'équation de la droite frontière entre $\text{H}_2\text{PO}_3^-(\text{aq})$ et $\text{H}_2\text{PO}_2^-(\text{aq})$ est : **$E = -0,5 - 0,06 \times \text{pH}$** .

14. Tracer cette droite frontière et positionner les ions H_2PO_3^- et H_2PO_2^- de part et d'autre de cette droite, sur le diagramme potentiel-pH donné en **ANNEXE 2 page 8 à rendre avec la copie.**
15. En utilisant ce diagramme potentiel-pH, montrer qu'à pH = 4,8, la transformation prenant place lors du fonctionnement du bain se produit spontanément, et sans risque de précipitation de l'hydroxyde de nickel.

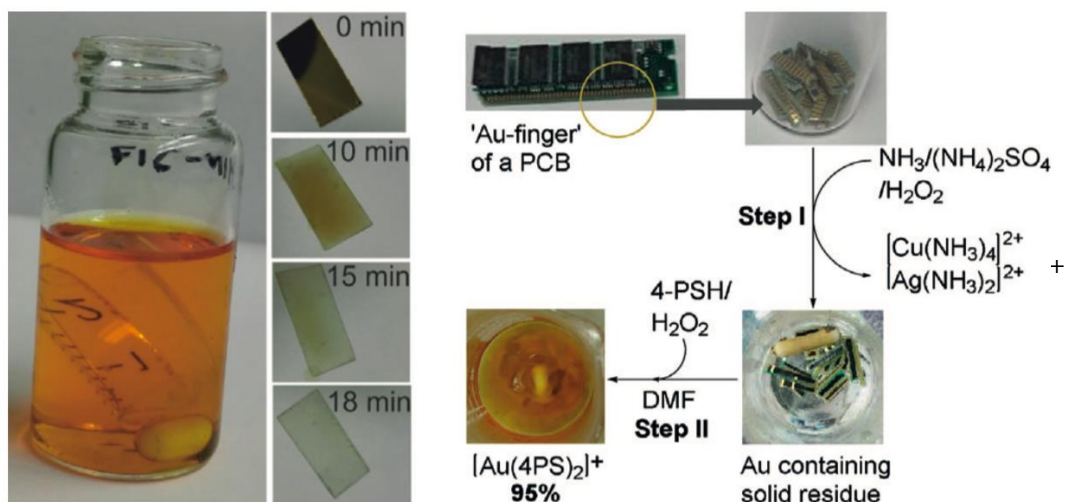
Exercice 2 – Recyclage des métaux – 7,5 points.

Le traitement et le recyclage des métaux constituent un enjeu majeur de l'industrie du traitement de surface. On s'intéresse en particulier au recyclage sélectif du cuivre, puis de l'or, dont un dixième de la production mondiale sert à la filière de l'électronique.

En 2020, Minna Räisänen et son équipe de l'université d'Helsinki ont proposé une méthode sélective de recyclage des métaux mettant en jeu un mélange d'eau oxygénée et d'un composé organique soufré peu toxique, le pyridinethiol.

Selon le protocole et tel que présenté dans le schéma ci-dessous, la mise en solution des métaux se produit en deux étapes :

- 1^e étape (**Step I**) : mise en solution et récupération du cuivre et de l'argent sous forme d'ions complexes, par réaction avec l'eau oxygénée en milieu ammoniacal ;
- 2^e étape (**Step II**) : mise en solution de l'or et récupération sous forme d'ion complexe, par réaction avec l'eau oxygénée en milieu complexant.



D'après *Pyridinethiol-Assisted Dissolution of Elemental Gold in Organic Solutions*, M. Räisänen, 2020

Partie A : Stabilité des solutions aqueuses d'eau oxygénée

L'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ intervient dans deux couples oxydant-réducteur dont les potentiels standard à 25°C sont donnés page 2.

1. Compte-tenu des valeurs de ces potentiels standard, discuter de la stabilité des solutions d'eau oxygénée.
2. Expliquer pourquoi, selon vous, les solutions d'eau oxygénée peuvent tout de même être utilisées.

Partie B : Étude de la sélectivité de la 1^e étape (Step I)

3. Parmi les deux couples oxydant-réducteur mettant en jeu l'eau oxygénée, indiquer celui qui est impliqué dans la réaction d'oxydation des métaux. Écrire la demi-équation électronique correspondante en milieu acide.

En présence d'ammoniaque $\text{NH}_3(\text{aq})$, les ions métalliques issus de l'attaque des métaux sont complexés. Dans le cas du cuivre, il se forme l'ion complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$.

4. En utilisant les données fournies, montrer que le potentiel standard du couple $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ vaut $-0,04\text{ V}$.

On considère que, à 25°C , les potentiels standard des couples mis en jeu pour l'argent et l'or sont respectivement : $E^\circ([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}) = 0,36\text{ V}$ et $E^\circ([\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}/\text{Au}) = 0,90\text{ V}$.

5. Montrer, sans faire de calcul, que, d'un point de vue thermodynamique les trois métaux considérés (Au, Ag et Cu) sont susceptibles d'être attaqués par l'eau oxygénée H_2O_2 en milieu ammoniacal.
6. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation entre l'eau oxygénée et le cuivre dans ces conditions.

Partie C : 2^e étape (Step II) et recyclage de l'or

Lors de l'étape de formation du complexe d'or, obtenu à l'issue de l'oxydation du métal, on utilise du DMF ou N,N-diméthylformamide (encore appelé N,N-diméthylméthanamide), de formule brute $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$.

7. Représenter une formule semi-développée pour le DMF.
8. Nommer une méthode pour obtenir de l'or métallique à partir de la solution contenant des ions complexes d'or.

ANNEXE 1 (A rendre avec la copie) : Étude de la corrosion du fer en milieu légèrement acidifié, non désaéré

Allure de la courbe de polarisation

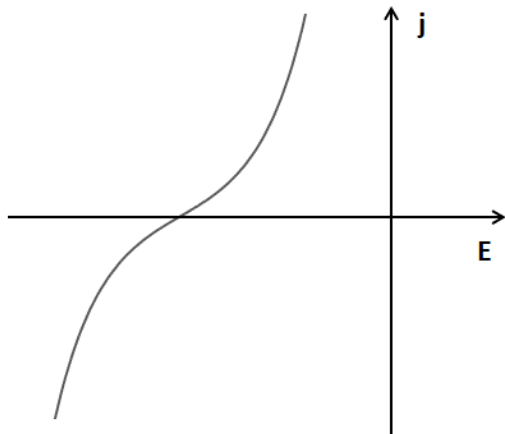
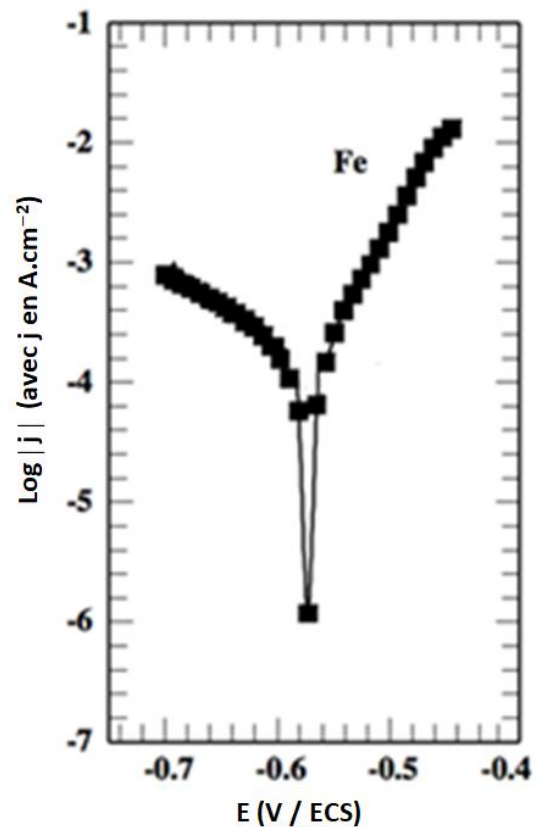
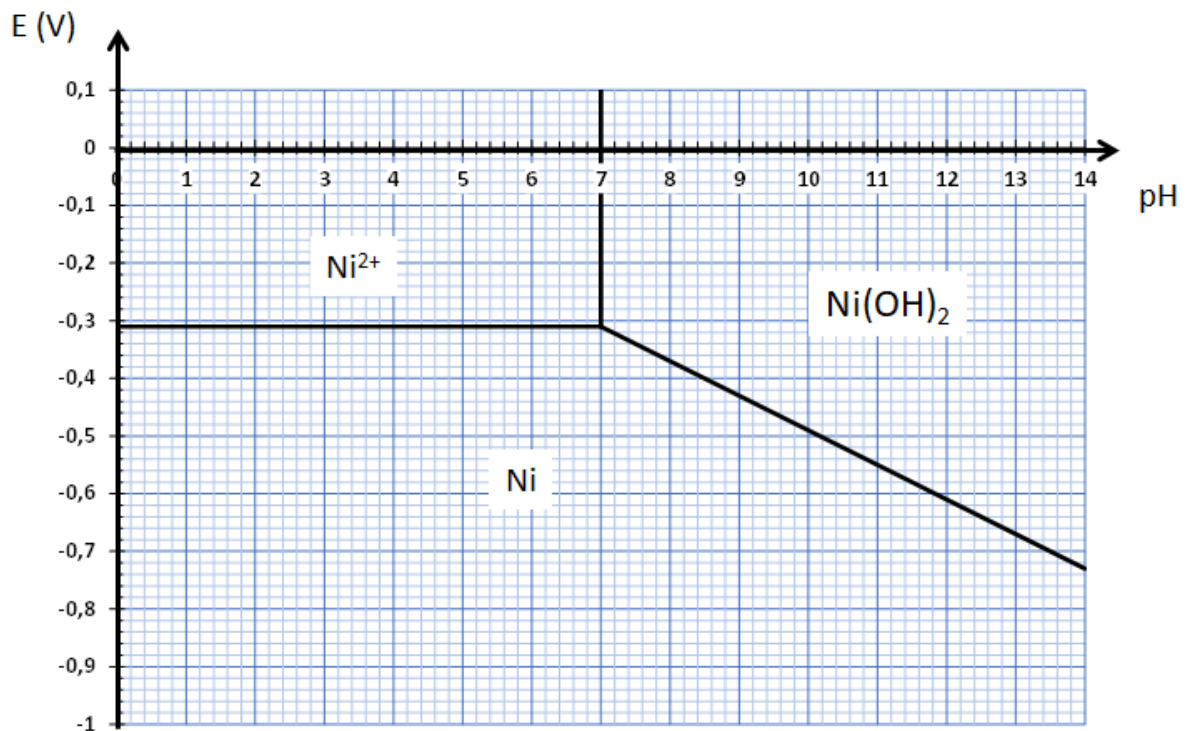


Diagramme d'Evans ($\log |j| = f(E)$)



ANNEXE 2 (A rendre avec la copie) : Diagramme $E = f(pH)$ simplifié du nickel pour une concentration de travail $C_T = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



NOM DE FAMILLE (naissance) :
(en majuscules)

[illegible][illegible][illegible]

--	--	--

