

**BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR
INDUSTRIES CÉRAMIQUES
SESSION 2002**

Épreuve : E4 – Physique, Chimie, Céramurgie.

Unité : U 41 – Étude de cas.

Durée : 3 h

Coefficient : 3

L'USAGE DE LA CALCULATRICE EST AUTORISÉ

Les parties A et B sont à rendre sur deux copies différentes.

PARTIE A

I - PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX CÉRAMIQUES : 6 points

Une manière de mesurer la résistance aux chocs thermiques consiste à laisser tomber dans de l'eau froide un échantillon de céramique chauffé à des températures de plus en plus élevées. L'écart de température ΔT auquel il survit sans se casser donne une mesure de sa résistance au choc thermique.

I - 1 Donner l'expression du coefficient de dilatation linéique, α , en fonction de la variation de température ΔT et de la variation relative de longueur $\Delta L / L$ correspondante.

I - 2 Donner l'expression de la contrainte σ induite par la variation de longueur, ΔL , en fonction du module d'YOUNG (noté E) et de la variation relative de longueur $\Delta L / L$.

I - 3 Dédurre des expressions précédentes que l'écart de température maximal que peut subir, sans dommage, la surface d'une pièce est de la forme:

$$\Delta T = \frac{R_{mt}}{E \cdot \alpha}$$

R_{mt} : Résistance mécanique à la traction
E : Module d' Young
 α : Coefficient de dilatation linéique

I - 4 Classer les quatre matériaux suivants par ordre croissant de résistance au choc thermique

	ALUMINE	ZIRCON	NITRURE DE SILICIUM	SILICE
Température maximale d'emploi °C	1850	2000	1500	1200
Résistance mécanique à la traction MPa	250	550	540	50
Module d'élasticité de Young GPa	310	220	290	50
Coefficient de dilatation linéique $10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	8,6	11	3,1	0,5

I - 5 Citer, pour chacun d'eux, des applications mettant en oeuvre leurs propriétés thermiques

I - 6 Ces quatre matériaux peuvent être utilisés pour la fabrication de creusets.

Quels seront les critères de choix du matériau du creuset pour une application donnée?

II - COMBUSTION ET ATMOSPHÈRE DE CUISSON : 6 points

Un combustible gazeux a pour composition en volume: **Méthane CH₄ : 95 ; Diazote N₂ : 5.**

Dans la suite de l'exercice, les volumes gazeux sont pris dans les conditions normales de température et de pression. Volume molaire : 22,4 L . mol⁻¹.

Nous désignons par :

V_{a0} , le volume d'air nécessaire à la combustion stoechiométrique d'un m³ de gaz.

V_a , le volume d'air réellement mélangé à un m³ de gaz lors de la combustion.

n , le facteur d'air.

V_{f0} , le volume des produits de la combustion stoechiométrique dans l'air d'un m³ de gaz, eau non comprise.

V_f , le volume des produits de la combustion d'un m³ de gaz mélangé au volume V_a d'air, eau non comprise.

PARTIE A

Composition de l'air en volume : Dioxygène O_2 : 21 ; Diazote N_2 : 79.

Le facteur d'air est égal au rapport V_a / V_{a_0} .

Lors d'une cuisson céramique, la valeur du facteur d'air est fixée à 1,8 . On suppose la combustion complète. Une analyse des gaz contenus dans le four, analyse faite au pied de la cheminée, donne un taux d'oxygène de 0,8 % du volume des gaz secs .

II - 1 Calculer V_{a_0} , V_a et V_f .

II - 2 Calculer le taux d'oxygène dans les produits de combustion, à la sortie du brûleur.

II - 3 Justifier les différences de valeurs entre le taux d'oxygène calculé et le taux d'oxygène donné par l'analyse.

II - 4 Donner deux exemples, l'un en « céramique traditionnelle », l'autre en « céramique technique avancée » où l'une des phases de la cuisson doit se faire impérativement en atmosphère oxydante.

III - LES SUSPENSIONS ARGILEUSES (BARBOTINES) : 8 points

Une composition céramique destinée au coulage, est livrée en granulés, avec une humidité de 5 % de la masse humide.

Le vendredi, un opérateur prépare de la barbotine en mettant dans une cuve 40 sacs de 25 kg de granulés et $0,2 \text{ m}^3$ d'eau.

III - 1 Justifier la mise sous forme de granulés des compositions destinées au coulage.

III - 2 Calculer la masse volumique de la barbotine ainsi obtenue.

Masse volumique de l'eau : 1000 kg.m^{-3}

Masse volumique absolue de la composition sèche: 2620 kg.m^{-3}

III - 3 Le lundi, l'opérateur constate que le couvercle de la cuve est resté partiellement ouvert pendant le congé de fin de semaine.

Il contrôle la masse volumique de la barbotine. La valeur de celle-ci est alors de 2000 kg.m^{-3}

Comment allez vous régler, calculs à l'appui, la masse volumique de la barbotine?

III - 4 La masse volumique étant ajustée à la valeur de départ, l'opérateur contrôle, par prélèvement dans la cuve et selon la procédure habituelle, la viscosité de la barbotine au temps $t = 1 \text{ min.}$ et $t = 20 \text{ min.}$

Le contrôle s'effectue à l'aide du viscosimètre à torsion de « GALLEMKAMP » .

Les valeurs trouvées sont conformes aux valeurs de référence . Ce jour là, comme de temps à autre, les opérateurs aux postes de coulage signalent des anomalies dans le comportement rhéologique de la barbotine.

III - 4 1 Identifier les causes de tels dysfonctionnements.

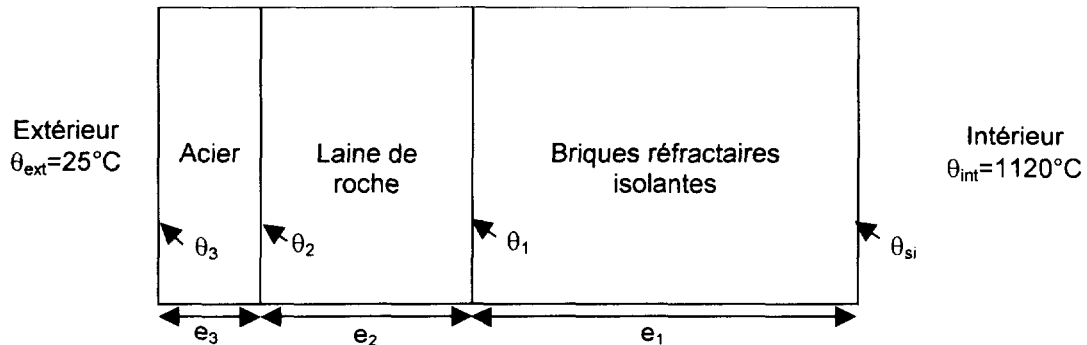
III - 4 2 Proposer des remèdes.

III - 4 3 La composition étant fortement chamottée, donner, en la justifiant, l'allure générale du rhéogramme qui garantit théoriquement le bon déroulement du processus de coulage.

PARTIE B

Exercice 1 : Etude d'un four (5,5 Points)

La paroi d'un four industriel est constituée comme l'indique la figure ci-dessous des matériaux suivants :



Les températures θ_{si} , θ_1 , θ_2 , θ_3 sont les températures de surface des matériaux aux endroits indiqués sur le schéma ci-dessus. Le régime permanent est établi.

On rappelle que $\Delta\theta=R\cdot\phi$ où $\Delta\theta$ est la différence de température, R la résistance thermique et ϕ le courant thermique.

- 1) Citer les 3 modes de transmission de la chaleur
- 2) Préciser l'unité de la résistance thermique.
- 3) Exprimer littéralement en fonction des données puis calculer la résistance thermique de l'ensemble du four de surface S .
- 4) Calculer le courant thermique traversant l'ensemble des parois du four.
- 5) Calculer dans cet ordre les températures θ_{si} , θ_1 , θ_2 , θ_3 au niveau des différentes interfaces.

Données numériques:

La surface intérieure du four est $S=8,00\text{ m}^2$.

Les coefficients de transmission de chaleur sont respectivement pour la paroi interne $\alpha_{int}=25\text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ et pour la paroi externe $\alpha_{ext}=6,0\text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$.

L'épaisseur et la conductivité des matériaux cités sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Matériau	Epaisseur	Conductivité thermique
Briques réfractaires isolantes	$e_1=250\text{ mm}$	$\lambda_1=0,10\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Laine de roche	$e_2=200\text{ mm}$	$\lambda_2=0,042\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Acier	$e_3=5\text{ mm}$	$\lambda_3=45\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Exercice 2 : Etude du silicium (7,5 points)

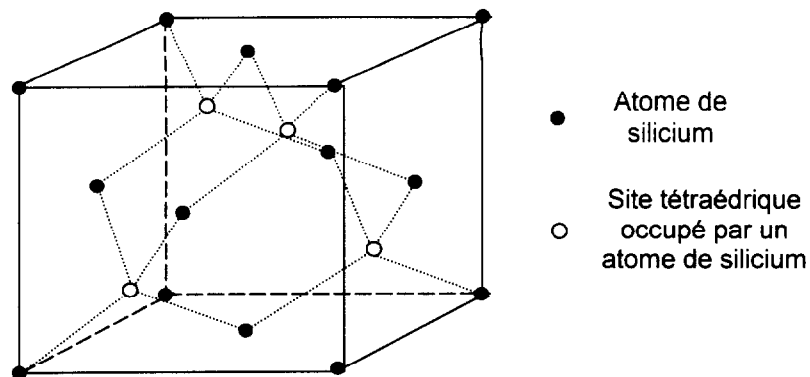
Le silicium est un des éléments entrant dans la formule chimique de composés céramiques. Nous nous proposons d'en étudier quelques aspects.

Partie 1 : 2,5 points

- 1) Sachant que le numéro atomique du silicium est $Z(\text{Si})=14$ et que celui de l'oxygène est $Z(\text{O})=8$, donner la structure électronique de ces éléments.
- 2) Quels ions peuvent-ils donner ? Justifier votre réponse.
- 3) Donner la représentation de Lewis de l'ion $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et en déduire sa géométrie.

Partie 2 : 5 points

Le silicium cristallise dans le même système cristallin que le diamant. Dans cette structure, les atomes de silicium forment un réseau cubique faces centrées et la moitié des sites tétrédriques sont occupés par ceux-ci (cf figure).



- 1) Calculer le paramètre théorique a de la maille sachant que le rayon covalent de l'atome de silicium est $r(\text{Si})=118$ pm.
- 2) En réalité le paramètre de la maille est $a=536$ pm
 - a) La compacité est le rapport entre le volume occupé par les atomes contenus dans la maille et le volume de cette maille. Déterminer la compacité C de cet assemblage.
 - b) Calculer la masse volumique du silicium.

Dans l'une des variétés allotropiques de la silice SiO_2 , appelée cristobalite, un atome d'oxygène se situe entre deux atomes de silicium dont l'un occupe un site tétraédrique. Le paramètre réel de la maille est $a=700$ pm.

- 3) Evaluer le paramètre théorique de la maille dans l'hypothèse du modèle ionique en admettant que les ions Si^{4+} sont tangents aux ions O^{2-} selon la diagonale de la maille cubique.
- 4) Que conclure quant à la nature de la liaison entre le silicium et l'oxygène ?

Données : Electronegativité dans l'échelle de Pauling : $\chi(\text{Si})= 1,90$ $\chi(\text{O})=3,44$

Rayons ioniques : $r(\text{Si}^{4+})=40$ pm et $r(\text{O}^{2-})=121$ pm.

Masse atomique molaire : $M(\text{Si})=28$ g.mol⁻¹

Nombre d'Avogadro $N_A=6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹.

Exercice 3 : Élimination du sulfate de calcium 7 points

L'adjonction de carbonate de baryum (BaCO_3) dans les produits rouges, empêche les efflorescences (taches) dues à la présence de sulfate de calcium CaSO_4 dans ceux-ci.

Partie 1 : solubilité du sulfate de calcium CaSO_4 (1,5 points)

- 1) Ecrire l'équation de la réaction de dissolution du sulfate de calcium dans l'eau ; quelle est l'expression de son produit de solubilité K_s .
- 2) En négligeant la basicité de l'ion sulfate, déterminer la solubilité du sulfate de calcium.

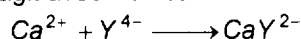
Données : $K_s(\text{CaSO}_4)=10^{-4,62}$.

Partie 2 : dosage des ions calcium (5,5 points)

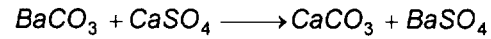
On supposera que l'élément calcium provient uniquement de la présence de sulfate de calcium.

On prélève 100,0 g d'un mélange d'argile auquel on ajoute un volume $V_1=500,0$ mL d'eau. On agite l'ensemble afin de pouvoir considérer que tout le sulfate de calcium présent dans l'argile est passé en solution sous forme de sulfate de calcium en ions Ca^{2+} dans la solution. On filtre la solution précédente et on récupère un volume $V_2=100,0$ mL de filtrat que l'on dose avec de l'EDTA de concentration $C=1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ en milieu tamponnée à pH=12 en présence d'un indicateur coloré.

- 1) Donner les propriétés d'une solution tampon.
- 2) L'EDTA est un tétraacide noté H_4Y dont les pKa successifs sont : 2,0 ; 2,7 ; 6,2 ; 10,3. Donner les domaines de prédominance de l'EDTA en fonction du pH et justifier qu'il s'agit bien de l'espèce Y^{4-} de l'EDTA qui réagit avec l'ion calcium suivant la réaction suivante :



- 3) L'équivalence est repérée pour un volume d'EDTA versé égale à $V_E = 15,7$ mL.
- Calculer la concentration des ions calcium dans le filtrat.
 - Déterminer la quantité de matière de sulfate de calcium contenue dans 100 g d'argile.
 - Vérifier que, pratiquement, tout le sulfate de calcium présent dans l'argile est dissout comme cela a été précisé dans le protocole opératoire.
- 4) Afin d'éliminer le sulfate de calcium contenu dans l'argile, on ajoute du carbonate de baryum et le bilan de la réaction totale s'écrit:



Déterminer la quantité de matière ainsi que la masse de carbonate de baryum à ajouter à 100,0 g d'argile pour réaliser cette opération.

Données :

Masses atomiques molaires en g.mol^{-1} :

Ba : 137,0 ; O : 16,0 ; C : 12,0