

Corrigé N° 14 — Semaine du 16 Décembre 2024

Corrosion, propriétés fonctionnelles

1. Vrai ou faux ?

- | | Vrai | Faux |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| a. Lors de la galvanisation, on dépose une couche de Zn sur l'acier car le Zn est plus noble et s'oxyde donc moins vite que l'acier. <i>Faux : le Zn a un potentiel standard inférieur à celui du Fer, donc il s'oxydera plus vite que l'acier, et c'est pour cela qu'on l'utilise comme couche sacrificielle de protection, pour éviter que l'acier ne rouille.</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| b. Quand une surface métallique s'oxyde, si le gain de poids par unité de surface est positif et linéaire en fonction du temps, cela signifie que l'oxyde protège correctement de l'oxydation la surface métallique. <i>Faux : voir les transparents du cours, cela signifie que la couche d'oxyde est poreuse et que le métal continue donc à se transformer en oxyde à la même vitesse, et donc la surface n'est pas vraiment protégée puisqu'elle continue à s'oxyder.</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| c. En général, si le potentiel d'électrode d'un couple oxydo-réduction d'un métal est inférieur à celui de l'hydrolyse de l'eau, alors cela signifie que ce métal pourra se corroder dans l'eau. <i>Vrai : voir la liste des potentiels, dans ce cas la réaction d'oxydation du métal peut se passer, et de l'hydrogène gazeux sera dégagé.</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| d. Plus la constante diélectrique d'un matériau isolant est grande, plus la charge que peut accumuler un condensateur qui contient ce matériau comme couche isolante peut être grande. <i>Vrai : voir les transparents du cours. Ceci se voit dans la formule de la capacité mais plus physiquement, plus une constante diélectrique est grande, plus la polarisation est importante. Celle-ci s'oppose au champ électrique dans le matériau imposé par le potentiel, ce qui induit une plus grande quantité de charges aux bornes du condensateur pour compenser.</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

| | Vrai | Faux |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
| e. Les métaux ont une forte conductivité électrique du fait de leur grande densité d'électrons libres, et celle-ci augmente avec la température. <i>Faux : la première partie de la phrase est vraie, mais la deuxième est fausse car la conductivité n'augmente pas avec la température, au contraire elle diminue car l'agitation thermique des atomes rend le passage des électrons plus difficile.</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| f. Les matériaux diamagnétiques ont une susceptibilité magnétique négative qui induit un champ magnétique qui s'oppose au champ magnétique externe. <i>Vrai : cette induction vient de l'effet du champ sur les orbites des électrons. Par définition, l'aimantation induite est bien opposée au champ appliqué du fait du signe négatif de la susceptibilité.</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| g. Un matériau magnétique qui à un champ coercitif très grand sera considéré comme un aimant dur. <i>Vrai : c'est la définition d'un aimant dur, il est difficile à aimanter mais ensuite, il est difficile à désaimanter, et donc peut travailler comme aimant permanent.</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| h. Un matériau ferroélectrique cristallise dans une structure qui n'est pas centro-symétrique, cela permet la présence d'une polarisation spontanée qui peut être inversée par l'application d'un champ électrique. <i>Vrai : ils doivent avoir une structure non symétrique pour séparer le barycentre des charges de signe opposé et permettre la présence de dipôles et donc d'une polarisation spontanée.</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| i. La valeur de l'aimantation rémanente pour un matériau ferromagnétique permet de distinguer un aimant doux d'un aimant dur. <i>Faux : les deux types d'aimants peuvent avoir une aimantation rémanente faible ou forte, cela conduira à des énergies dissipées différentes. C'est plutôt le développement de nouveaux matériaux qui a permis d'augmenter l'aimantation rémanente et qui donne accès à des aimants plus performants.</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |

2. Oxydation du titane

La cinétique d'oxydation du titane dans l'air à haute température est limitée par la diffusion d'oxygène avec une énergie d'activation $Q_d = 275 \text{ kJ/mol}$. Si on arrive à produire un film d'épaisseur $e = 0.08 \mu\text{m}$ après une heure à 800°C , combien de temps devrait-on laisser le titane à 1000°C pour obtenir un film d'oxyde d'épaisseur $0.15 \mu\text{m}$?

Si la cinétique est limitée par la diffusion d'oxygène, on se trouve alors dans le cas où la prise de masse est quadratique, et on a donc :

$$x^2 \sim D_0 \exp\left(\frac{-Q_d}{RT}\right) C_0 t,$$

où x est l'épaisseur de la couche, D_0 le terme pré-exponentiel du coefficient de diffusion, C_0 la concentration en oxygène à la surface de la couche, R la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin et t le temps. Il en découle que $\exp\left(\frac{-Q_d}{RT}\right) \frac{t}{x^2} = \text{constante}$. On peut donc écrire, que pour le cas que l'on connaît, on a $x_2 = e = 0.08 \mu\text{m}$, $t_2 = 1h = 3600s$, $T_2 = 800 + 273 = 1073K$, et pour le cas qu'on ne connaît pas, $x_1 = e = 0.15 \mu\text{m}$, et $T_1 = 1000 + 273 = 1273K$, et on cherche à trouver le temps t_1 . En divisant les deux équations, on trouve alors que :

$$t_1 = t_0 \frac{x_1^2}{x_0^2} \exp\left(\frac{-Q_d}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right)\right).$$

Avec l'application numérique, on trouve $t_1 = 101s$.

3. Condensateur et diélectrique

1. Un condensateur plan a une surface de plaques de $S = 0.01 \text{ m}^2$ et un gap d'air (on supposera que c'est comme du vide) $d = 100 \mu\text{m}$. Calculer sa capacité C .

La capacité du condensateur est donnée par ($1 \text{ F} = 1 \text{ Farad} = 1 \text{ As/V}$) :

$$C = \epsilon_0 \cdot \frac{S}{d} = 8.85 \times 10^{-12} \text{ As/Vm} \cdot \frac{0.01 \text{ m}^2}{1. \times 10^{-4} \text{ m}} = 0.885 \text{ nF}$$

2. On remplace l'air par une feuille de mica ($\epsilon_r = 6$). Calculer la nouvelle capacité du condensateur.

La capacité est alors simplement multipliée par $\epsilon_r = 6$ et vaut donc 5.31 nF .

3. Sachant que le champ disruptif (ou rigidité diélectrique) de l'air (sec) est de 3.6 MV/m , alors que celui du mica est de 150 MV/m , quelle différence de potentiel maximale peut-on appliquer aux bornes de ce condensateur dans les deux situations avant qu'il n'y ait claquage ?

Le potentiel disruptif est le produit du champ disruptif (ou rigidité diélectrique) par l'épaisseur du diélectrique. Dans le cas de l'air (sec), il vaut donc 360 V , alors que pour le mica, on aura $15'000 \text{ V}$. D'où l'intérêt de mettre du mica entre les plaques d'un condensateur !

4. La charge Q portée par les plaques du condensateur étant donnée par CV , nous pouvons écrire :

$$Q(t) = \int_0^t I(t)dt = CV(t)$$

où $I(t)$ est le courant circulant lors de la mise sous tension des plaques. L'incrément d'énergie électrique dW_{elec} est donné par VdQ , d'où :

$$W_{elec} = \int_0^t dW_{elec} = \int_0^t V \cdot (dQ)$$

A l'aide de cette relation, montrer que l'énergie stockée dans le condensateur (s'il n'y a pas de perte diélectrique) est simplement donnée par $CV^2/2$. Calculer cette énergie stockée pour les cas de l'air et du mica au potentiel disruptif.

On dérive la relation donnée pour l'expression de la charge du condensateur, soit :

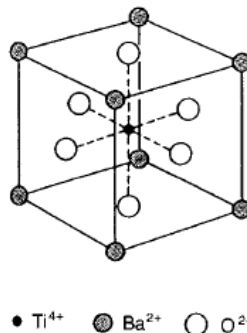
$$\frac{dQ}{dt} = I(t) = C \frac{dV}{dt}$$

Or l'incrément d'énergie électrique dW_{elec} est donné par l'intégrale de VdQ , d'où :

$$W_{elec} = \int_0^t dW_{elec} = \int_0^t V \cdot (CdV) = \frac{1}{2}CV(t)^2$$

Pour l'air, nous aurons donc : $W_{elec} = 57.3 \mu\text{J}$, alors que pour le mica : $W_{elec} = 0.6 \text{ J}$, soit un facteur 10'000 par rapport à l'air.

5. On place maintenant une plaque de titanate de baryum, une céramique ferroélectrique, entre les plaques du condensateur. La maille élémentaire de ce cristal est illustrée ci-dessous dans sa forme non polarisée, qui est stable à haute température. Le paramètre de maille, a , est $a = 4 \text{ \AA}$. À température ambiante, le cation Ti^{4+} quitte le centre de la maille et se déplace de 0.25 \AA en direction de l'un des atomes d'oxygène. Cette rupture de symétrie dans la répartition des charges crée un dipôle électrique dans chacune des mailles élémentaires du cristal. En considérant que tous les ions titane se déplacent dans la même direction, lorsque le matériau est mis dans le champ électrique créé par le condensateur, calculez la polarisation de la plaque de céramique. Indice : on considère que les charges sur les sommets et les faces du cube s'additionnent en une charge totale effective en leur barycentre.



La polarisation P_s est définie comme la densité de moment dipolaire par unité de volume. Dans la maille élémentaire de BaTiO_3 , le dipôle est créé par le déplacement d'un cation Ti^{4+} , avec une charge $z = 4e$, sur une distance $\delta = 0.25 \text{ \AA}$. Le moment dipolaire correspondant est $p = z\delta = e \cdot 1 \text{ \AA} = 1.6 \times 10^{-29} \text{ C m}$. On a un seul de ces dipôles par maille élémentaire, donc dans un volume $V = a_0^3 = 6.4 \times 10^{-29} \text{ m}^3$. La polarisation spontanée du titanate de baryum est donc

$$P_s = \frac{p}{V} = \frac{1.6 \times 10^{-29} \text{ C m}}{6.4 \times 10^{-29} \text{ m}^3} = 0.25 \text{ C m}^{-2}$$

4. Magnétisme des matériaux

- a. La différence entre un aimant doux et un aimant dur est-elle liée à :
(i) leur susceptibilité magnétique ; (ii) leur aimantation résiduelle ; (iii) leur champ coercitif ?

Un aimant dur est par définition "dur" à désaimanter une fois aimanté, et donc requiert un champ magnétique élevé pour cela. C'est donc le champ coercitif qui distingue un tel aimant d'un aimant doux.

- b. Sachant que l'énergie associée au magnétisme est du type : $W_{mag} = \int B dH$ quelle est l'unité de W_{mag} et que représente alors la boucle d'hystérèse ?

Le champ magnétique H a les mêmes unités que l'aimantation, elle-même représentant une densité volumique de dipôles magnétiques, donc $[\text{Am}^2/\text{m}^3] = [\text{A/m}]$. L'induction $B = \mu_0(H + M)$ se mesure donc en $[\text{Vs}/\text{m}^2]$, soit des teslas. La contribution à l'énergie liée au magnétisme valant :

$$W_{mag} = \int B dH$$

elle a pour unité $[\text{AVs}/\text{m}^3]$, soit des Joules par m^3 , c'est donc une densité d'énergie. En intégrant la courbe $B(H)$ lors d'un cycle, cette

intégrale fait apparaître comme différence la surface de la boucle d'hystérèse, qui n'est donc rien d'autre qu'une densité d'énergie magnétique dissipée par cycle. Cette énergie est dissipée sous forme de chaleur : on peut la voir comme une espèce de "friction" des moments magnétiques dans le matériau lors d'une inversion de leur direction.

- c. A l'aide des données fournies par les cartes d'Ashby, calculer la puissance dissipée (en $W=J/s$), dans un aimant en fer doux utilisé pour un transformateur à 50 Hz, le noyau en fer doux faisant 10 cm^3 ? On assimilera la boucle d'hystérèse à un rectangle pour simplifier l'intégration, et on considérera que la puissance $P_{diss} = W_{mag} \cdot f$, où f est la fréquence.

Le fer doux a une aimantation résiduelle $M_R = 3 - 4 \times 10^5\text{ A/m}$ et un champ coercitif $H_C = 30 - 40\text{ A/m}$. En reprenant l'expression $B = \mu_0(H + M)$, on s'aperçoit que M_R est environ 10'000 fois plus forte que H_C et donc que $B_R \cong \mu_0 M_R$. En assimilant la boucle d'hystérèse à un rectangle, dont la hauteur vaut $2M_R$ et la largeur $2H_C$, la densité d'énergie dissipée par cycle vaut donc : $4\mu_0 M_R H_C \cong 50\text{ J/m}^3$. La densité de puissance dissipée à $f = 50\text{ Hz}$ vaut donc $P_{diss} = 4\mu_0 M_R H_C \times f \cong 2'500\text{ W/m}^3$, soit $= 0.025\text{ W}$ pour un volume de 10 cm^3 .

- d. Le fer doux est-il encore utilisable comme noyau pour une bobine de haut-parleur dont la fréquence maximale est de 20 kHz? Et pour un lecteur de données numériques à 200 Mbit/s (soit 200 MHz)? Pour ces dispositifs (plus petits), repartir de la densité d'énergie W_{mag} et comparer les valeurs obtenues en comparant l'échauffement qu'il y aurait dans chaque cas, en supposant qu'il n'y a pas d'échange thermique avec l'extérieur et connaissant la densité du fer $\rho = 7'880\text{ kg/m}^3$ et sa chaleur spécifique $c_p = 440\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$.

La puissance dissipée variant linéairement avec f , la densité dissipée serait de 10^6 W/m^3 à 20 kHz, et de 10^{10} W/m^3 à 200 MHz.

La chaleur spécifique volumétrique du fer, $\rho c_p = 3.47 \times 10^6\text{ J/m}^3/\text{K}$. Pour les trois puissances dissipées à 50 Hz, 20 kHz et 200 MHz, nous aurions donc un échauffement initial $\dot{T} = P_{diss}/(\rho c_p) = 0.7\text{ mK/s}$ à 50 Hz, 0.29 K/s à 20 kHz et $2'870\text{ K/s}$ à 200 MHz. Le fer doux n'est donc certainement pas utilisable pour ce dernier cas.

- e. Le fer a une structure cubique centrée avec un paramètre de maille $a = 0.287\text{ nm}$ et une aimantation à saturation $M_S = 1.8 \times 10^6\text{ A/m}$. Calculer le moment magnétique porté par chaque atome, sachant qu'à saturation, tous les moments magnétiques sont orientés dans le même sens.

L'aimantation M représente la densité de moments magnétiques. Le fer étant un ferromagnétique constitué d'atomes identiques, les moments magnétiques m des atomes sont égaux et de plus tous alignés lorsque

la valeur de saturation est atteinte. Le moment magnétique porté par chaque atome est donc donné par : $m = M_S \cdot V_{\text{atome}}$, où V_{atome} est le volume occupé par un atome. Comme il y a 2 atomes par maille dans la structure cc, on a donc :

$$m = M_S \cdot a^3/2 = 1.8 \times 10^6 \cdot (2.87 \times 10^{-10})^3/2 = 2.13 \times 10^{-23} \text{ Am}^2$$

5. Répondez aux questions suivantes, exercice bonus pour réviser le cours propriétés fonctionnelles

- a. Quel type d'aimant faut-il choisir pour un transformateur ? Pour quelle raison ?

L'aimant dans un transformateur est choisi de telle sorte à minimiser la perte d'énergie (sous forme de chaleur). Or, la dissipation énergétique (par unité de volume du ferromagnétique), e est calculée par :

$$\begin{aligned} e &= \int B dH \\ &= \int \mu_0 (H + M) dH \end{aligned}$$

où M est l'aimantation, B est l'induction magnétique, H le champ magnétique et μ_0 la perméabilité magnétique du vide. Pour les matériaux ferromagnétiques utilisés dans un transformateur, l'aimantation est beaucoup plus grande que le champ magnétique, $M \gg H$, et l'équation ci-dessus peut être écrite comme $e \approx \mu_0 \int M dH$. La quantité $\int M dH$ correspond à l'aire de la boucle d'hystérèse d'un aimant (surface grisée dans la figure ci-dessous) et la solution idéale serait d'avoir une droite au lieu d'un cycle d'hystérèse. Cette situation idéale étant impossible dans la réalité, la meilleure solution sera d'avoir un cycle d'hystérèse le plus fin possible, mais avec une bonne aimantation, c'est-à-dire avec de petites valeurs de champ coercitif et d'aimantation résiduelle. C'est par conséquent un aimant doux qui réduira la perte énergétique sous forme de chaleur.

- b. Essayer de proposer pourquoi la conductivité électrique d'un métal diminue-t-elle avec la présence d'éléments d'alliage en solution solide ? Les éléments de soluté substitutionnels ont un rayon atomique et une structure électronique différents des éléments de solvant de l'alliage. Ils perturbent ainsi le mouvement des électrons et augmentent donc la résistivité électrique.
- c. Et pourquoi augmente-t-elle pour ce même alliage lorsque l'on fait un traitement de précipitation ?

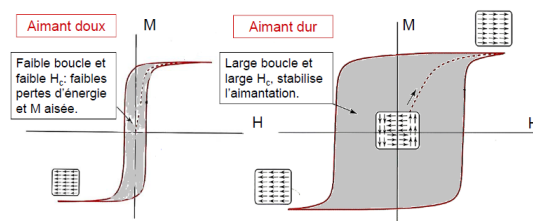


FIGURE 1 – Courbes d’hystérèse d’un aimant doux et d’un aimant dur.

La formation des précipités (par exemple Al_2Cu dans l’alliage Al-Cu ou Al_3Mg dans l’alliage Al-Mg) va enlever des éléments de soluté (Cu et Mg dans les exemples cités) en substitution dans la matrice pour les localiser dans les précipités : bien qu’ayant alors un matériau non homogène formé de la matrice et des précipités, dont la conductibilité électrique peut être inférieure à celle de la matrice pure, leur fraction est généralement peu importante (quelques %). De ce fait, l’effet majeur est une réduction de la perturbation du mouvement des électrons dans la matrice et donc une conductibilité électrique qui augmente par rapport au cas précédent (mais qui reste inférieure à celle du métal pur).

- d. Quelle épaisseur minimale de téflon devez-vous utiliser pour isoler électriquement un fil conducteur à 100 kV de la terre ?
L’épaisseur minimale qui garantit l’isolation est calculée comme le rapport entre la différence de potentiel V et le champ électrique disruptif du matériau, qui vaut 60 MVm^{-1} pour le téflon. On a donc :

$$\delta = \frac{V}{E_{\text{disr}}} = \frac{100 \times 10^3 \text{ V}}{60 \times 10^6 \text{ V m}^{-1}} = \frac{1}{600 \text{ m}^{-1}} \simeq 1.67 \text{ mm}$$

6. Bonne pioche

Parmi les réactions suivantes prises sur internet, lesquelles sont des réactions d’oxydoréduction, lesquelles sont acide-base, et lesquelles ne sont ni l’une ni l’autre ? Sur le dessin, les réactions acide-base sont entourées en vert traitillé, et les réactions d’oxydoréduction sont entourées en rouge. Le sapin de Noel n’est pas une réaction.

