BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR

TRAITEMENTS DES MATÉRIAUX

SCIENCES PHYSIQUES APPLIQUÉES

Sous-épreuve spécifique à chaque option

Option A : Traitements Thermiques

- U4.3A -

SESSION 2018

Durée : 2 heures

Coefficient : 2

Matériel autorisé :
L'usage de tout modèle de calculatrice, avec ou sans mode examen, est autorisé.

Documents à rendre avec la copie :
- Annexes 3 et 4……page 11/11

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet comporte 11 pages, numérotées de 1/11 à 11/11.

Traitement de semelle de fer à repasser

Le brevet européen EP 2 929 079 B1, déposé par Simon Allemand et ses collaborateurs et délivré le 18 janvier 2017, décrit la réalisation d'une ***« semelle de fer à repasser présentant des propriétés de glisse et de résistance à l'abrasion améliorées »****.*
Les procédés mis en œuvre pour cette réalisation relèvent des traitements thermochimiques sur les aciers.

Des extraits de ce brevet sont donnés en ***annexe 1*** *(page 9)*

Ce sujet est composé de 2 exercices, **totalement indépendants**, qui ont trait au procédé de réalisation de cette semelle de fer à repasser.
L'exercice 1 aborde l'aspect théorique de ce procédé.
L'exercice 2 aborde ce procédé sous un aspect pratique.

Données pour tout le sujet :

- Enthalpie standard de formation des composés à 25°C :

Composés	Trifluorure de bore BF_3 (g)	Fluorure de sodium NaF(s)	Borofluorate de sodium $NaBF_4$ (s)
$\Delta_f H°$ (en kJ.mol^{-1})	− 1136	− 577	− 1845

- Masses molaires atomiques: M(B) = 10,8 g.mol^{-1}
  M(Fe) = 55,8 g.mol^{-1}

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

- Composition du cément pour la boruration et données à 25°C :

Composés	Carbure de bore B_4C(s)	Borofluorate de sodium $NaBF_4$ (s)	Carbure de silicium SiC(s)
Teneur massique	5 %	5 %	90 %
Chaleur massique c_p (J.kg^{-1}.K^{-1})	950	1096	671

Exercice 1 - Aspect théorique du procédé (12 points)

1.1. En vous basant sur les articles [0001] à [0007] du brevet proposés en **annexe 1**, citer 4 qualités recherchées lors de la réalisation d'une semelle de fer à repasser.

Un procédé proposé met en jeu une boruration de l'acier constituant le corps de la semelle, pour créer une surface présentant les qualités recherchées.
Une boruration, tout comme la cémentation ou la nitruration, est un traitement de diffusion thermochimique.

1.2. Durcissement par traitement de diffusion thermochimique

1.2.a. Rappeler le but d'un traitement thermochimique superficiel.
En vous appuyant sur les articles [0006] et [0007] de l'**annexe 1**, préciser en quoi un traitement thermochimique superficiel est pertinent dans le cas présent.

1.2.b. Citer les éléments qui diffusent dans le cas de la cémentation et dans le cas de la nitruration.

1.2.c. Dans le cas de la cémentation puis de la nitruration, indiquer par quel phénomène a lieu le durcissement.

1.2.d. En vous appuyant sur l'article [0047] de l'**annexe 1**, indiquer par quel phénomène a lieu le durcissement dans le cas de la boruration.
Indiquer si, de ce point de vue, la boruration est plus semblable à la cémentation ou à la nitruration.

1.3. Aspect microscopique de la boruration

1.3.a. En vous basant sur les données de l'article [0068] de l'**annexe 1** et sur le diagramme d'équilibre fer – bore donné en **annexe 2**, indiquer sous quelle forme allotropique est principalement le fer lors de la boruration.

Dans l'**annexe 2**, il est précisé : *« on pense que le bore forme une solution solide de substitution avec le fer γ et une solution solide d'insertion avec le fer α, mais les deux types de solution pourraient exister dans les deux cas ».*

Dans le cas du fer γ, les atomes de fer, de rayon R(Fe) = 129 pm, forment une **maille cubique à faces centrées** de paramètre de maille a = 365 pm.
Le bore pourrait s'insérer au **centre de cette maille**.

1.3.b. Compléter la maille proposée en **annexe 3 (à rendre avec la copie)** en indiquant de manière distincte et précise les positions des atomes de fer et de bore.

1.3.c. Compte-tenu de la description, préciser la nature du site interstitiel occupé par l'atome de bore.

1.3.d. Montrer que seuls des atomes ayant un rayon inférieur à R_{min} = 53,5 pm sont susceptibles de pouvoir s'insérer au centre de la maille de fer γ.

1.3.e. Sachant que le rayon atomique du bore est R(B) = 87 pm et à partir des résultats précédents, justifier le fait qu'il y ait une incertitude quant au type de solution solide formée.

1.4. Boruration en milieu solide

L'article [0068] de **l'annexe 1** précise *: « En milieu solide, par méthode de type cémentation en caisse, dans laquelle les pièces sont placées dans un cément constitué par de la poudre et des granules à base de carbure de bore auquel est mélangé un fluoroborate jouant le rôle d'activateur. »*

Le mécanisme de boruration correspondant à ce cément peut être décrit en 3 étapes.

Dans une 1re étape, le fluoroborate de sodium se décompose thermiquement selon :

(1) $NaBF_4(s) \rightleftharpoons NaF(s) + BF_3(g)$

1.4.a. Déterminer $\Delta_r H°_{(1)}$ l'enthalpie standard de la réaction (1) de décomposition du fluoroborate de sodium à partir des données thermodynamiques fournies. En déduire l'influence de la température sur l'équilibre du système et justifier le fait que l'on parle de « décomposition thermique » pour cette réaction.

Dans une 2e étape, le gaz $BF_{3\,(g)}$ formé réagit avec le fer et le carbure de bore selon la réaction d'équation :

$$(2) \quad 2\,Fe(s) + \frac{1}{13}\,BF_3\,(g) + \frac{3}{13}\,B_4C(s) \rightleftharpoons Fe_2B(s) + \frac{3}{52}\,CF_4\,(g) + \frac{9}{52}\,C(s)$$

L'enthalpie libre $\Delta_r G°_{(2)}$ de cette réaction, exprimée en kJ.mol^{-1}, est donnée par la relation :

$\Delta_r G°_{(2)} = -45{,}8 - 0{,}471 \cdot T$ dans laquelle T est la température absolue (en K)

1.4.b. Exprimer la constante d'équilibre $K_{(2)}$ de la réaction (2) en fonction de $\Delta_r G°_{(2)}$ puis calculer sa valeur pour une température de 900 K. Conclure.

Dans une 3e étape, le carbure de bore se décompose, conduisant à la formation de bore solide qui **diffuse** à travers **la couche de Fe_2B**(s).

Si la fraction massique en bore est suffisante, les atomes de bore peuvent alors se combiner à Fe_2B(s) pour former **une couche de FeB(s)**.

La **figure 1** est une vue schématique de la couche borurée qui peut alors être obtenue.

1.4.c. Parmi les 3 zones (A), (B) et (C) repérées sur la **figure 1**, une est constituée de borure de fer Fe_2B, une autre de FeB et la troisième une zone de diffusion du bore.

Attribuer à chaque zone (A), (B) et (C) sa composition en justifiant votre réponse. *Vous pouvez vous appuyer sur le diagramme en **annexe 2**.*

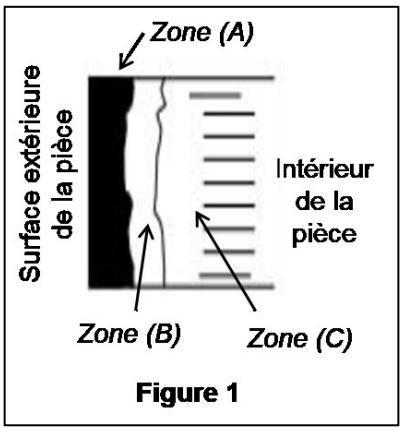


Figure 1

Exercice 2 - Aspect pratique du procédé (8 points)

Dans sa thèse de doctorat intitulée ***« Caractérisation physico-chimique, calculs thermodynamiques des phases et simulation de la cinétique de croissance des couches de borures formées sur des substrats métalliques »,*** *soutenue le 04/07/2012 à Tizi Ouzou (Algérie), Mme Zahra Nait Abdellah rapporte les résultats de la boruration en milieu solide d'un acier microallié par un cément constitué de 5% de carbure de bore ($B_4C(s)$), 5% de fluoroborate de sodium ($NaBF_4(s)$) et 90% de carbure de silicium ($SiC(s)$).*

2.1. Epaisseur des couches nitrurées

L'épaisseur des couches borurées a été évaluée à partir de micrographies au MEB. Pour un traitement mené à 900°C durant τ_1 = 7h, l'épaisseur de la couche borurée est ε_1 = 140 µm.

Considérant que l'épaisseur ε de la couche borurée obtenue et la durée τ de ce traitement sont liées par la relation :

$$\varepsilon^2 = \tau \cdot D_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

dans laquelle :

- T est la température absolue à laquelle a eu lieu le traitement,
- E_a est l'énergie de diffusion du bore dans l'acier
- D_0 est le coefficient de diffusion du bore dans l'acier
- E_a et D_0 sont des **grandeurs indépendantes de la température**

2.1.a. Préciser l'unité du coefficient de diffusion D_0 dans le système international.

2.1.b. Justifier que, pour une température T donnée, le rapport $\frac{\varepsilon^2}{\tau}$ est constant.

2.1.c. A partir des valeurs de τ_1 et ε_1, calculer la valeur ε_2 de l'épaisseur obtenue pour un traitement de τ_2 = 3h mené à 900°C.
En vous appuyant sur l'article [0068] de l'**annexe 1**, indiquer si l'épaisseur obtenue est suffisante pour l'utilisation désirée.

2.2. Mise en œuvre du traitement

Les traitements de boruration par voie solide ont été réalisés dans un four électrique à moufle. Le dispositif utilisé est schématisé sur la **figure 2**.

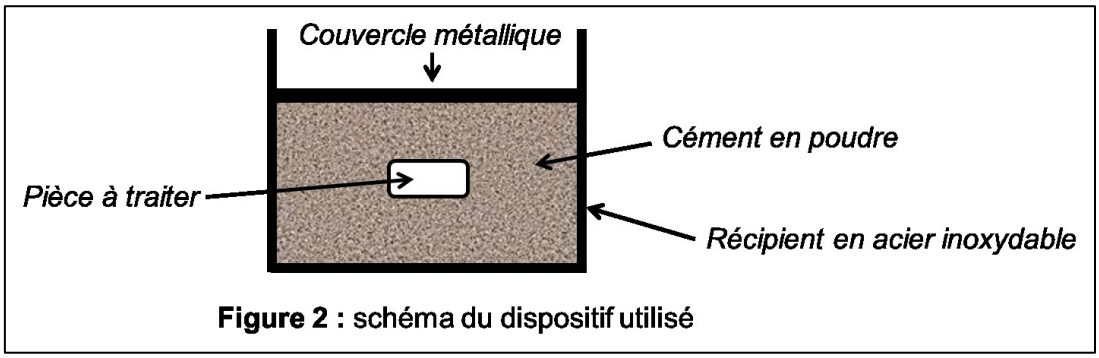


Figure 2 : schéma du dispositif utilisé

2.2.a. Le cément est constitué de :

- de carbure de bore tel que $w(B_4C(s)) = 5\%$ en masse
- de fluoroborate de sodium tel que $w(NaBF_4(s)) = 5\%$ en masse
- de carbure de silicium tel que $w(SiC(s)) = 90\%$ en masse

Il est conservé à température ambiante.
Avant de réaliser le traitement, il est chauffé pour être amené à la température de travail, ici 900°C.

Calculer l'énergie à fournir à 15,0 kg de cément pour l'amener à 900°C.

2.2.b. La pièce placée dans le cément va également être réchauffée. Indiquer quel est le mode de transfert thermique mis en jeu lors de la diffusion de la chaleur de l'extérieur vers l'intérieur de la pièce.

2.2.c. Souvent, après une boruration la pièce est refroidie en air calme.
Indiquer le mode de transfert thermique mis en jeu lors de ce refroidissement et décrire son principe.

2.3. Si la résistance du matériau qui supporte la couche borurée n'est pas suffisante, on peut, à la suite d'un traitement de boruration, procéder à un traitement de trempe à condition que l'acier utilisé soit compatible avec ce genre de traitement.

On peut alors envisager de réaliser une trempe avec chauffage par induction électromagnétique.

L'article D5935 de la revue **« Techniques de l'ingénieur »** est intitulé **« Chauffage par induction électromagnétique : principe »**.

Concernant le chauffage par induction électromagnétique, l'auteur précise :

« Il consiste à plonger le corps à chauffer dans un champ électromagnétique variable dans le temps, et à dissiper sous forme de chaleur l'énergie entrant dans le corps. »

2.3.a. Indiquer ce qui se passe lorsqu'un corps conducteur est plongé dans un espace où règne un champ magnétique variable. La notion de « courants de Foucault » devra être évoquée.

2.3.b. Expliquer d'où vient l'échauffement observé.

2.3.c. Un schéma représentant le chauffage par induction d'une plaque métallique épaisse est donné en **annexe 4**.

Compléter le schéma en **annexe 4 (à rendre avec la copie)** en indiquant sur chaque vue (a) et (b) : les sens du champ $\vec{B}_{\text{inducteur}}$, du champ $\vec{B}_{\text{induit}}$ et du courant induit i (courant de Foucault).

Annexe 1

Extrait du brevet européen EP 2 929 079 B1

[0001] La présente invention concerne le domaine technique des fers à repasser.

[0002] La présente invention se rapporte plus particulièrement aux semelles de fer à repasser ainsi qu'à leurs procédés d'obtention.

[0003] Les semelles de fer à repasser comportant un revêtement de type émail présentent de bonnes propriétés de glisse et de résistance à l'abrasion mais ont l'inconvénient d'être sensibles aux chocs ainsi qu'à l'écaillage.

[0004] Les semelles de fer à repasser en acier inoxydable sont plus résistantes aux chocs et ne sont pas concernées par l'écaillage. Ces semelles présentent toutefois des propriétés de glisse et de résistance à l'abrasion moins bonnes. Des microrayures peuvent notamment apparaitre sur les semelles en acier inoxydable.

[0006] Un objet de la présente invention est de proposer une semelle de fer à repasser peu sensible aux chocs, qui présente des propriétés de glisse améliorées par rapport aux semelles en acier inoxydable.

[0007] Un autre objet de la présente invention est de proposer une semelle de fer à repasser peu sensible aux chocs, qui présente des propriétés de résistance à la microrayure et/ou à l'abrasion améliorées par rapport aux semelles en acier inoxydable.

[0012] Ces objets sont atteints avec une semelle de fer à repasser comportant un corps de semelle métallique présentant une surface de glisse céramique prévue pour le repassage, du fait que le corps de semelle présente une dureté supérieure ou égale à 150 HV et forme un substrat portant une couche superficielle de borure ou de boronitrure de métal de transition formant la surface de glisse. Les couches superficielles de borures de métaux de transition sont connues pour leurs propriétés de grande dureté, de résistance à l'usure et leur stabilité thermique. Des essais ont montré que de manière surprenante de telles couches superficielles présentent également des propriétés de glisse améliorées par rapport aux semelles en acier inoxydable. Les propriétés de dureté du substrat permettent également d'améliorer la résistance à la microrayure et/ou à l'abrasion ainsi que la résistance aux chocs de la couche superficielle de borure ou de boronitrure de métal de transition.

[0013] En d'autres termes, le corps de semelle forme un substrat portant une couche superficielle de borure de métal de transition ou de boronitrure de métal de transition formant la surface de glisse.

[0026] Avantageusement, le corps de semelle présente un coefficient de dilatation thermique inférieur à 20.10^{-6} K^{-1}.

[0027] Avantageusement alors, le corps de semelle est réalisé en acier inoxydable ou en titane.

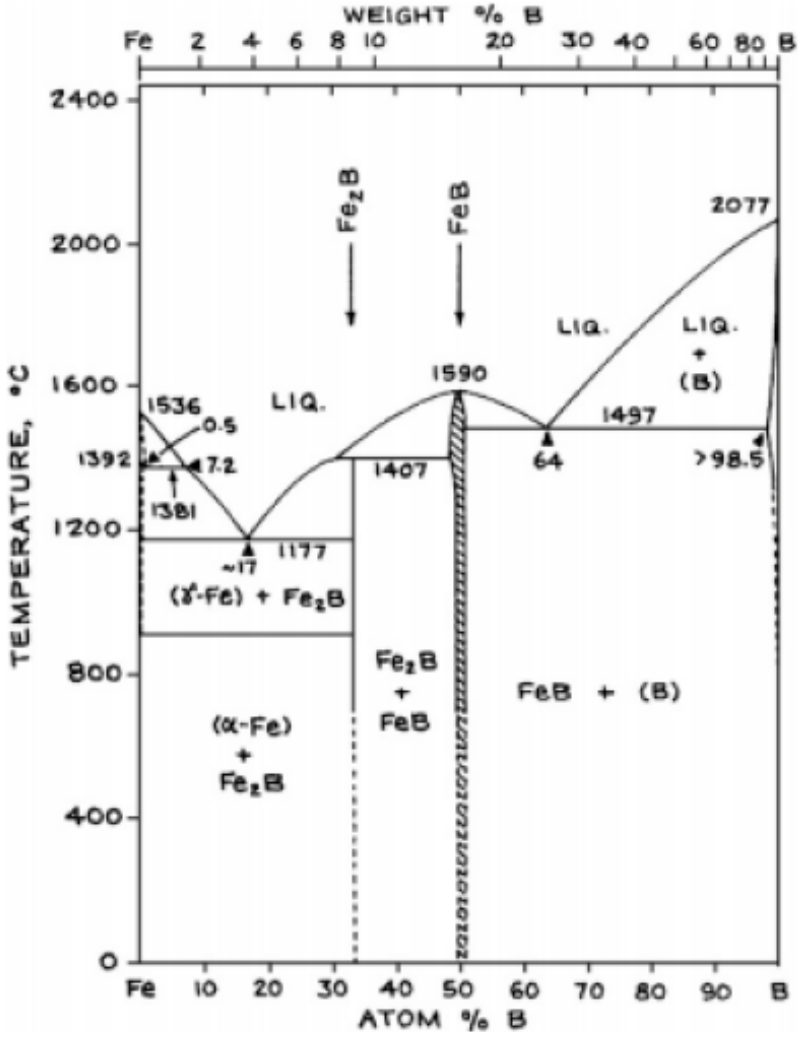
[0035] Selon un autre mode de réalisation, le procédé consiste à réaliser une couche de conversion de borure de fer ou de titane par traitement de diffusion thermochimique de boruration sur la face externe du corps de semelle, pour former la surface de glisse.

[0047] Les revêtements de type borures de métaux de transition tel que TiB_2, CrB_2, FeB, Fe_2B, VB_2, NbB_2 ou ZrB_2 sont connus pour leurs propriétés de grande dureté, de résistance à l'usure et à la corrosion et leur stabilité thermique.

[0068] Les traitements de diffusion thermochimiques tels que la boruration permettent d'enrichir la surface d'une pièce en bore. Ces traitements sont usuellement réalisés entre 800 et 1000°C. Des couches homogènes de borures fortement adhérentes sont ainsi formées en surface. Différents procédés peuvent être utilisés pour réaliser de tels traitements. En milieu gazeux, les gaz sources de bore sont des halogénures de bore ou des boranes. En milieu liquide, en présence de sels fondus avec ou sans électrolyse, ou en solution aqueuse de borax. En milieu solide, par méthode de type cémentation en caisse, dans laquelle les pièces sont placées dans un cément constitué par de la poudre et des granules à base de carbure de bore auquel est mélangé un fluoroborate jouant le rôle d'activateur. La température (de l'ordre de 900°C) et le temps de traitement dépendent de l'épaisseur de la zone borurée souhaitée. Typiquement, les épaisseurs de couches borurées varient entre 10 et 300 µm. Les duretés atteintes dépendent du matériau utilisé. L'une des applications les plus courantes concerne les alliages ferreux (et notamment les aciers inoxydables) dont la dureté peut atteindre de 1600 à 2000 HV. Il est également possible de réaliser un tel traitement thermochimique de boruration sur des métaux comme le titane (formation de couche de borure de titane pouvant atteindre les 4000 HV) ou d'alliages base nickel (jusqu'à 2800 HV).

Annexe 2

Diagramme d'équilibre bore - fer



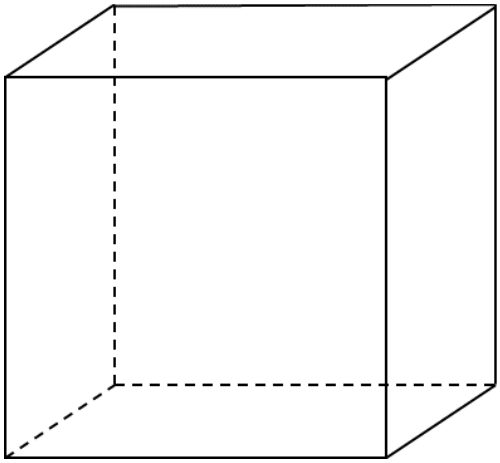
La forme générale de ce diagramme est bien admise mais les points caractéristiques (température et composition) ne sont pas connus avec précision.

La solubilité du bore dans le fer est très faible et sa détermination délicate. On pense que le bore forme une solution solide de substitution avec le fer γ et une solution solide d'insertion avec le fer α, mais les deux types de solution pourraient exister dans les deux cas.

Le minimum du domaine γ se situerait à 835°C pour 0,001% en masse de B.

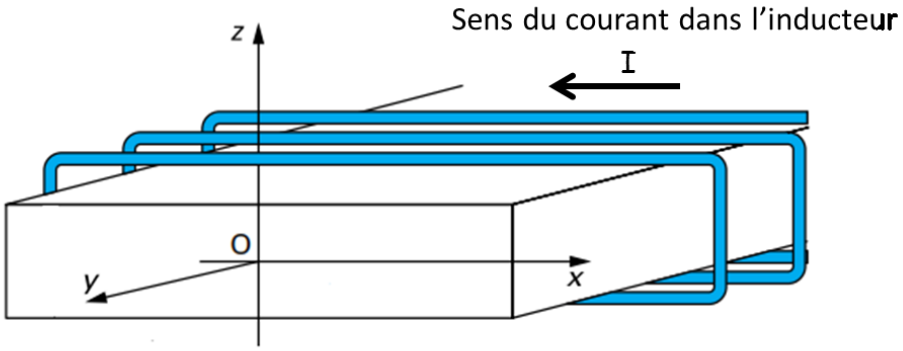
Annexe 3

Exercice 1 ; question 1.3.b. **À rendre avec la copie**

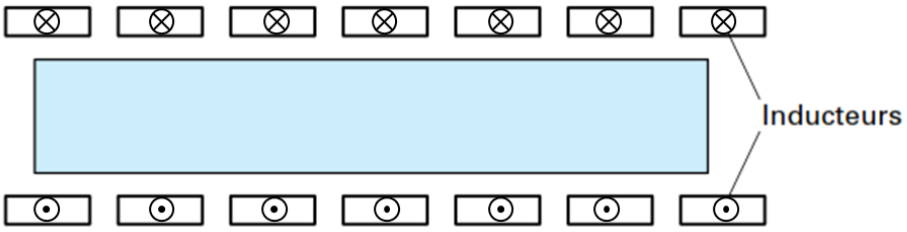


Annexe 4

Exercice 2 ; question 2.3.c. **À rendre avec la copie**



ⓐ **géométrie de la plaque**



ⓑ **coupe verticale selon Oyz**

⊗ et ⊙ indiquent le sens du courant dans l'inducteur