



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieure & de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique.

DEPARTEMENT DE METALLURGIE

Mémoire de fin d'étude

Thème

**Simulation de l'Influence de l'épaisseur de la
pâte sur la cinétique de croissance
des couches borurées par le procédé des pâtes**

Proposé par :

M^r M.Keddam

Etudier par :

M^r I.Ouamer Ali

Dirigé par :

M^r M.Keddam

M^r M.E.djeghlal

Juin 2006

Dédicaces

Avant tout, à la personne la plus chère, celle que j'admire et j'aime le plus au monde, ma mère, qui s'est donnée corps et âme pour l'éducation de ses enfants, et sans qui je ne serais jamais devenu ce que je suis.

A mon père qui ma épaulé tout au long de ma vie, qui a été un modèle pour moi, et que j'admire. Je t'aime Papa.

A mes deux parents, que dieu me les garde

A mes frères et sœur : Hichem, Islem, et Hiba que j'aime très fort, et à qui je souhaite tout le bonheur et la réussite du monde.

A la mémoire de mon oncle BELGA qui me manque énormément, et que j'aime.

A mes amis intime : Mehdi, Anis, Nassime que je respecte et que j'adore.

A mes amis sportifs avec qui j'ai partagé tant d'émotions fortes.

Aux membres de ma famille (oncles et tantes).

A mes camarades de l'école nationale polytechnique.

Je dédie ce modeste travail,

Illyes

Remerciements

Au terme de ce mémoire de fin de cycle d'ingéniorat, je présente tous mes remerciements à ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail entres autres :

- A mon promoteur **M^r M.Keddam** et mon co-promoteur **M^r M.E.Djeghlal** pour leurs conseils judicieux et leur disponibilité, tout au long de ce travail.
 - Aux membres du jury, dont l'esprit d'équité aura valu pour ce travail.
 - A tout le personnel de l'Ecole Nationale Polytechnique en particulier, ceux du Département de Métallurgie.
-

Sommaire

Introduction.	1
Chapitre I Généralités.	2
I - Généralités.	2
I-1- Principe de la boruration.	2
I-2- La boruration du fer.	3
I-2-1 Solution solide du bore dans le fer.	3
I-2-2 Les borures de fer.	3
I-2-2-1 Le borure FeB.	4
I-2-2-2 Le borure Fe₂B.	5
I-2-2-3 Les borocarbures Fe₃(B,C) et Fe₂₃(B,C)₆.	7
I-2-2-4 Les borures CrB et Cr₂B.	7
I-3 Les différents types de boruration.	7
I-3-1 La boruration gazeuse.	7
I-3-1-1 Le diborane.	8
I-3-1-2 Les halogénures de bore.	8
I-3-1-3 Les composés organiques du bore.	8
I-3-2 La boruration liquide.	9
I-3-2-1 Boruration électrochimique dans des sels fondus.	10
I-3-2-2 Boruration chimique dans des sels fondus.	10
I-3-3 La boruration solide.	10
I-3-3-1 La technique des poudres.	10
I-3-3-1-1 Les poudres de bore.	11
I-3-3-1-2 Les poudres de ferrobore.	11
I-3-3-1-3 Les poudres de carbures de bore.	11
I-3-3-2 La technique des pâtes.	11
I-3-4 Autres procédés de boruration.	13
I-3-4-1 Boruration par déposition physique.	13
I-3-4-2 Boruration par déposition chimique.	13
I-3-4-3 Boruration par plasma.	13
I-4 Morphologie des couches borurées.	14
I-5 Influence des éléments d'addition.	15

I-5-1 Le carbone.	15
I-5-2 Le chrome.	15
I-5-3 Le silicium et l'aluminium.	16
I-5-4 Le manganèse.	16
I-5-5 Le nickel.	16
I-5-6 Le molybdène.	16
I-6 Les contraintes résiduelles dans les couches borurées.	17
Chapitre II Présentation du modèle de diffusion.	19
II – Présentation du modèle de diffusion.	19
II-1 Introduction.	19
II-2 Formulation mathématique.	19
II-3 Conditions d'application du modèle.	20
II-4 Conditions initiales et limites.	22
II-4-1 Dans la phase Fe_2B .	22
II-4-2 Dans la phase $Fe\gamma$.	25
II-4-3 Les flux massiques aux interfaces.	26
II-5 Méthode de calcul utilisée.	26
Chapitre III Résultats de la simulation.	27
III – Résultats de la simulation.	27
III-1 Evolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps.	27
III-1-1 Pâte de 2mm.	28
III-1-2 Pâte de 3mm.	31
III-1-3 Pâte de 4mm.	34
III-1-4 Pâte de 5mm.	37
III-2 Evolution de l'épaisseur de la couche borurées en fonction de la température.	40
III-2-1 Pâte de 2mm.	40
III-2-2 Pâte de 3mm.	41
III-2-3 Pâte de 4mm.	42
III-2-4 Pâte de 5mm.	43
III-3 Influence de l'épaisseur de la pâte.	44
III-3-1 Influence de l'épaisseur de la pâte en fonction du temps.	45
III-3-2 Influence de l'épaisseur de la pâte en fonction de la température.	48

Conclusion	53
Références bibliographiques	54

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département de Métallurgie
PROJET DE FIN D'ETUDES

ملخص:

هذا العمل يهدف الى دراسة تأثير خشونة العجينة على آلية نمو الطبقات المبردة المحصلة عليها بطريقة العجان, النموذج المطبق لنمو الطبقة المبردة الأحادية Fe₂B على الفولاذ XC48 قد قوم بالنتائج التجريبية.

كلمات مفتاحية:

البرودة, برانيد الحديد, نموذج انتشار, آلية النمو, نظام الحديد- بور.

Résumé :

Ce travail a pour but d'étudier l'influence de l'épaisseur de la pâte sur la cinétique de croissance des couches borurées obtenues par le procédé des pâtes sur l'acier XC48. Le modèle appliqué à la croissance de la monocouche Fe₂B a été validé par les résultats expérimentaux obtenus récemment.

Une bonne corrélation a été observée entre les résultats de la simulation et ceux de l'expérience.

Mots clés :

Boruration, borures de fer, modèle de diffusion, cinétique de croissance, système Fe-B.

Abstract :

The objectif of this work is to study the influence of the paste thickness in the growth of kinetics of borided layers obtained by paste-boriding process onto the XC48 steel.

The applied model to the monolayer growth Fe₂B was validated by the experimental results found recently .

A good correlation was observed between the simulation results and experiment.

Keywords :

Boronizing , iron borides , iron borides , diffusion model , the growth kinetics , Iron-boron system .

Dirigé par : M^rM.Keddam et M^rM.E.Djeghlal Présenté par : I.Ouamer-Ali

PROMOTION JUIN 2006

E.N.P, B.P 182, 10 Avenue Hassan Badi, El-Harrach, Alger.

Notations et symboles

T : Température (K).

k : Constante de diffusion ($\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1/2}$).

t : Temps de diffusion .

x : Profondeur de boruration (μm) .

λ : Epaisseur de la borurée (μm) .

D_B^i : Coefficient de diffusion du bore dans la phase 'i', $i = \begin{cases} \text{Fe}_2\text{B} \\ \text{Fe}\gamma \end{cases}$

$\frac{m}{s}$: Gain de masse par unité de surface (mg/cm^2).

$C_B^{S/\text{Fe}_2\text{B}}$: Concentration superficielle en bore (wt.%) .

$\text{erf}(U) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^U \exp(-x^2) dx$: Fonction erreur de la variable U.

Introduction

Introduction:

De considérables pertes économiques liées à la machinerie et aux équipements industriels, qui sont pour la plupart élaborés à partir des alliages métalliques, sont dues aux problèmes de corrosion, usure et fatigue de contact.

Afin de réduire ces pertes, bon nombre de traitements curatifs et préventifs ont été développés, parmi eux figurent les traitements thermo-chimiques de surfaces, qui contribuent énormément à l'amélioration des propriétés mécaniques et tribologiques des pièces des équipements travaillant dans des conditions extrêmes.

La cémentation, la nitruration et la carbonitruration sont les traitements les plus utilisés dans ce domaine, mais ces derniers ne peuvent pas régler tous les problèmes posés par les industriels, c'est pour cela que d'autres procédés tels que la boruration ont vu le jour.

La boruration est un traitement qui confère au matériau traité un excellent comportement tribologique, en plus d'une dureté élevée, et une bonne résistance à la corrosion dans certains acides.

Cette étude a pour but de montrer l'influence de l'épaisseur de la pâte sur la cinétique de croissance des couches borurées par le procédé des pâtes, par le biais de la collecte d'informations, et de l'application d'un modèle de diffusion, qui se base sur les deux lois de Fick.

Chapitre I

Généralités

I-Généralités :

I-1-Principe de boruration :

La boruration est un traitement thermochimique de surface, qui se base sur la diffusion du bore au sein du substrat, donnant lieu à la formation d'une couche de borure conférant ainsi au matériau traité d'excellentes propriétés mécaniques et tribologiques.

Elle est appliquée à toutes les nuances d'aciers ainsi qu'aux alliages à base de nickel, cobalt et molybdène, à des températures variant entre 973 et 1273 K pour des durées allant jusqu'à 10h [1].

Les couches borurées obtenues possèdent une épaisseur variable (10 et 200 μm), et une dureté avoisinant les 2000 Hv, elles présentent un bon état de surface ainsi qu'une bonne adhérence au substrat, ces différentes propriétés dépendent de plusieurs paramètres influençant ce traitement (temps, température, composition chimique du substrat) [2,3].

La boruration est un traitement qui se fait par :

- ⇒ Voie solide.
- ⇒ Voie liquide.
- ⇒ Voie gazeuse.

Ce traitement présente plusieurs avantages, qui sont [2]:

- ⇒ Une très grande dureté de la couche de borure.
- ⇒ Un bas coefficient de friction.
- ⇒ Une bonne résistance à l'abrasion et à l'usure.
- ⇒ Une bonne résistance à l'oxydation.
- ⇒ Une résistance considérable à certains acides.

I-2-La boruration du fer :

Ce traitement est de plus en plus utilisé pour le fer, car en plus des avantages qu'offre la boruration, le fer et ses alliages sont les plus utilisés en Métallurgie.

I-2-1-Solution solide du bore dans le fer :

La diffusion du bore dans le fer forme une solution solide dont la nature reste un sujet ouvert à la discussion, suite aux recherches effectuées donnant des résultats contradictoires, cependant la majorité des résultats obtenus montre que le bore se dissout interstitiellement dans l'austénite et substitutionnellement dans la ferrite [4], toutefois le bore est très peu soluble dans le fer, ce qui est illustré dans le tableau 1.

Température (°C)	Bore en solution ppm (par masse)
710(α)	2
906(α)	82
906 (γ)	21
1149(γ)	210

Tableau 1: Solubilité du bore dans le fer α et le fer γ [5].

I-2-2-Les borures de fer :

La boruration du fer pur (ARMCO) entraîne la formation de deux types de borures stables FeB et le Fe₂B, qui ont des caractéristiques mécaniques et physicochimiques différentes.

La couche de borure formée à la surface du substrat peut être mono ou biphasée (présence de FeB+Fe₂B ou Fe₂B) en fonction des paramètres influençant ce traitement.

La figure 1 représente le diagramme Fe-B qui reflète les différentes phases existantes lors de la boruration du fer.

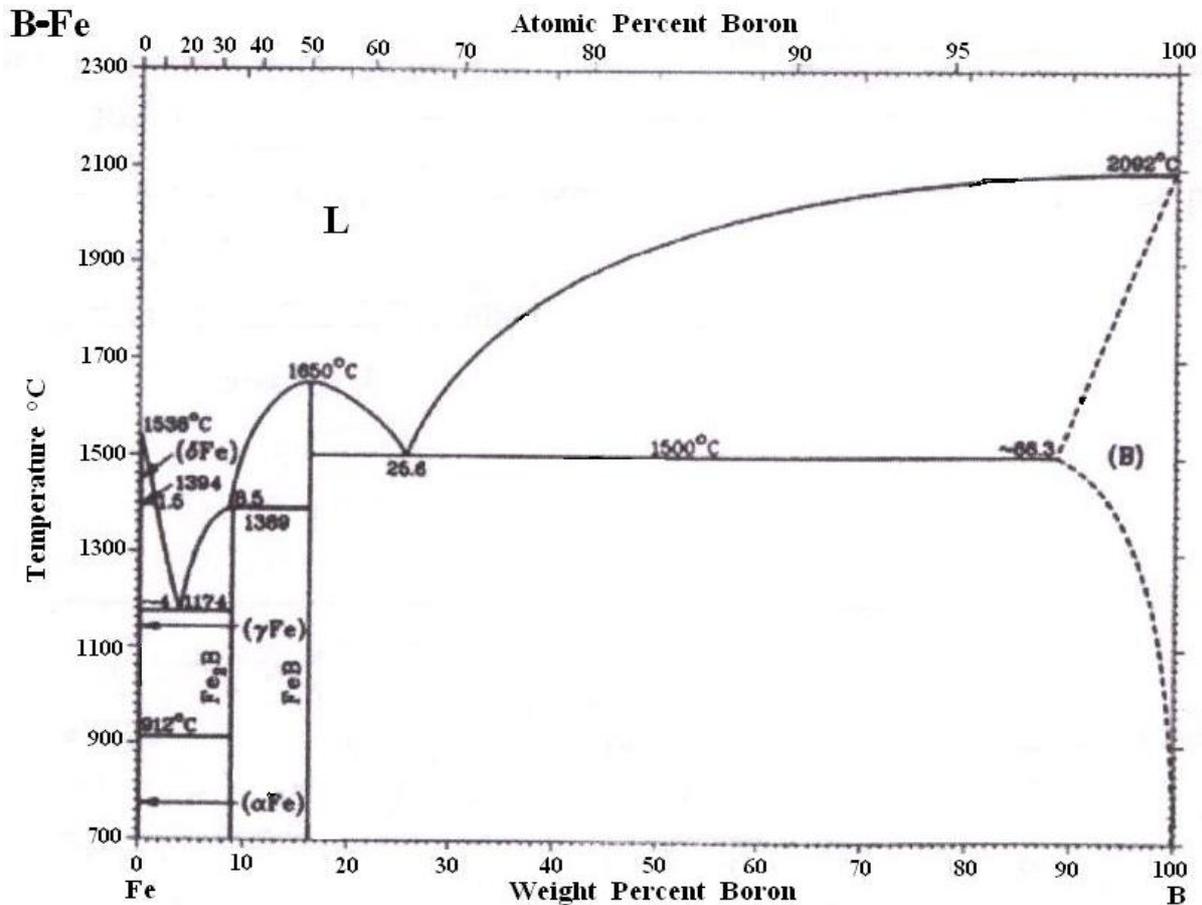


Fig.1 Diagramme d'équilibre Fe-B [3].

I-2-2-1-Le borure FeB :

Possédant une grande dureté (1900-2100Hv) et un coefficient de dilatation supérieur à celui du Fe₂B ($\alpha_{\text{FeB}}=23 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), la formation du borure FeB dans la couche de borure provoque l'apparition de fissures au niveau de l'interface FeB / Fe₂B lors d'un refroidissement après une sollicitation mécanique à haute température[6].

C'est pour les raisons évoquées ci-dessus qu'en industrie la présence de FeB est indésirable, donc la formation d'une couche de borure monophasé (présence du Fe₂B seulement) est préférable [6].

Cependant le FeB contient approximativement 16.23 wt % de bore, et cristallise dans un réseau orthorhombique de type Pbnm, la maille élémentaire est constituée de quatre atomes de fer et de bore, ce dernier occupe les centres des prismes trigonaux comme l'indique la figure 2 qui suit, les paramètres de la maille ont les valeurs suivantes [7] :

$$a = 4.053 \text{ \AA}$$

$$b = 5.495 \text{ \AA}$$

$$c = 2.946 \text{ \AA}$$

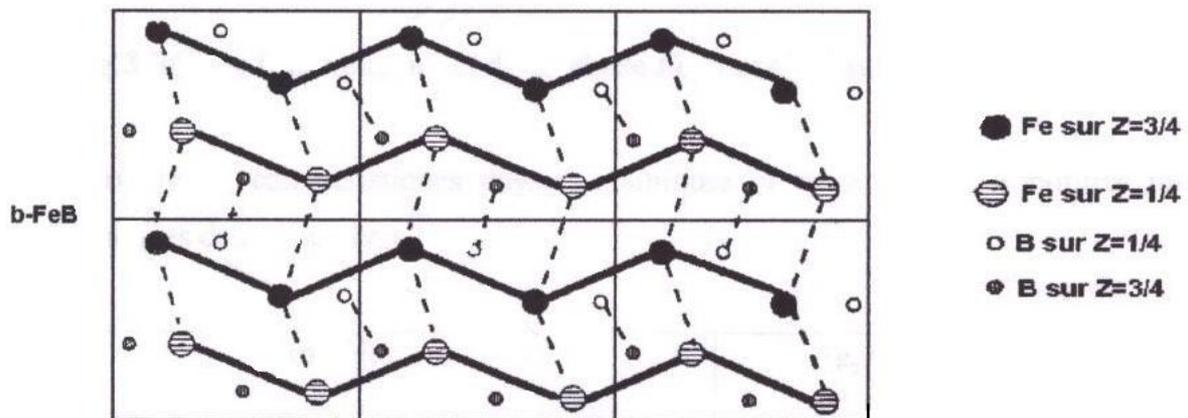


Fig.2 Structure de FeB projetée sur le plan [001] [5].

I-2-2-2-Le borure Fe₂B :

Formant un eutectique avec le fer à 1149 °C, ce borure apparaît une fois la limite de solubilité du bore dans le fer est dépassée [5].

Le Fe₂B présente un coefficient de dilatation thermique inférieur à celui du FeB ($\alpha_{\text{Fe}_2\text{B}} = 7.85 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$)[6].

Ce borure cristallise dans un réseau quadratique centré isomorphe à Al₂Cu, ce qu'illustre la figure3.

Les paramètres de maille du Fe_2B ont les valeurs suivantes [7] :

$$a = 5.078 \text{ \AA}$$

$$c = 4.249 \text{ \AA}$$

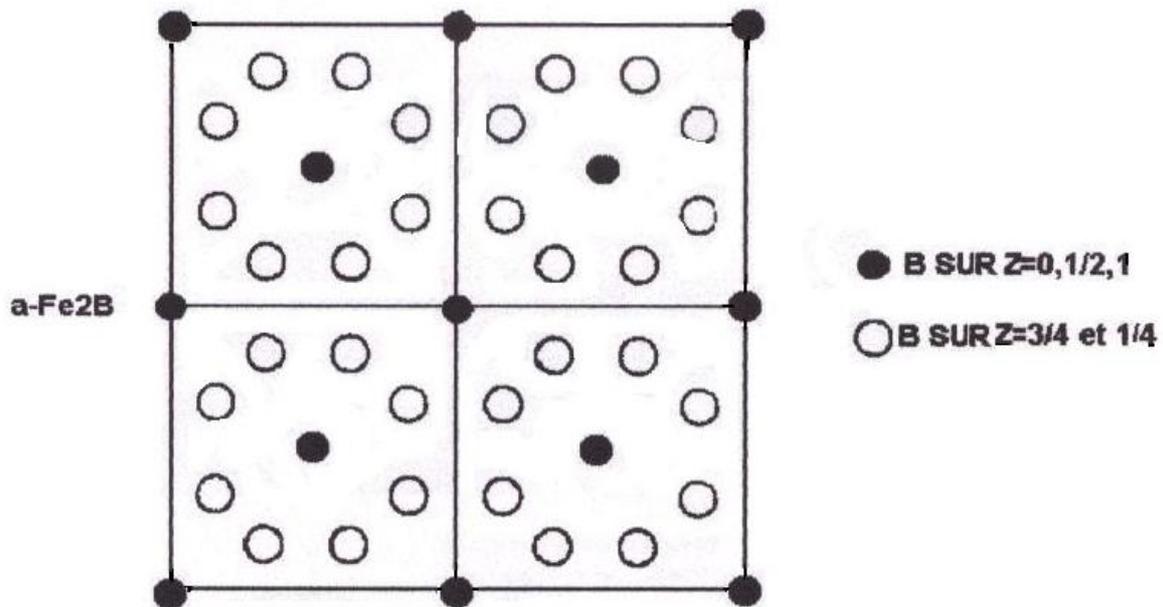


Fig.3 Réseau bidimensionnel de la phase Fe_2B projetée sur le plan [001] [5].

Le tableau 2 illustre les différentes caractéristiques mécaniques et physicochimiques des borures FeB et Fe_2B .

Propriété	Fe_2B	FeB
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1390	1550
Température de curie ($^{\circ}\text{C}$)	742	325
Densité (g/cm^3)	6.75	7.43
Coefficient de dilatation thermique ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	7.85	23
Conductibilité thermique ($\text{W}/\text{cm}^{\circ}\text{C}$)	0.2-0.3	0.1-0.2
Résistivité électrique ($\mu\Omega \text{ cm}$)	10	20
Module d'élasticité (GPa)	590	285-295
Dureté (Hv)	1800-2000	1900-2100

Tableau 2 : Principales caractéristiques des borures FeB et Fe_2B [5]

D'autres types de borures tels que le borocarbure $Fe_3(B,C)$ ou le borocarbure $Fe_{23}(B,C)_6$ peuvent apparaître dans des conditions particulières.

I-2-2-3-Les borocarbures $Fe_3(B,C)$ et $Fe_{23}(B,C)_6$:

Ces borocarbures apparaissent lors de la boruration des fontes donc à des pourcentages élevés de carbone.

Le premier composé $Fe_3(B,C)$, est une cémentite dans laquelle des atomes de bore se sont substitués aux atomes de carbone, cette borocémentite devient instable lorsque le rapport atomique $\frac{B}{B+C}$ dépasse 0.8 [8].

Identique à la cémentite, le $Fe_3(B,C)$ cristallise dans un réseau orthorhombique.

Le second composé $Fe_{23}(B,C)_6$ est peu stable, il précipite dans la gamme de températures 650 – 900 °C et adopte un réseau cristallin cubique à faces centrées isomorphe à $Cr_{23}C_6$ [5].

I-2-2-4-Les borures CrB et Cr_2B :

Le premier borure (CrB) apparaît dans la couche de borure lors de la boruration des pièces à bas taux de chrome, tandis que le deuxième (Cr_2B) se forme lors de l'augmentation du taux de chrome [9].

I-3-Les différents types de boruration :

On peut traiter les pièces à borurer par trois différents types de boruration.

I-3-1-La boruration gazeuse :

Ce type de boruration est basé sur la décomposition thermique des composés volatils de bore.

La décharge anormale est la technique utilisée, ou l'intensité du courant appliqué croît avec la tension qui chute dans un espace entourant la cathode (le substrat), ceci mènera vers une ionisation des molécules de gaz qui sont accélérées vers le substrat provoquant un échauffement qui conduira à l'implantation des atomes gazeux à la surface du substrat [3].

Plusieurs composés volatils de bore existent, mais les plus utilisés sont :

- Le diborane.
- Les halogénures de bore.
- Les composés organiques de bore.

I-3-1-1-Le diborane :

Peu utilisé pour sa toxicité et son inflammabilité le diborane se décompose à la température ambiante car il est très instable, cependant il permet l'obtention de couches borurées de bonne qualité même mélangé à l'hydrogène [10].

I-3-1-2-Les halogénures de bore :

La boruration avec le trichlorure de bore BCl_3 et le tribromure de bore BBr_3 qui sont les halogénures les plus utilisés provoque une importante corrosion de l'acier traité, conduisant généralement à l'obtention de couches borurées non compactes[11].

I-3-1-3-Les composés organiques de bore :

Les composés organiques de bore sont riche en carbone, ce qui provoque une concurrence entre la cémentation et la boruration pendant le traitement, conduisant ainsi à la réduction de la qualité des couches formées [12].

Les composés les plus utilisés sont le triméthyle de bore $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ et le triéthyle de bore $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$.

Le tableau 3 nous renseigne sur les composés utilisés dans la boruration en milieu gazeux.

	Formule chimique	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
Halogénures De bore	BF ₃	-128.8	-101
	BCl ₃	-107.3	13
	BBr ₃	-46	90
Diborane	B ₂ H ₆	-165.5	-92
Composés Organique De bore	(CH ₃) ₃ B	-161.5	-20
	(C ₂ H ₅) ₃ B	-95	95

Tableau 3 : Composés utilisés dans la boruration en milieu gazeux [5].

I-3-2-La boruration liquide :

Pour ce type de boruration, la libération du bore naissant à la surface de la pièce traitée nécessite la réduction chimique du composé porteur de bore, cette réduction peut s'effectuer soit par voie électrochimique sous l'application d'une tension, ou par voie chimique par l'addition d'un agent réducteur au bain de boruration [5].

I-3-2-1-Boruration électrochimique dans des sels fondus :

Les électrolyses à base de tétraborate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (borax) et tétrafluoroborate de potassium KBF_4 sont les plus utilisés dans ce type de traitement.

La composition chimique du bain électrolytique est choisie en fonction de la température d'utilisation, pour des électrolyses à base de KBF_4 les températures sont comprises entre 600 et 850 °C, alors que les électrolyses à base de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sont utilisés dans l'intervalle de température 850-1050 °C, cela donnera lieu à la formation de couches biphasées qui peuvent se former plus vite en augmentant l'absorption du bore à la surface du substrat, ceci est possible en accroissant la densité de courant jusqu'à atteindre une valeur critique (D.C.C), cette densité est fonction de la composition chimique du substrat et de la température, elle varie au cours du traitement[13].

I-3-2-2-Boruration chimique dans des sels fondus :

Ce type de boruration utilise un bain contenant un sel fondu comme source de bore ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, KBF_4 , B_2O_3), et un agent réducteur qui peut être :

- Un carbure (B_4C , SiC , ...etc.).
- Un métal pur (Al, Si...etc.).
- Un ferroalliage (Fe-Si, Fe-Mn...etc.)[14].

Le plus souvent on utilise le Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) comme sel fondu et le carbure de bore ou de silicium (B_4C , SiC) comme agent réducteur [5].

Cette boruration se base sur la différence de potentiel électrochimique qui apparaît entre la pièce traitée et l'agent réducteur présent dans le bain de boruration [3].

I-3-3-La boruration solide :

Ce type de boruration se divise en deux techniques différentes.

I-3-3-1-La technique des poudres :

La propreté des pièces produites, et la simplicité d'exécution de cette technique qui consiste à emballer les pièces à traiter dans des caisses en acier remplies de poudre de boruration, puis à les chauffer dans des fours à moufles ont fait que celle-ci soit la technique la plus utilisée à l'échelle industrielle. Néanmoins, elle présente un inconvénient qui est dû à

la mauvaise conductibilité thermique de la majorité des poudres employées dans cette technique et qui se traduit par des temps relativement importants devant être impartis à l'homogénéisation de la température [5].

Les poudres les plus utilisées dans la boruration par les poudres sont :

I-3-3-1-1-Les poudres de bore :

L'utilisation des poudres amorphes est préférable à celle des poudres cristallines car ces dernières présente une faible activité de surface, mais les poudres amorphes sont très coûteuses [5].

I-3-3-1-2-Les poudres de ferrobore :

La présence du silicium en tant qu'impureté dans ces poudres (environ 1%), donne naissance à des couches borurées ayant une forme dégénérée qui altère leurs propriétés, toutefois l'ajout de l'alumine permet le contrôle du degré de pureté de la poudre [12].

I-3-3-1-3-Les poudres de carbures de bore :

Ces poudres qui portent le nom d'Ekabor, sont les plus utilisées par cette technique de boruration, car elles sont riches en bore et coûtent moins cher que le bore amorphe, elles contiennent un activateur et un diluant [15].

I-3-3-2-La technique des pâtes :

Cette technique présente un avantage qui est la boruration partielle des pièces, cela facilite la tâche lors de la boruration des grosses pièces, et permet donc uniquement le traitement des surfaces fonctionnelles, elle consiste à déposer la pâte sur la surface à traiter de la pièce puis la chauffer par effet de joule ou par induction dans une atmosphère composée d'un gaz inerte [3]. Cependant, afin de protéger les zones à ne pas borurer des dépôts électrolytiques de cuivre ou d'autres produits sont appliqués et qui empêchent la diffusion du bore [5].

Les pâtes de boruration se composent de deux constituants :

1. Un constituant solide contenant une source de bore (carbure de bore B_4C , bore amorphe...etc.), un activateur (cryolite ou fluoroborates) et un diluant inerte (carbure de silicium ou alumine).
2. Un liant de nature organique (méthyle cellulose ou nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle) [5].

L'ajustement de la proportion du composé B_4C dans le mélange permet d'avoir une couche de borure monphasée (Fe_2B), car il a été trouvé que pour un mélange à 5% de B_4C les couches obtenues étaient monphasées [3,16].

Le tableau 4 montre les compositions chimiques des mélanges dans la boruration par les pâtes.

Milieu de boruration	Température de boruration (°C)	Temps de boruration (H)	Epaisseur de la couche borurée (µm)	Borures obtenus
50%B ₄ C+50%Na ₃ AlF ₆ +liant	1200	2-3 min	35-125	FeB+Fe ₂ B
45%B ₄ C+55%Na ₃ AlF ₆ +liant	950	4	120	FeB+Fe ₂ B
80%(50%Al ₂ O ₃ +50%B ₄ C)+50%Na ₃ AlF ₆ +liant	800-1050	2-4	30-250	FeB+Fe ₂ B
80%B ₄ C+20%Na ₃ AlF ₆	800-1050	2-4	30-250	FeB+Fe ₂ B
98%[50%Al ₂ O ₃ +50%(70%B ₂ O ₃ +30%Al)]+2%NaF	800-1050	2-4	30-250	FeB+Fe ₂ B
(40-60)%B ₄ C+(40-60)%NaF	1100	0,15	90-120	Fe ₂ B
84%B ₄ C+16%Na ₂ B ₄ O ₇	950-1100	-	20-70	Fe ₂ B
(90-95)%B ₄ C+(5-10)%MgF	950-1100	-	15-60	Fe ₂ B
95%B+5%MgF	950	1,5	85	Fe ₂ B
60%B+40%Na ₂ B ₄ O ₇ +liant	750-950	0,5-2	15-200	FeB+Fe ₂ B

Tableau 4 : Composition chimique des mélanges et paramètres de boruration par les pâtes [5].

I-3-4-Autres procédés de boruration :

I-3-4-1-Boruration par déposition physique PVD :

Ce procédé s'effectue sous une pression comprise entre 0.01 et 10 Pa, et une température variant entre 400 et 600°C, il se traduit par une réaction chimique de la vapeur provenant d'une cible du constituant métallique avec l'atmosphère qui est composée de bore mélangé à un gaz porteur sous l'effet d'une décharge électrique [17].

La figure 4 illustre le principe de ce procédé.

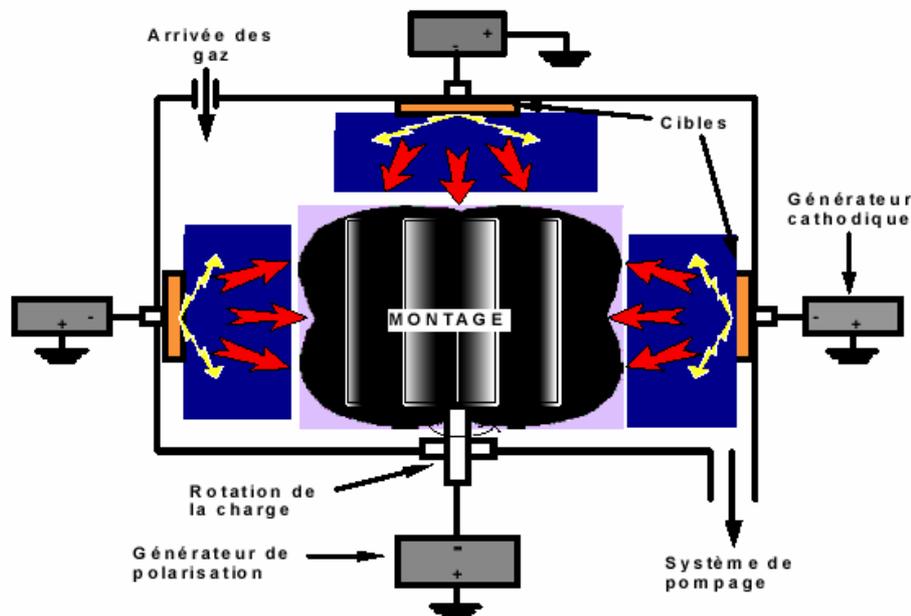


Figure 4: Principe de base d'un équipement de dépôt sous vide PVD

I-3-4-2-Boruration par déposition chimique :

Utilisé pour la déposition des borures de métaux réfractaires (WB, W₂B₅, TiB₂, ZrB₂, ...etc.), ce procédé est réalisé à des températures comprises entre 800 et 1000°C pour des durées allant de 2 à 3 heures, il obéit à la réaction du type[18] :

$MCl_4(g) + 2BCl_3(g) + 5H_2(g) \rightarrow MB_2 + 10 HCl$, ou M est l'élément métallique du bore.

I-3-4-3-Boruration par plasma :

Pour ce procédé, des poudres de borures métalliques (CrB₂, ZrB₂, TiB₂,...etc.) préalablement préparées sont fondus puis projetées sur le substrat à l'aide d'une torche

plasma, ou un laser classique ayant une haute génération lumineuse est utilisé à fin de générer une chaleur suffisante pour faire passer le fer en phase austénitique en très peu de temps[19].

I-4-Morphologie des couches borurées :

La diffusion du bore en surface dans les aciers entraîne la formation de borures créant ainsi différentes zones de réactions :

- ⇒ La couche de borure qui peut être monophasée (Fe_2B) ou biphasée ($\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$), en fonction du temps, de la température et de la composition chimique du substrat [20].
- ⇒ La zone de transition qui est moins dure que la couche de borure et plus dure que la matrice, elle est le résultat de l'entrée du bore en solution solide avec le fer, cependant cette zone n'est pas toujours observée dans les micrographies [20].
- ⇒ Le substrat qui représente la zone ou le bore n'a pas diffusé.

La figure 5 montre les différentes zones énoncées ci-dessus.

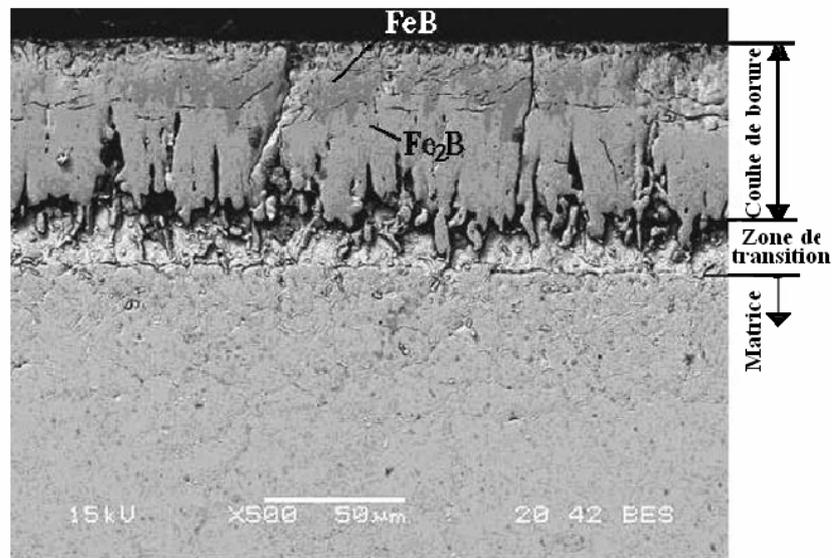


Fig.5 Micrographie MEB d'un acier AISI H13 boruré à 1273 K pendant 3h[20].

Les borures naissants à la surface du substrat lors du traitement ont la forme d'aiguilles avec une interface en dents de scie, ce qui a pour conséquence une bonne adhérence de la couche de borure au substrat [21].

La figure 6 montre la microstructure d'une couche de borure monophasée sur du fer pur (ARMCO).

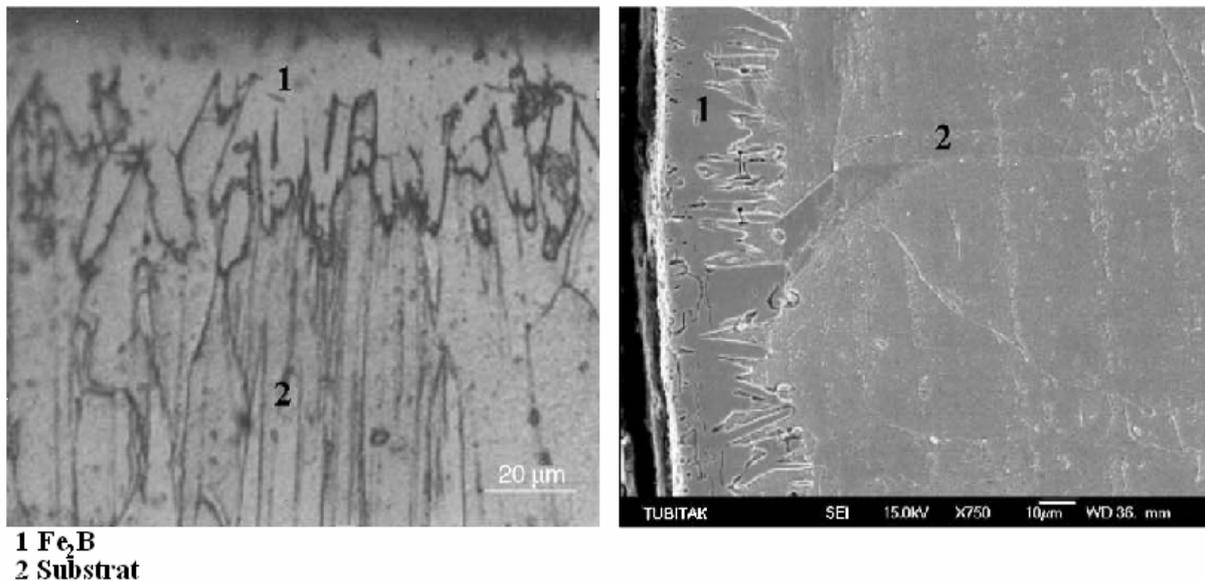


Fig.6 Micrographies optique et MEB du fer ARMCO boruré à 1073 K pendant 2h [21].

I-5-Influence des éléments d'addition :

I-5-1-Le carbone :

De par sa solubilité négligeable dans les borures, le carbone est rejeté au cœur du substrat lors de la croissance de la couche de borure entraînant la formation d'une sous couche riche en carbone et en borocarbure Fe₃(B,C) et Fe₂₃(B,C)₆ [22].

L'augmentation de la teneur en carbone réduit l'épaisseur de la couche de borure et aplatit les interfaces FeB/Fe₂B et Fe₂B/substrat [8,23].

I-5-2-Le chrome :

Cet élément a beaucoup d'effet sur les couches de borures, il les enrichit en diffusant au sein de celle-ci favorisant la formation du borure Fe₂B au détriment du borure FeB, et du

borure CrB qui apparaît lors de la boruration des aciers à hautes teneur en Cr($\approx 13\%$ atomique) [24,25].

Le chrome a aussi pour effet de réduire l'épaisseur de la couche de borure, d'aplatir l'interface Fe_2B /substrat et modifier la structure ainsi que les propriétés des couches borurées [26].

I-5-3-Le silicium et l'aluminium :

L'insolubilité de ces deux éléments dans les borures de fer entraîne leur déplacement vers le substrat pendant la formation des couches borurées, il s'en suit une stabilisation de la ferrite dans les aciers riches en silicium et en aluminium [27].

I-5-4-Le manganèse :

Le manganèse n'affecte pas les couches borurées comme les autres éléments cités précédemment [25], il se dissout dans Fe_2B plutôt que dans FeB [28]

I-5-5-Le nickel :

Sa faible solubilité dans les borures entraîne une ségrégation dans les couches sous adjacentes à Fe_2B et il se dissout dans Fe_2B plutôt que dans FeB.

Les aciers au nickel présentent des couches borurées à dureté réduite, la chute de dureté n'est pas observée sur les aciers au nickel-chrome et ce, suite à une formation des borures complexes $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr})\text{B}$ et $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr})_2\text{B}$ [29].

I-5-6-Le molybdène :

La substitution du molybdène au fer dans les deux borures FeB et Fe_2B entraîne la formation de complexes $(\text{Fe}, \text{Mo})\text{B}$ et $(\text{Fe}, \text{Mo})_2\text{B}$. Ces composés entravent la croissance de la couche borurée obtenue, leur dureté est proportionnelle à la teneur en molybdène [30].

La figure 7 montre l'influence des éléments d'addition sur l'épaisseur de la couche borurée.

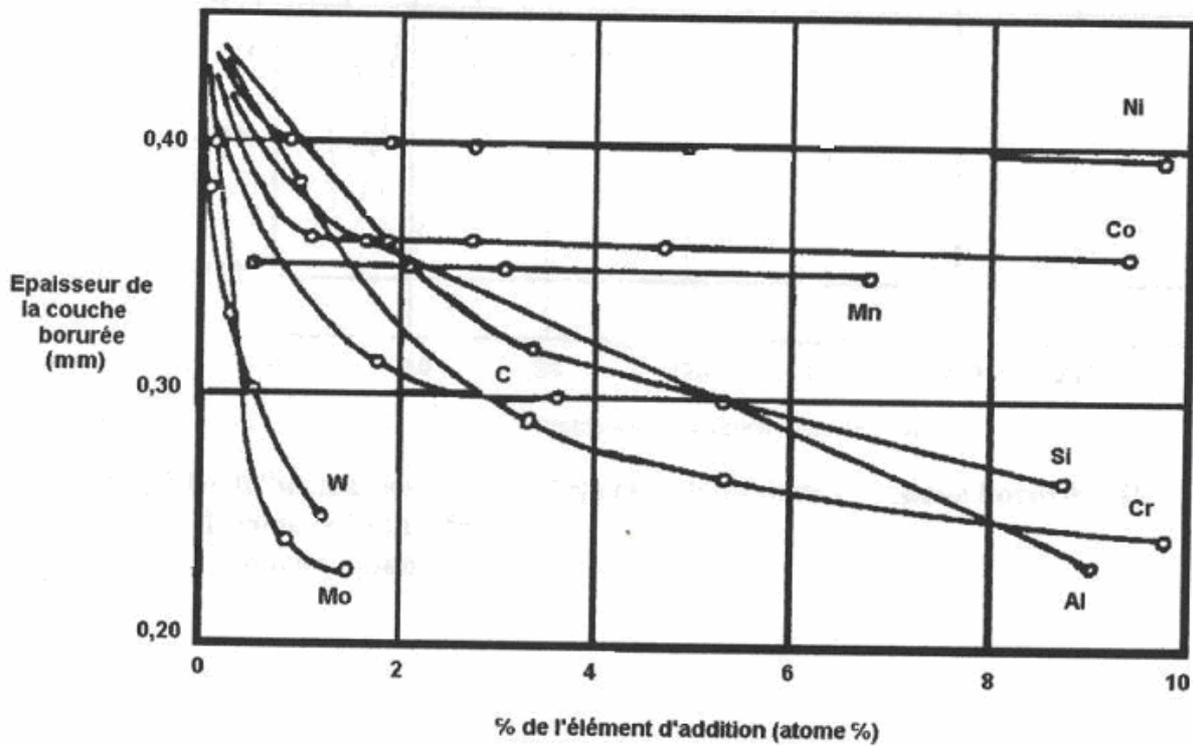


Fig.7 Influence des principaux éléments d'addition sur l'épaisseur de la couche borurée [5].

I-6-Les contraintes résiduelles dans les couches borurées :

Les diverses phases qui constituent l'acier boruré ont des coefficients de dilatation thermique et des volumes spécifiques différents, ce qui entraîne invariablement l'instauration d'un champ de contraintes résiduelles dans la couche superficielle traitée[5].

Un certain nombre de paramètres liés à la composition chimique et à la morphologie des couches borurées, en particulier, l'orientation préférentielle des borures, la proportion de FeB dans la couche et la présence d'éléments d'alliage dans l'acier influent sur le signe et l'intensité de ces contraintes [31].

La figure 8 illustre la distribution des contraintes résiduelles dans les couches de borures.

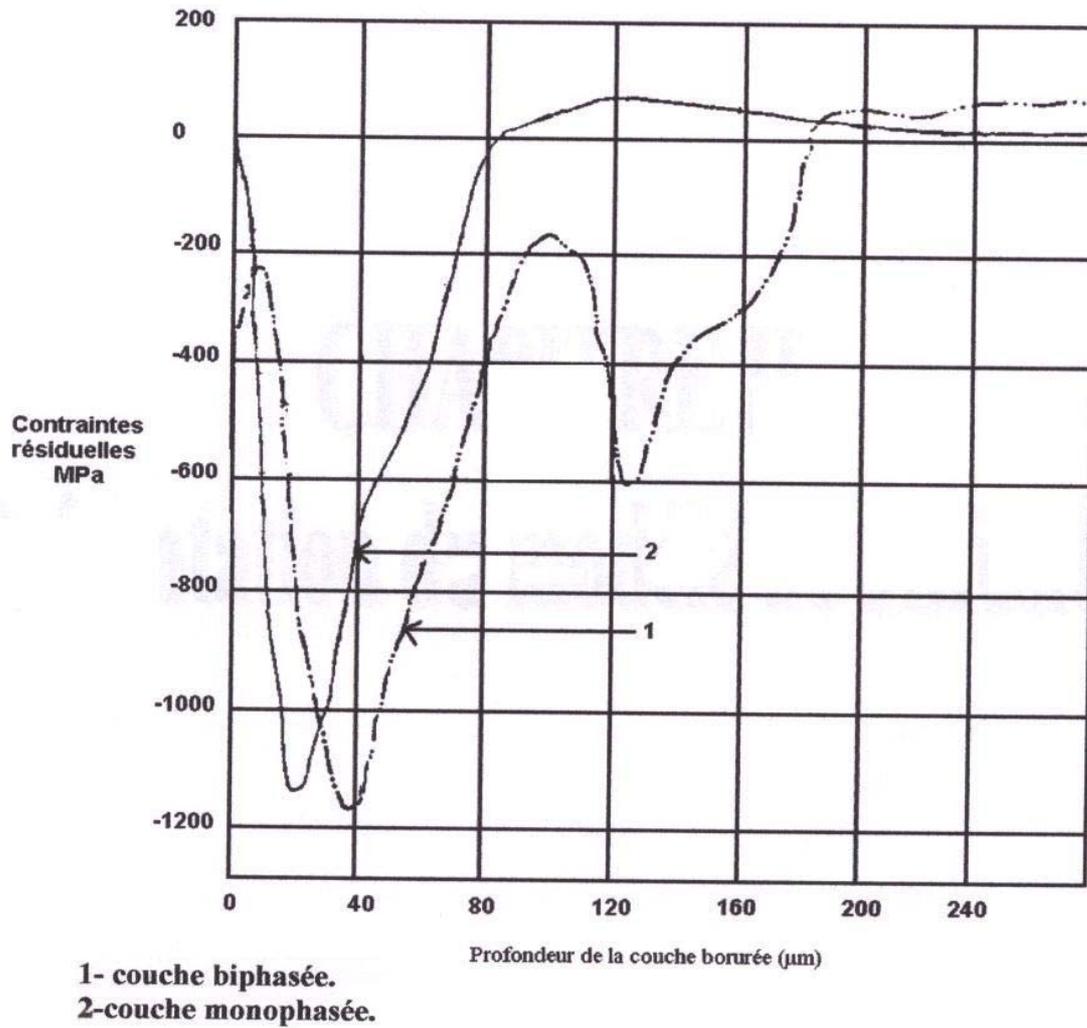


Fig.8 Distribution des contraintes résiduelles dans la couche borurée [5].

Chapitre II

Présentation du modèle de diffusion

II-Présentation du modèle de diffusion :

II-1-Introduction :

L'avancée technologique en terme de numérisation et de modélisation mathématique a énormément contribué au développement des procédés industriels et expérimentaux, cela est valable pour tous les secteurs, y compris le secteurs métallurgique et les traitements thermiques, où la modélisation mathématique est devenue nécessaire en vue de définir par exemple, la cinétique de croissance des couches superficielles dans les traitements thermochimiques.

Pour cette étude, un modèle analytique axé sur les deux lois de Fick est utilisé pour l'étude des couches borurées par le procédé des pâtes, dont l'intérêt technologique est de prévoir les principales caractéristiques des couches obtenues par ce procédé, qui est d'un emploi simple, et dont les paramètres de boruration sont :

- ⇒ La température.
- ⇒ Le temps.
- ⇒ L'épaisseur de la pâte.

En ce moment peu de modèles de diffusion existent, celui de Brakman et al qui s'applique à la boruration par les poudres est simple, et permet d'expliquer la différence des volumes massiques entre FeB et Fe₂B [3].

Un autre modèle plus récent a servi à la détermination d'une nouvelle valeur du coefficient de diffusion du bore dans la phase Fe₂B dans des expériences de boruration par le procédé des pâtes effectuées sur le fer (ARMCO). Il a été développé par Campos et al[3], les résultats expérimentaux obtenues ont été pris en considération dans notre étude.

II-2- Formulation mathématique :

Le phénomène de diffusion du bore atomique dans le $Fe\gamma$ est régi par la seconde loi de Fick, qui traduit l'évolution du profil de concentration de cet élément en profondeur exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{dC}{dt} = D \times \frac{d^2C}{dx^2} \quad (1)$$

On a considéré une configuration monophasée de la couche borurée c'est-à-dire la formation de la phase Fe_2B dans le substrat en fer pur.

La germination et croissance de la phase Fe_2B obéissent aux critères thermodynamiques. Le passage du domaine d'existence de la phase Fe_2B vers celui du fer se fait par une discontinuité de composition à travers l'interface ($Fe_2B/Fe\gamma$).

La précipitation de la phase Fe_2B n'est possible que si la limite de solubilité du bore est atteinte dans le $Fe\gamma$, en conformité avec les prévisions du diagramme d'équilibre Fe-B et cette phase se développe pendant le processus de diffusion.

II-3- Conditions d'application du modèle :

En fonction du potentiel du bore dans le milieu borurant, il est possible de développer une configuration monophasée c'est-à-dire l'obtention de la phase Fe_2B d'après (Buijusnters et al) [16].

Il a été trouvé que la couche obtenue contenait seulement du Fe_2B , pour une pâte contenant 5% de B_4C comme source de bore.

Comme prévu par le diagramme d'équilibre Fe-B, il se forme à partir de la surface une succession de couches de moins au moins riche en bore qui sont respectivement FeB et Fe_2B contenant 16,23% et 8,83% en poids de bore.

Ces deux phases sont considérées stœchiométriques et sont représentées suivant deux lignes verticales sur le diagramme d'équilibre Fe-B c'est-à-dire ayant un domaine de composition nul.

Le modèle a été établi en prenant en considération les suppositions suivantes qui ont été validés expérimentalement [3]:

- 1- Diffusion du bore atomique dans un milieu semi infini.
- 2- L'établissement d'un équilibre thermodynamique locale à l'interface ($Fe_2B/Fe\gamma$).
- 3- Le régime de croissance des couches borurées suit une loi parabolique.
- 4- Le volume massique partiel de toutes les phases est le même.
- 5- Absence de la porosité sur la surface de la couche borurée.
- 6- Une concentration superficielle du bore constante.
- 7- Le coefficient de diffusion du bore est indépendant de la concentration.

- 8- Les cristaux du borure de fer Fe_2B croissent perpendiculairement au flux de diffusion.
- 9- Développement d'une interface plane et parallèle à la surface traitée.
- 10-La diffusion est de type volumique (les diffusions à travers les joints de gains sont négligées).
- 11-L'épaisseur de la couche borurée est négligeable par rapport à celle de l'échantillon traité.

Pour pouvoir appliquer le modèle, il faut coupler entre les données de diffusion et celle de la thermodynamique du système binaire Fe-B.

Le tableau 5 regroupe les données numériques des coefficients de diffusion du bore dans les phases Fe_2B et le $Fe\gamma$ ainsi que les valeurs des concentrations d'équilibre aux interfaces ($Fe_2B/Fe\gamma$) et ($Fe\gamma/Fe_2B$), cela pour des pâtes de différentes épaisseurs.

Epaisseur de la pâte	2 mm	3 mm
Coefficient de diffusion du bore dans les phases Fe_2B et $Fe\gamma$	$D_B^{Fe_2B} = \exp(23.51 - \frac{255.84 \times 10^3}{R.T})$	$D_B^{Fe_2B} = \exp(21.92 - \frac{232.98 \times 10^3}{R.T})$
	$D_B^{Fe\gamma} = 4,4 \times 10^{-6} \times \exp(-\frac{81510}{R \times T})$ R=8,32 (J/mol.K)	
Teneur en bore (% en poids)	A la surface du matériau 13,30	A la surface du matériau 13,38
	A l'interface $Fe_2B/ Fe\gamma$ $C_B^{Fe_2B/\gamma-Fe} = \mathbf{8,83}$	
	A l'interface $Fe\gamma/Fe_2B$ $C_B^{\gamma-Fe/Fe_2B} = \mathbf{35 \times 10^{-4}}$	

Epaisseur de la pâte	4mm	5mm
Coefficient de diffusion du bore dans les phases Fe ₂ B et Fe _γ	$D_B^{Fe_2B} = \exp(20.99 - \frac{215.92 \times 10^3}{R.T})$	$D_B^{Fe_2B} = \exp(20.05 - \frac{202.52 \times 10^3}{R.T})$
	$D_B^{Fe\gamma} = 4,4 \times 10^{-6} \times \exp(-\frac{81510}{R \times T})$ R=8,32 (J/mol.K)	
Teneur en bore (% en poids)	A la surface du matériau 13,43	A la surface du matériau 13,50
	A l'interface Fe ₂ B/ Fe _γ $C_B^{Fe_2B/\gamma-Fe} = 8,83$	
	A l'interface Fe _γ /Fe ₂ B $C_B^{\gamma-Fe/Fe_2B} = 35 \times 10^{-4}$	

Tableau 5 Expressions des coefficients de diffusion et les valeurs des concentrations à l'interface pour différentes épaisseurs de pâte [32].

En fonction des conditions initiales et limites du problème de diffusion nous pouvons aisément établir le gradient de concentration du bore dans chaque domaine d'existence des phases considérées.

La solution de la deuxième loi de FICK permet d'établir les profils de concentrations et s'expriment à l'aide de la fonction erreur.

II-4-Conditions initiales et limites :

II-4-1-Dans la phase Fe₂B:

Dans cette phase ; on a :

$0 \leq x \leq \lambda$, où λ est l'épaisseur à l'interface.

Avec un coefficient de diffusion du bore D constant, la solution générale est de la forme :

$$C_i(x,t) = a_i \times \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}} \times t}\right) + b_i \quad (2)$$

Pour $x=0$, on a :

$$C_B(0,t) = C_B^{S/Fe_2B}$$

En remplaçant cette valeur dans l'équation (2) ; on trouve :

$$C_B(0,t) = C_B^{S/Fe_2B} = b_i$$

Pour $\lambda=0$, on a :

$$C_B(\lambda,t) = C_B^{Fe_2B/Fe\gamma} \quad (\text{C'est le cas où nous sommes à l'interface})$$

En insérant cette expression dans l'équation (1) ; on aboutit à :

$$C_B(\lambda,t) = a_i \times \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}} \times t}\right) + C_B^{S/Fe_2B} = C_B^{Fe_2B/Fe\gamma} \quad (3)$$

D'où :

$$a_i = \frac{C_B^{Fe_2B/Fe\gamma} - C_B^{S/Fe_2B}}{\operatorname{erf}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}} \times t}\right)}$$

λ suit une loi de croissance parabolique de la forme :

$$\lambda = k\sqrt{t} \quad (4)$$

Soit l'équation suivante :

$$\operatorname{erf}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}} \times t}\right)$$

En substituant l'équation (4) dans l'équation précédente ; on trouve :

$$\operatorname{erf}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}} \times t}\right) = \operatorname{erf}\left(\frac{k\sqrt{t}}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}} \times t}\right) = \operatorname{erf}\left(\frac{k}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}}}\right)$$

$$C_i(x,t) = \frac{C_B^{Fe_2B/Fe\gamma} - C_B^{S/Fe_2B}}{\operatorname{erf}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}} \times t}\right)} \times \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}} \times t}\right) + C_B^{S/Fe_2B} \quad (5)$$

Cette équation n'est valable que pour $0 \leq x \leq \lambda$.

II-4-2-Dans la phase Fe_y :

Dans ce cas on a $x \geq \lambda$.

La solution devient :

$$C_i(x, t) = a_i \times \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B^{Fe_y} \times t}}\right) + b_i \quad (6)$$

Lorsque $x \rightarrow \infty$; on a :

$$C_b(\infty, t) = 0 = a_i + b_i$$

Donc : $a_i = -b_i$ (7)

La solution générale prend la forme qui suit :

$$C_B(x, t) = a_i \times \operatorname{erf}\left(\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B^{Fe_y} \times t}}\right) - 1\right) \quad (8)$$

Quand $x = \lambda$, on a :

$$C_B(\lambda, t) = C_B^{Fe_y / Fe_2B} = a_i \times \left(\operatorname{erf}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_B^{Fe_y} \times t}}\right) - 1 \right)$$

$$C_B(\lambda, t) = C_B^{Fe_y / Fe_2B} = a_i \times \left(\operatorname{erf}\left(\frac{k \times \sqrt{t}}{2\sqrt{D_B^{Fe_y} \times t}}\right) - 1 \right) = a_i \times \left(\operatorname{erf}\left(\frac{k}{2\sqrt{D_B^{Fe_y}}}\right) - 1 \right) \quad (9)$$

A partir des équations (7) et (9), on aboutit à :

$$a_i = -b_i = \frac{C_B^{Fe\gamma / Fe_2B}}{\operatorname{erf}\left(\frac{k}{2 \times \sqrt{D_B^{Fe\gamma}}}\right) - 1}$$

La solution générale devient :

$$C_B(x, t) = \frac{C_B^{Fe\gamma / Fe_2B}}{\operatorname{erf}\left(\frac{k}{2\sqrt{D_B^{Fe\gamma}}}\right) - 1} \times \left(\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B^{Fe\gamma}} \times t}\right) - 1 \right) \quad (10)$$

Cette équation n'est valable que pour $x \geq \lambda$.

II-4-3-Les flux massiques aux interfaces :

Soit $J_{Fe_2B} = -D^{Fe_2B} \times \frac{dC_B^{Fe_2B}}{dx}_{x=\lambda}$, le flux de matière dans la phase Fe_2B .

Et $J_{Fe\gamma} = -D^{Fe\gamma} \times \frac{dC_B^{Fe\gamma}}{dx}_{x=\lambda}$, le flux de matière dans la phase $Fe\gamma$.

$$\frac{d\lambda}{dt} \times \Delta C = J_{Fe_2B} - J_{Fe\gamma} = \Delta J \quad (\text{La différence des flux entre les deux faces}).$$

Avec :

$$\Delta C = \left(\frac{C_B^{S / Fe_2B} - C_B^{Fe_2B / Fe\gamma}}{2} + C_B^{Fe_2B / Fe\gamma} - C_B^{Fe\gamma / Fe_2B} \right)$$

(En se basant sur les surfaces du profil de concentration en fonction de l'épaisseur).

II-5-Méthode de calcul utilisée :

Pour déterminer la constante cinétique de diffusion k , il faut considérer la conservation de matière à travers l'interface $Fe_2B / Fe\gamma$ en égalisant les flux massiques du bore arrivant et quittant cette interface pendant un temps infinitésimal dt .

L'inconnue k peut être déterminée numériquement en utilisant le logiciel **MATLAB 6.5**, qui est l'un des logiciels les plus puissants et les plus utilisés dans le domaine de la simulation, où un programme informatique qui se base sur l'équation non linéaire de croissance des couches borurées a été élaboré.

Chapitre III

Résultats de la simulation

III-Résultats de la simulation :

L'application du modèle de diffusion à la boruration par pâtes de l'acier XC48 a été validé suite à un rapprochement effectué entre les résultats de simulation et les données expérimentales trouvées par (campos et al.) [32].

Ces deniers ont été obtenus sur l'acier XC48 traité à des temps variables de 2 à 8 h et dans un intervalle de température variant de 1193 à 1273 K, et des pâtes de différentes épaisseurs allant de 2 à 5mm.

Le tableau 6 regroupe les données expérimentales et théoriques relatives à la détermination de la constante cinétique de diffusion pour 3 températures [32].

Epaisseur de la pâte	2 mm		3 mm		4 mm		5 mm	
	K exp ($\mu\text{m.s}^{-1/2}$)	K mod ($\mu\text{m.s}^{-1/2}$)	K exp ($\mu\text{m.s}^{-1/2}$)	K mod ($\mu\text{m.s}^{-1/2}$)	K exp ($\mu\text{m.s}^{-1/2}$)	K mod ($\mu\text{m.s}^{-1/2}$)	K exp ($\mu\text{m.s}^{-1/2}$)	K mod ($\mu\text{m.s}^{-1/2}$)
1193	0,29	0,27	0,38	0,39	0,64	0,59	0,74	0,72
1223	0,34	0,37	0,53	0,52	0,65	0,76	0,87	0,92
1273	0,63	0,61	0,81	0,82	1,23	1,16	1,4	1,37

Tableau 6 Valeurs théorique et expérimentales de la constante de diffusion à différente température et Epaisseur de pâte.

III-1-Evolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps :

D'après les résultats du tableau 6, nous avons pu déterminer les épaisseurs des couches borurées en fonction de l'épaisseur des pâtes.

Les données numériques et expérimentales contenues dans les tableaux de 7 à 18 ont été utilisés pour tracer les figures de 9 à 20.

III-1-1-Pâte de 2mm :

Temps (h)	Epaisseur théorique de la couche borurée (μm)	Epaisseur expérimentale de la couche borurée (μm)
0	0	0
2	23,18	24,38
4	32,78	34,48
6	40,15	42,23
8	46,36	48,77

Tableau 7 Valeurs théoriques et expérimentales de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à T=1193 K

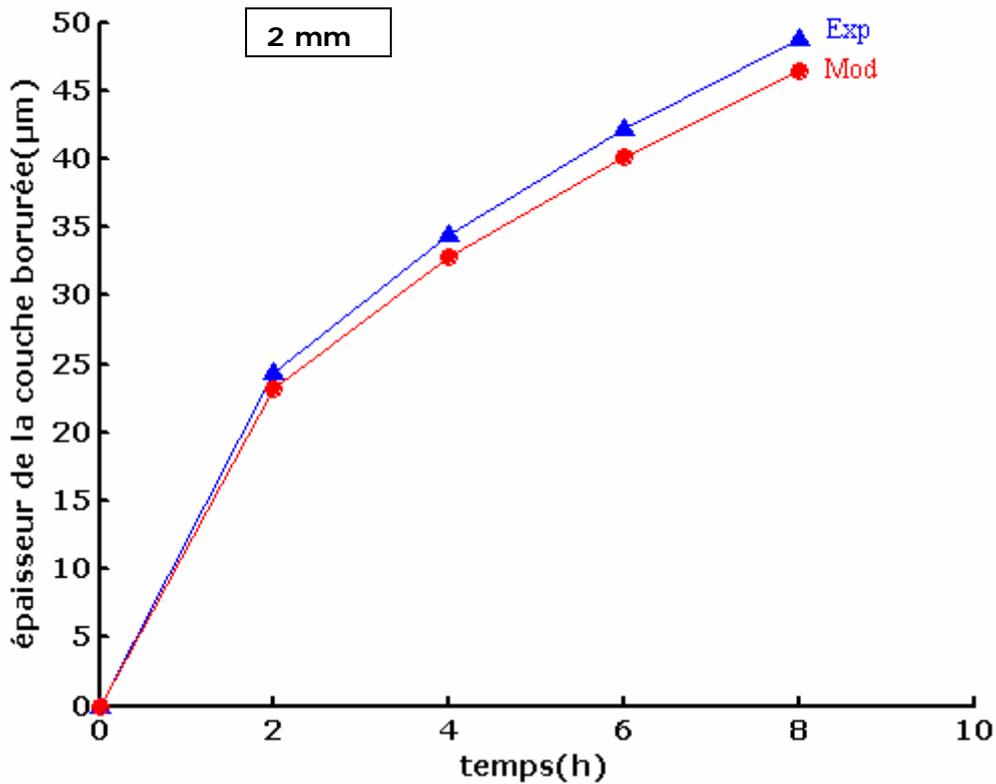


Fig.9 Evolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à T=1193 K.

Temps (h)	Epaisseur théorique de la couche borurée (μm)	Epaisseur expérimentale de la couche borurée (μm)
0	0	0
2	31,81	29,27
4	44,99	41,39
6	55,10	50,6991
8	63,62	58,54

Tableau 8 Valeurs théoriques et expérimentales de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à $T=1223\text{ K}$

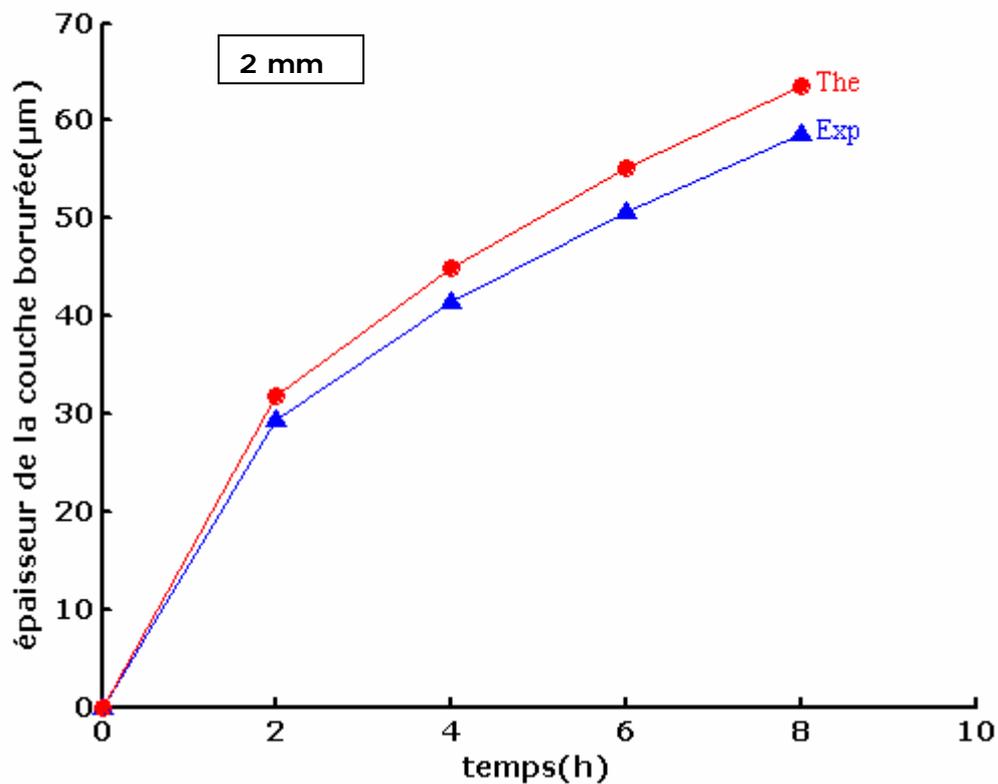


Fig.10 Evolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à $T=1223\text{ K}$.

Temps (h)	Epaisseur théorique de la couche borurée (μm)	Epaisseur expérimentale de la couche borurée (μm)
0	0	0
2	52,14	53,86
4	73,75	76,17
6	90,32	93,29
8	104,29	107,73

Tableau 9 Valeurs théoriques et expérimentales de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à T=1273 K.

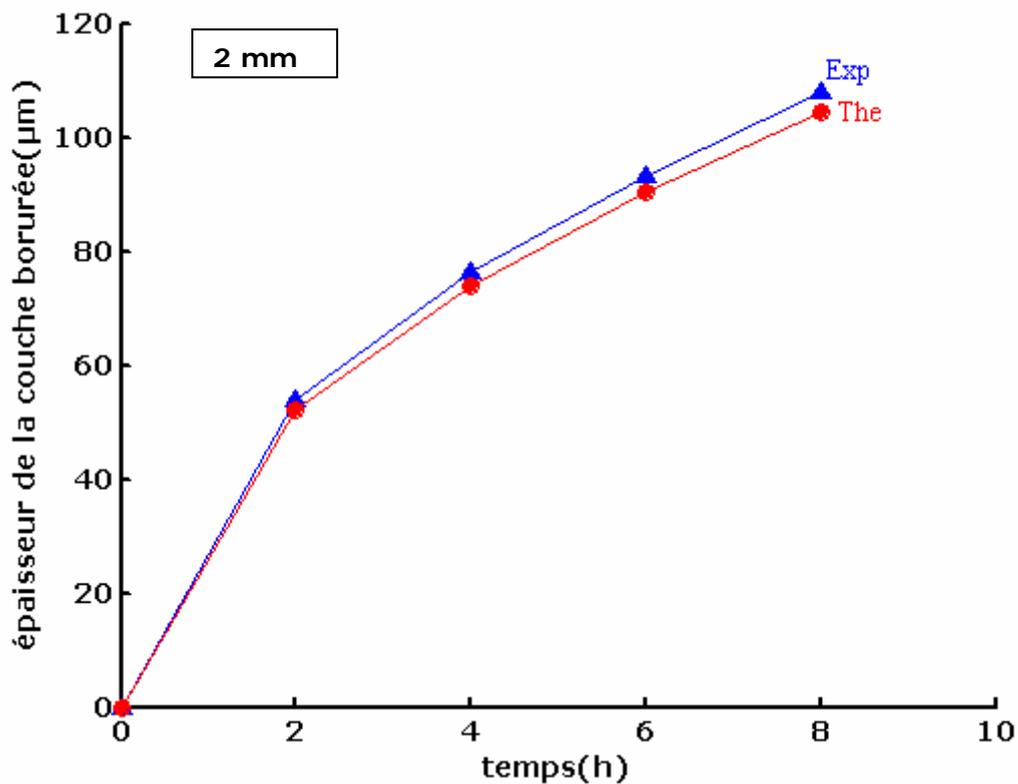


Fig.11 Evolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à T=1273 K.

III-1-2-Pâte de 3mm:

Temps (h)	Epaisseur théorique de la couche borurée (μm)	Epaisseur expérimentale de la couche borurée (μm)
0	0	0
2	33,25	32,86
4	47,02	46,47
6	75,59	56,92
8	66,50	65,72

Tableau 10 Valeurs théoriques et expérimentales de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à T=1193 K

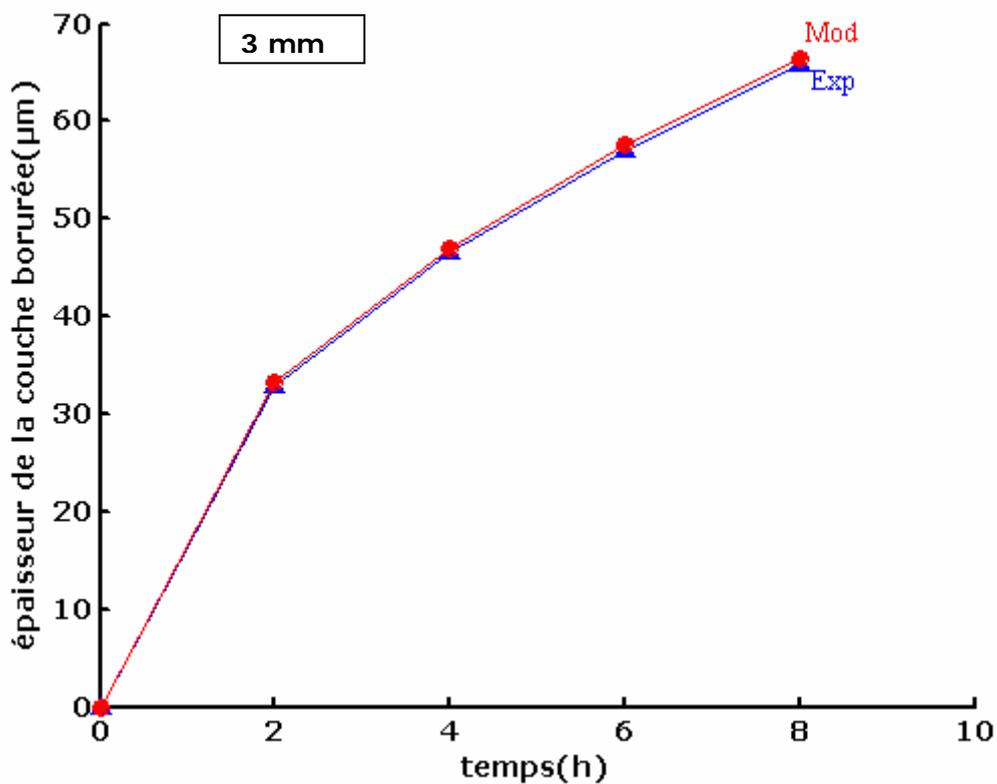


Fig.12 Evolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à T=1193 K.

Temps (h)	Epaisseur théorique de la couche borurée (μm)	Epaisseur expérimentale de la couche borurée (μm)
0	0	0
2	44,35	45,21
4	62,727	63,94
6	76,82	78,32
8	88,71	90,4389

Tableau 11 Valeurs théoriques et expérimentales de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à T=1223 K

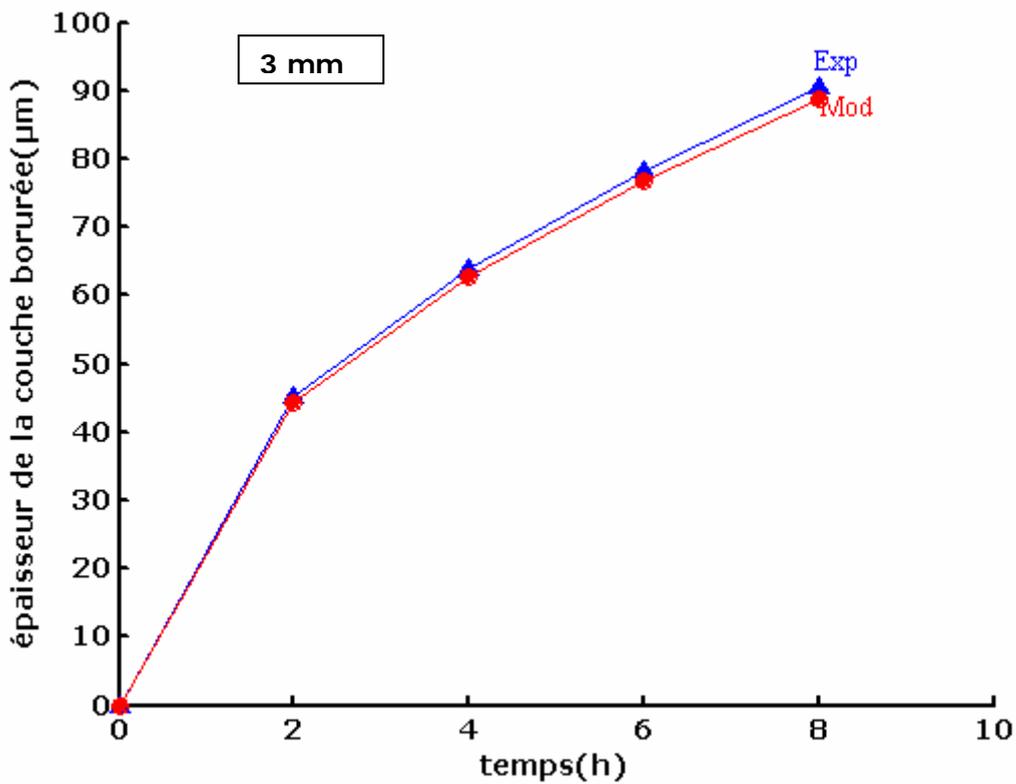


Fig13 Evolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à T=1223 K.

Temps (h)	Epaisseur théorique de la couche borurée (μm)	Epaisseur expérimentale de la couche borurée (μm)
0	0	0
2	69,55	69,04
4	98,37	97,64
6	120,48	119,58
8	139,11	138,08

Tableau 12 Valeurs théoriques et expérimentales de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à $T=1273\text{ K}$

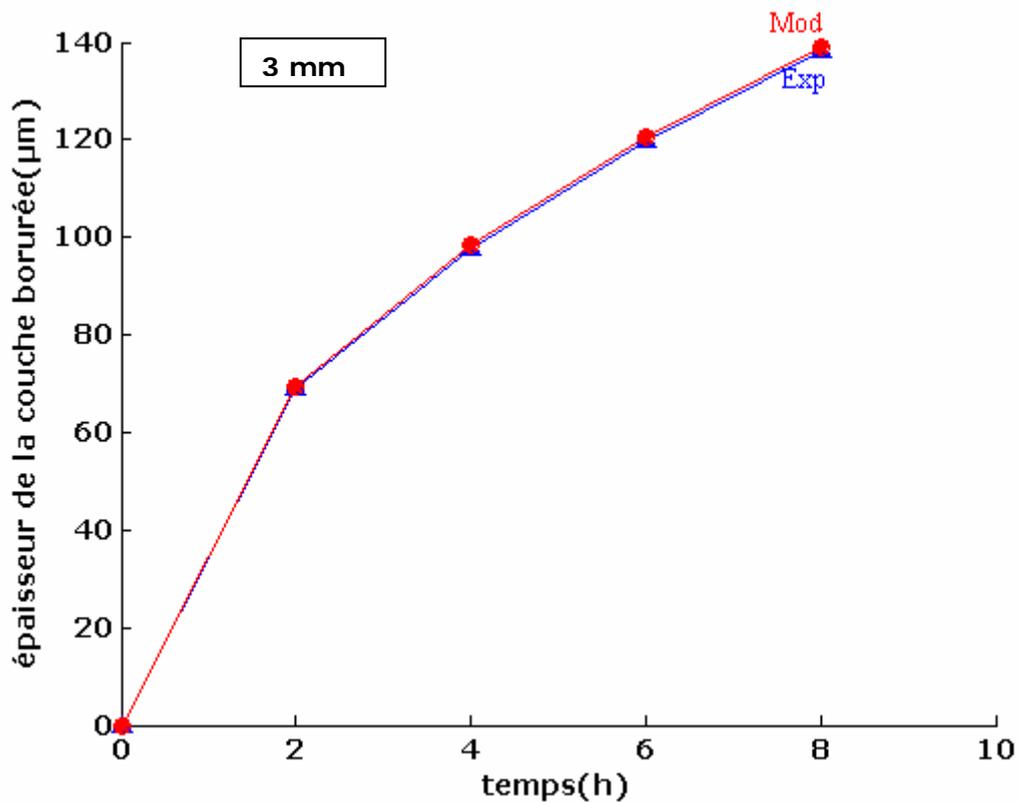


Fig14 Evolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à $T=1273\text{ K}$.

III-1-3-Pâte de 4mm:

Temps (h)	Epaisseur théorique de la couche borurée (μm)	Epaisseur expérimentale de la couche borurée (μm)
0	0	0
2	49,89	54,46
4	70,56	77,02
6	86,41	94,33
8	99,78	108,92

Tableau 13 Valeurs théoriques et expérimentales de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à T=1193 K.

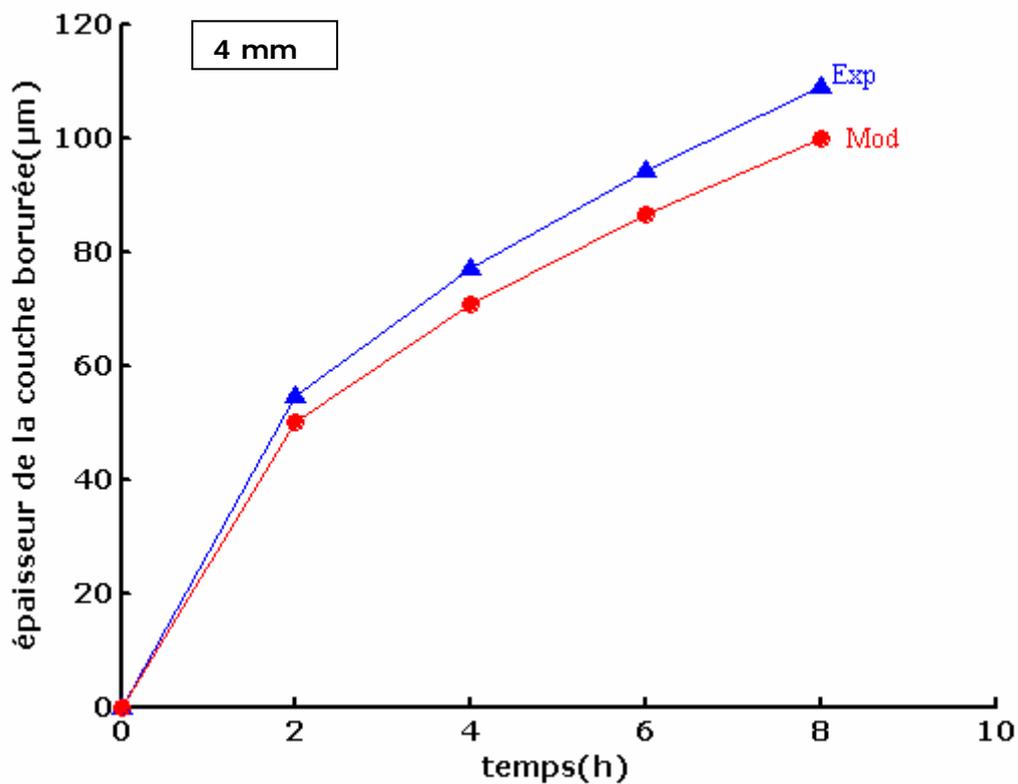


Fig15 Evolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à T=1193 K.

Temps (h)	Epaisseur théorique de la couche borurée (μm)	Epaisseur expérimentale de la couche borurée (μm)
0	0	0
2	64,64	55,25
4	91,42	78,13
6	111,96	95,69
8	129,29	110,50

Tableau 14 Valeurs théoriques et expérimentales de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à T=1223 K

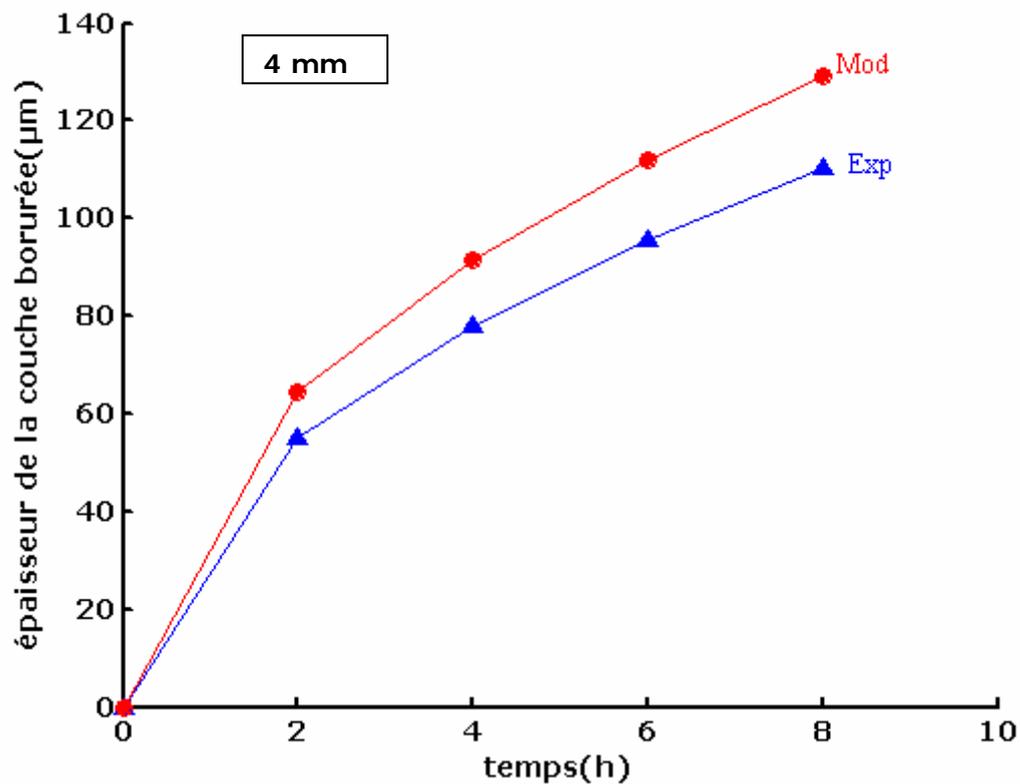


Fig16 Evolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à T=1223 K.

Temps (h)	Epaisseur théorique de la couche borurée (μm)	Epaisseur expérimentale de la couche borurée (μm)
0	0	0
2	98,36	104,26
4	139,10	147,45
6	170,36	180,59
8	196,72	208,53

Tableau 15 Valeurs théoriques et expérimentales de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à T=1273 K

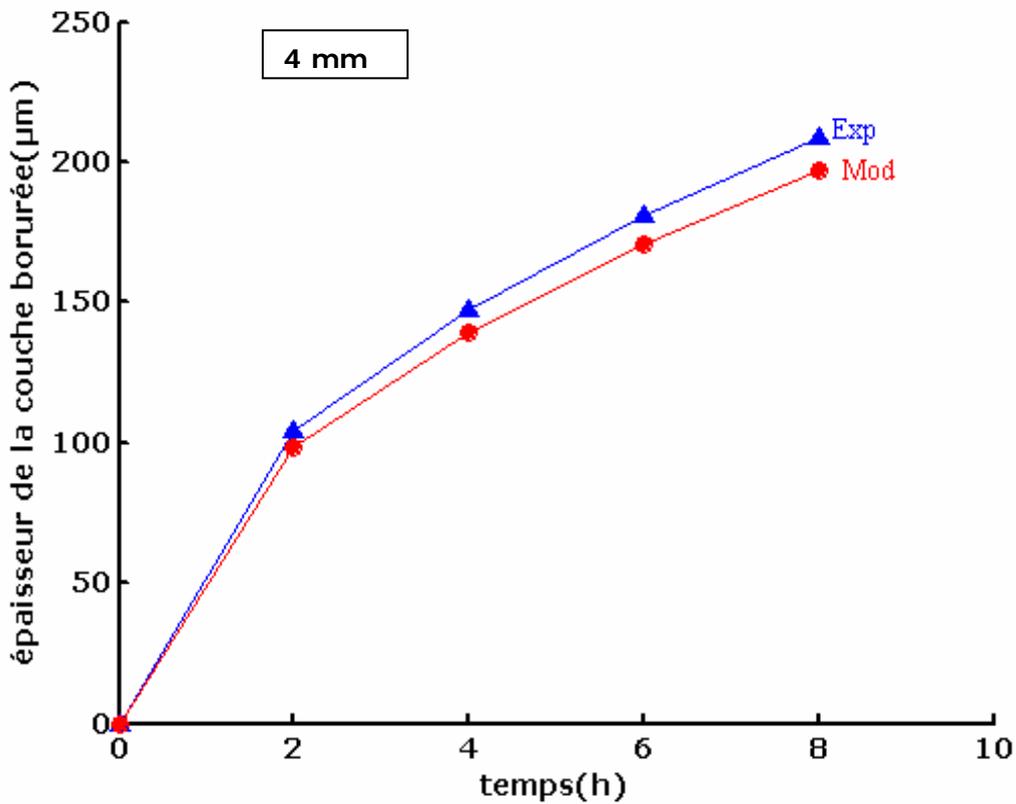


Fig17 Evolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à T=1273 K.

III-1-4-Pâte de 5mm:

Temps (h)	Epaisseur théorique de la couche borurée (μm)	Epaisseur expérimentale de la couche borurée (μm)
0	0	0
2	61,34	54,46
4	86,7	77,02
6	106,24	94,33
8	122,68	108,92

Tableau 16 Valeurs théoriques et expérimentales de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à $T=1193\text{ K}$.

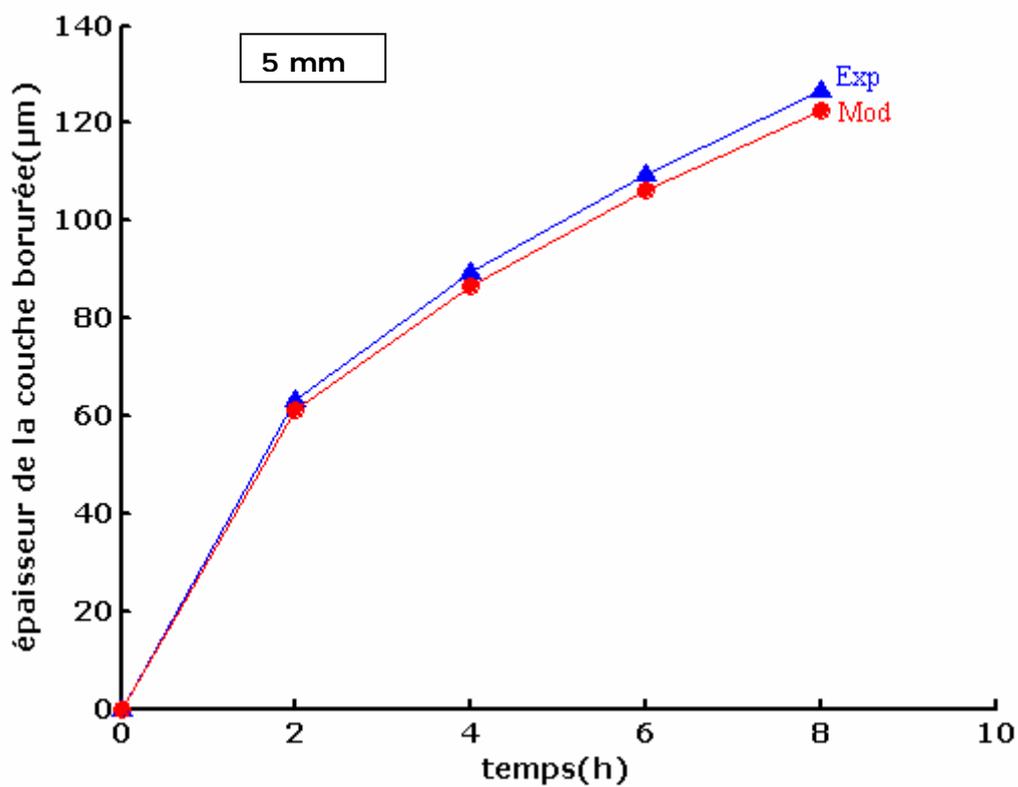


Fig18 Evolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à $T=1193\text{ K}$.

Temps (h)	Epaisseur théorique de la couche borurée (μm)	Epaisseur expérimentale de la couche borurée (μm)
0	0	0
2	78,62464	74,312
4	111,19	105,09
6	136,18	128,71
8	157,24	148,62

Tableau 17 Valeurs théoriques et expérimentales de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à $T=1223\text{ K}$.

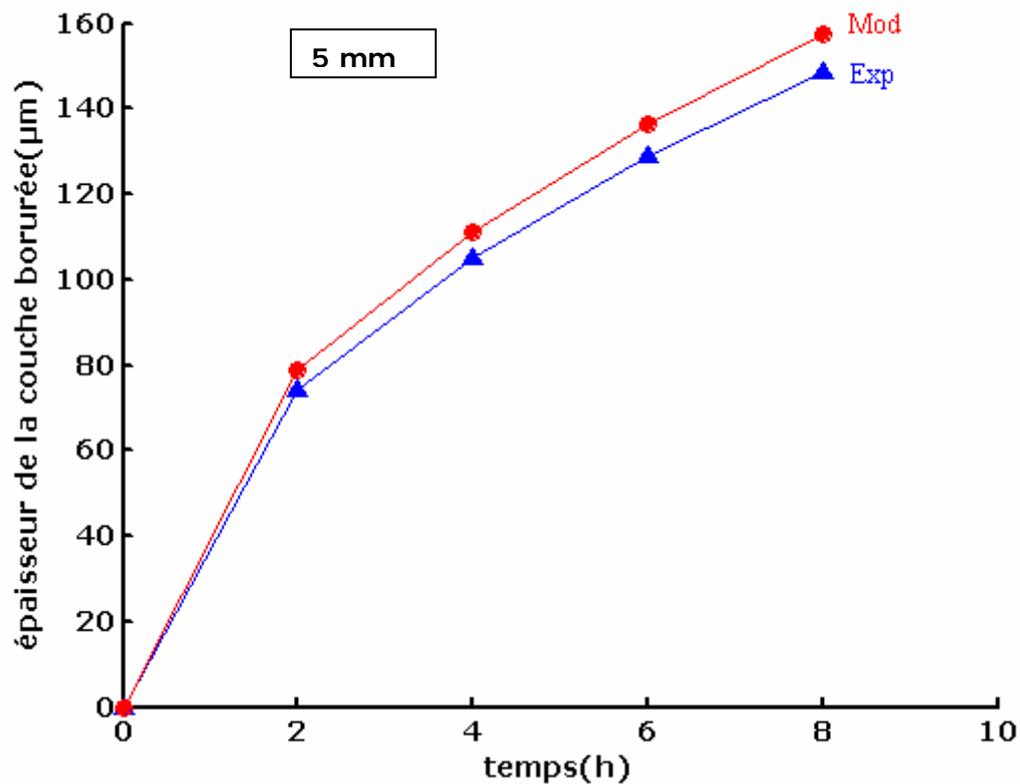


Fig19 Evolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à $T=1223\text{ K}$.

Temps (h)	Epaisseur théorique de la couche borurée (μm)	Epaisseur expérimentale de la couche borurée (μm)
0	0	0
2	116,23	118,79
4	164,38	168
6	201,33	205,75
8	232,4797	237,58

Tableau 18 Valeurs théoriques et expérimentales de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à T=1273 K.

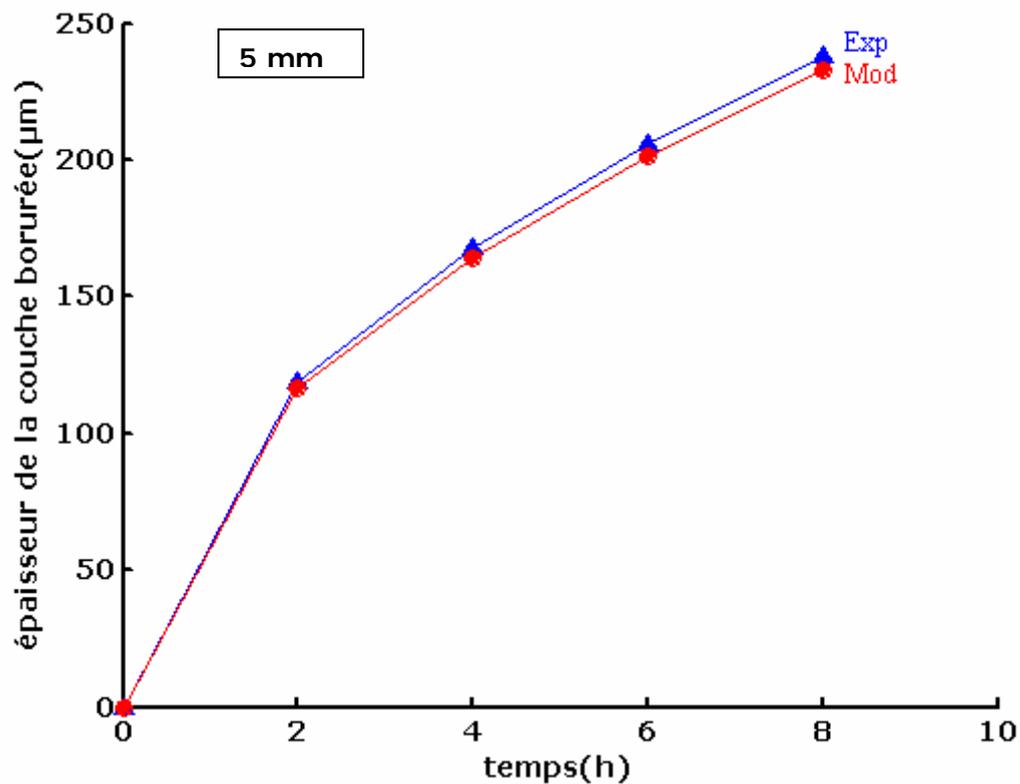


Fig20 Evolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps à T=1273 K.

L'analyse des figures précédentes nous permet de constater une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et ceux de la simulation, où d'excellents résultats ont été obtenus lors de l'utilisation d'une pâte de 3mm d'épaisseur, cela nous amène à conclure que :

- a. La validation expérimentale du modèle est bonne.
- b. La cinétique de croissance des couches borurées obéit à une équation parabolique.

Cependant, quelques écarts sont observés au niveau des courbes, cela peut s'expliquer par:

- a. La non homogénéité des épaisseurs des pâtes étalées sur le substrat.
- b. Les incertitudes de mesure sur les températures et les épaisseurs des couches borurées à partir des micrographies optiques.
- c. Influence du carbone dans l'acier XC48.

III-2-Evolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la température :

La boruration se base sur la diffusion du bore, qui est un processus thermiquement activé, continu et évolutif dans le temps, les figures suivantes montrent l'évolution de l'épaisseur des couches borurées au cours du temps pour différentes températures, en utilisant des pâtes d'épaisseur différente.

Les données contenues dans les tableaux de 19 à 22 ont servi à tracer les figures de 21 à 24.

III-2-1-Pâte de 2mm :

Température (K)	Epaisseur de la couche borurée à t=2h	Epaisseur de la couche borurée à t=4h	Epaisseur de la couche borurée à t=6h	Epaisseur de la couche borurée à t=8h
1193	23,18	32,78	40,15	46,36
1223	31,81	44,99	55,10	63,62
1273	52,14	73,75	90,32	104,29

Tableau 19 Valeurs de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la température à un temps donné.

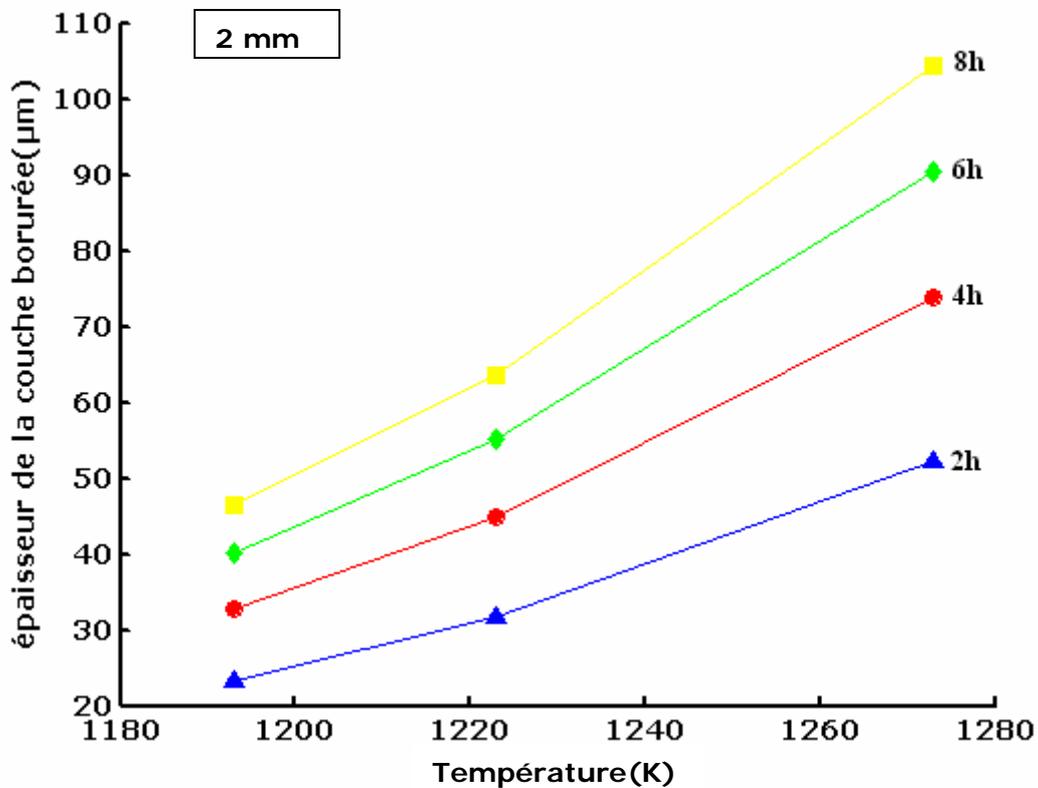


Fig.21 Influence de la température sur l'épaisseur des couches borurées.

III-2-2-Pâte de 3mm :

Température (K)	Epaisseur de la couche borurée à t=2h	Epaisseur de la couche borurée à t=4h	Epaisseur de la couche borurée à t=6h	Epaisseur de la couche borurée à t=8h
1193	33,25	47,025	57,59	99,78
1223	44,35	62,72	76,82	129,29
1273	69,55	98,37	120,48	196,72

Tableau 20 Valeurs de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la température à un temps donné.

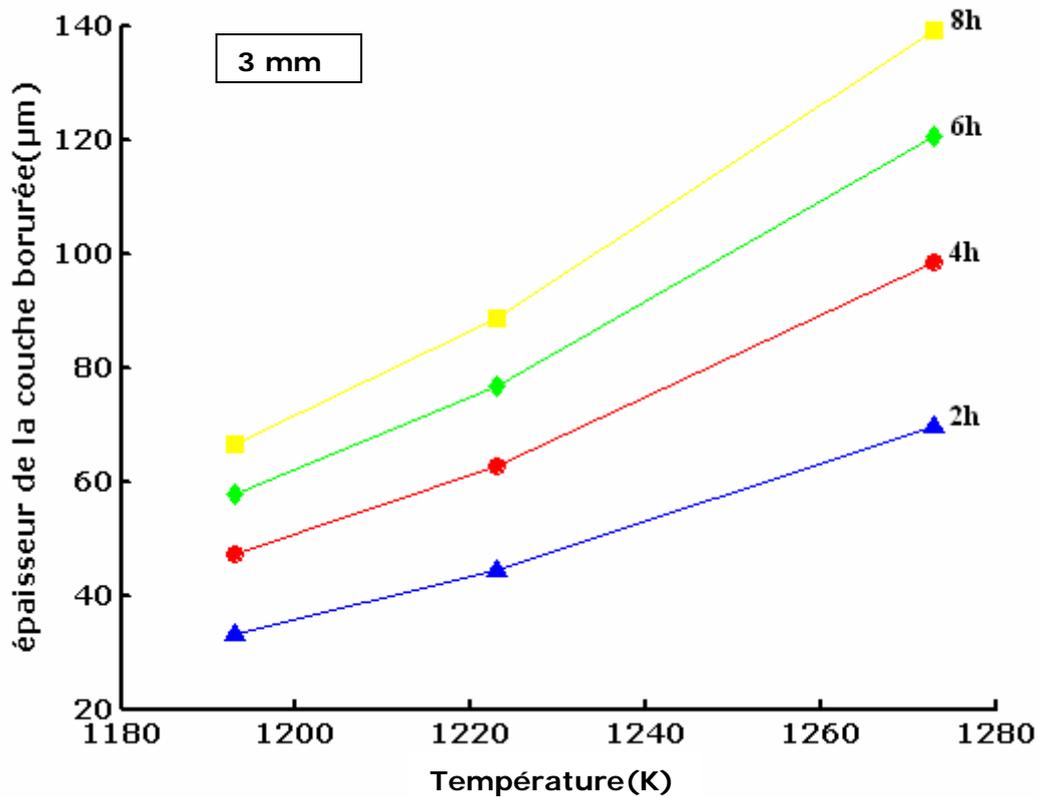


Fig.22 Influence de la température sur l'épaisseur des couches borurées.

III-2-3-Pâte de 4mm :

Température (K)	Epaisseur de la couche borurée à t=2h	Epaisseur de la couche borurée à t=4h	Epaisseur de la couche borurée à t=6h	Epaisseur de la couche borurée à t=8h
1193	49,89	70,56	86,41	99,78
1223	64,64	91,42	111,96	129,29
1273	98,36	139,10	170,72	196,72

Tableau 21 Valeurs de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la température à un temps donné.

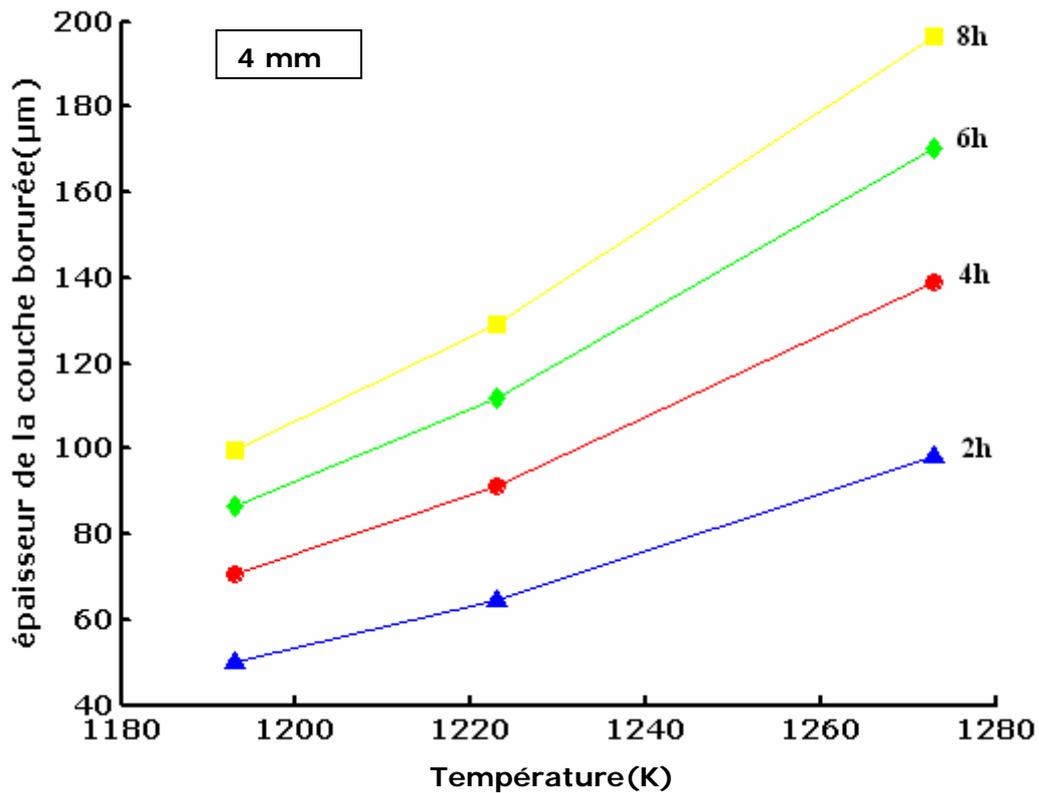


Fig.23 Influence de la température sur l'épaisseur des couches borurées.

III-2-4-Pâte de 5mm :

Température (K)	Epaisseur de la couche borurée à t=2h	Epaisseur de la couche borurée à t=4h	Epaisseur de la couche borurée à t=6h	Epaisseur de la couche borurée à t=8h
1193	61,34	86,749	106,24	122,68
1223	78,62	111,19	136,18	157,24
1273	116,23	164,38	201,33	232,47

Tableau 22 Valeurs de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la température à un temps donné.

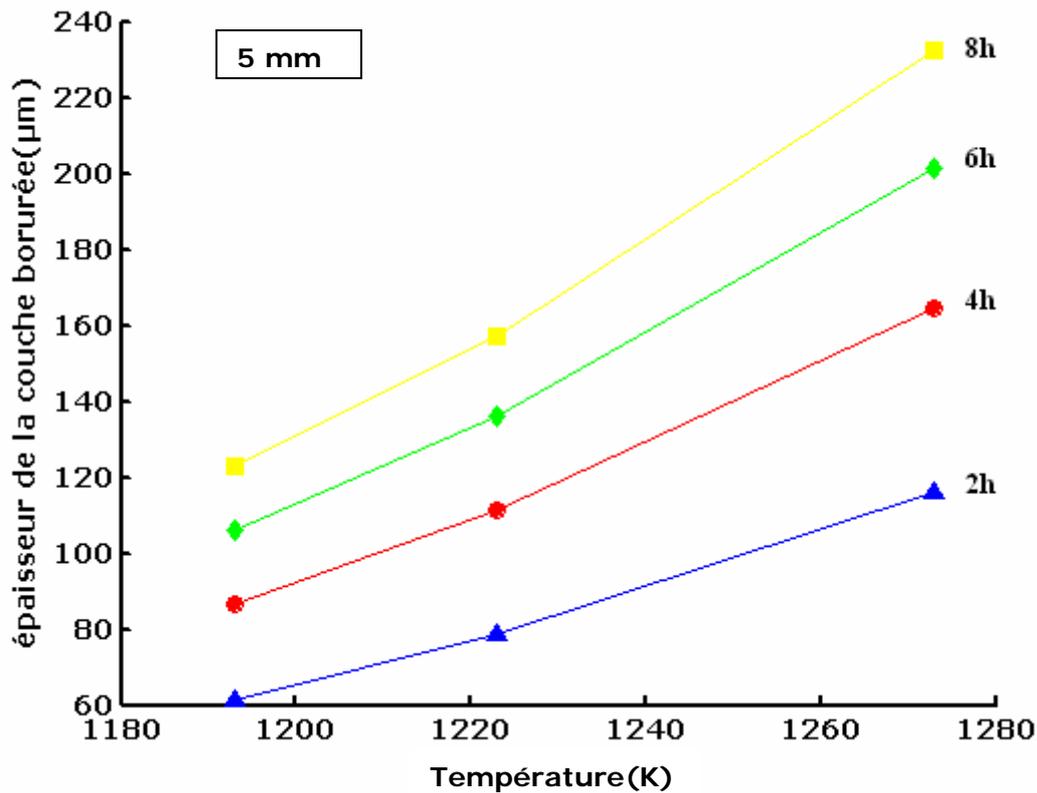


Fig.24 Influence de la température sur l'épaisseur des couches borurées.

D'après l'analyse des différentes figures, il est à constater que l'évolution de l'épaisseur de la couche borurée suit une tendance quasi-linéaire qui est liée au phénomène de diffusion qui s'active thermiquement, et à l'unique dépendance en température du coefficient de diffusion du bore dans la phase Fe_2B , ce résultat est valable pour toutes les épaisseurs des pâtes.

III-3-innfluence de l'épaisseur de la pâte :

Cette partie concerne l'influence de l'épaisseur de la pâte sur la cinétique de croissance des couches borurées en fonction du temps, et de la température de boruration, pour cela les résultats obtenus par l'application du modèle de diffusion ont été utilisés pour tracer les figures de 25 à 31.

III-3-1-Influence de l'épaisseur de la pâte en fonction du temps de boruration :

Les données contenues dans les tableaux de 23 à 25, ont servi à tracer les figures de 25 à 27.

Temps (h)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 2mm (μm)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 3mm (μm)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 4mm (μm)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 5mm (μm)
0	0	0	0	0
2	23,12	33,25	49,89	61,34
4	32,78	47,02	70,56	86,74
6	40,15	57,59	86,41	106,24
8	46,36	66,50	99,78	122,68

Tableau 23 Valeurs de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps pour différentes épaisseurs de pâtes à T=1193 K.

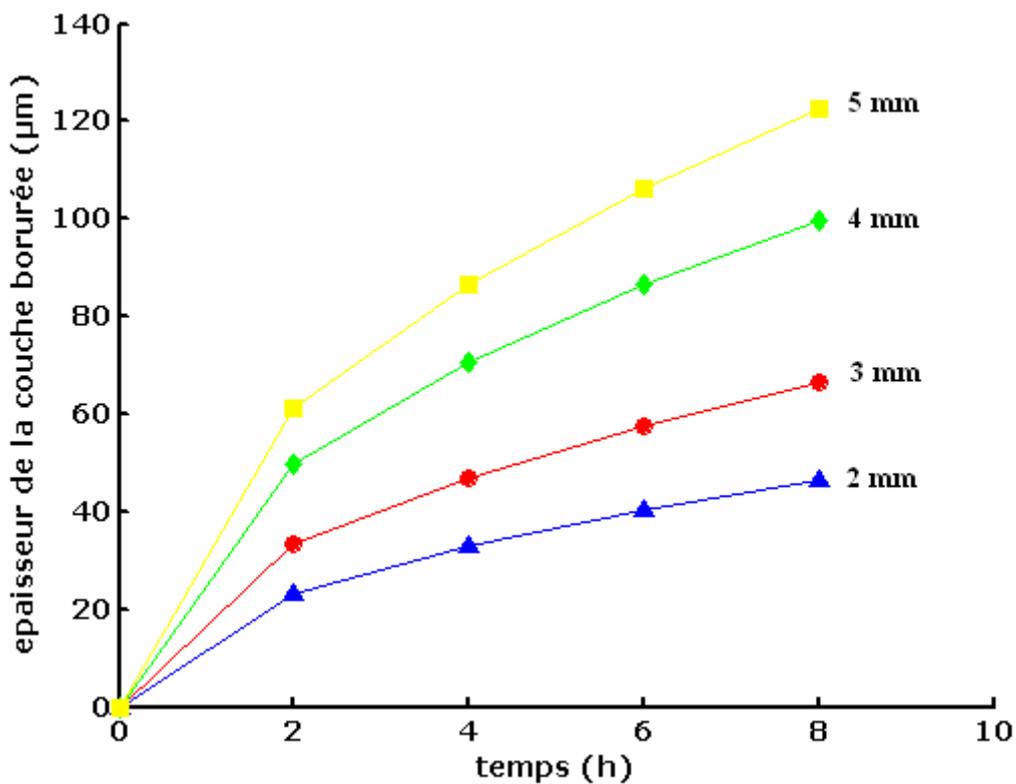


Fig.25 Influence de l'épaisseur de la pâte en fonction du temps de boruration à T=1193 K.

Temps (h)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 2mm (μm)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 3mm (μm)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 4mm (μm)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 5mm (μm)
0	0	0	0	0
2	31,81	44,35	64,64	78,62
4	44,99	62,72	91,42	111,19
6	55,10	76,82	111,96	136,18
8	63,62	88,71	129,29	157,24

Tableau 24 Valeurs de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps pour différentes épaisseurs de pâtes à T=1223 K.

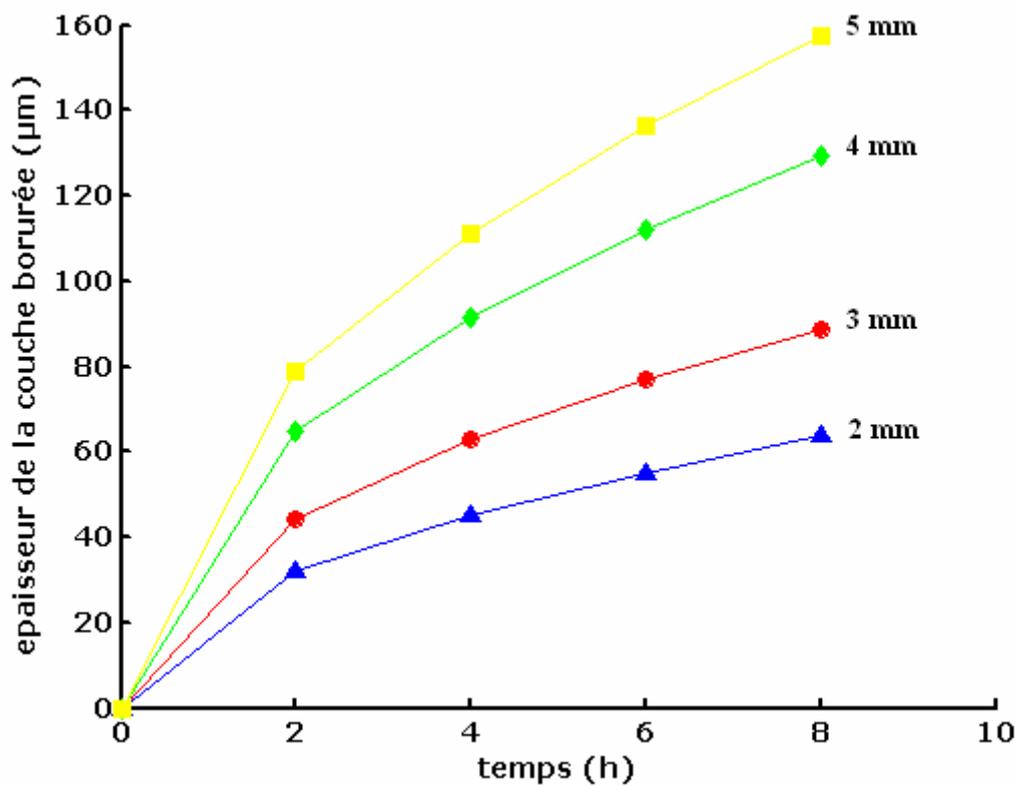


Fig.26 Influence de l'épaisseur de la pâte en fonction du temps de boruration à T=1223 K.

Temps (h)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 2mm (μm)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 3mm (μm)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 4mm (μm)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 5mm (μm)
0	0	0	0	0
2	52,14	69,55	98,36	116,23
4	73,75	98,37	139,10	164,38
6	90,32	120,48	170,36	201,33
8	104,29	139,11	196,72	232,47

Tableau 25 Valeurs de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps pour différentes épaisseurs de pâtes à $T=1273\text{ K}$.

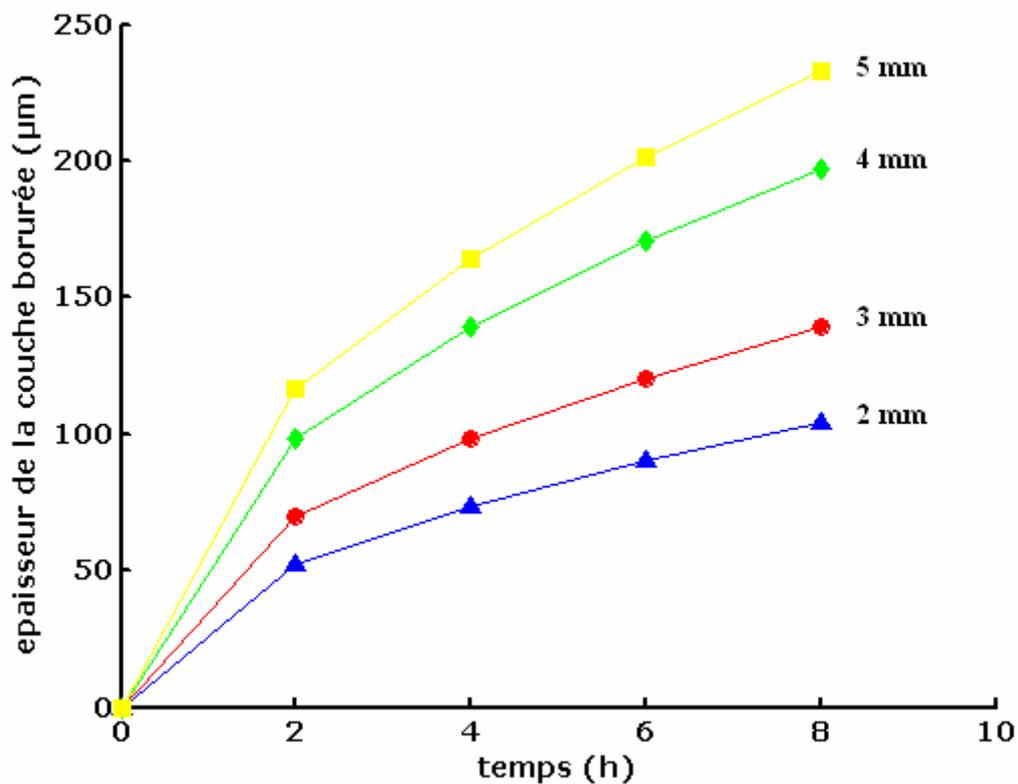


Fig.27 Influence de l'épaisseur de la pâte en fonction du temps de boruration à $T=1273\text{ K}$.

Les Figures de 25 à 27 montrent la variation de l'épaisseur de la couche borurée pour des temps croissants et pour différentes valeurs de l'épaisseur de la pâte. La cinétique de croissance des couches produites dépend de l'épaisseur de la pâte entourant l'échantillon à traiter. Une tendance parabolique est alors observée entre l'épaisseur de la couche borurée et la durée du traitement, ce qui montre que le phénomène de diffusion dépend de la quantité du bore se trouvant dans la pâte. Si elle est importante, la couche de borures croît davantage.

III-3-2-Influence de l'épaisseur de la pâte en fonction de la température :

Les données contenues dans les tableaux de 26 à 29 ont servi à tracer les figures de 27 à 30.

Température (K)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 2mm (µm)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 3mm (µm)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 4mm (µm)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 5mm (µm)
1193	23,38	33,25	49,89	61,34
1223	31,81	44,35	64,64	78,62
1273	52,14	69,55	98,36	116,23

Tableau 26 Valeurs de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la température pour différentes épaisseurs de pâtes et pour une durée de 2h.

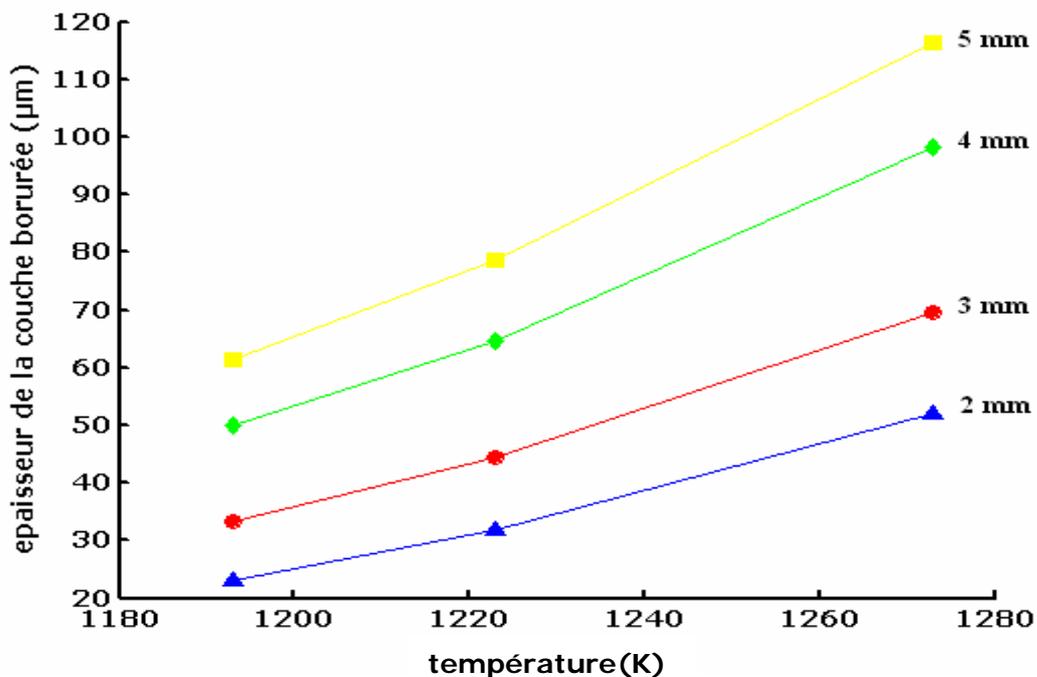


Fig.28 Influence de l'épaisseur de la pâte en fonction de la température pour une durée de 2h.

Température (K)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 2mm (μm)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 3mm (μm)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 4mm (μm)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 5mm (μm)
1193	32,78	47,02	70,56	86,74
1223	44,99	62,72	91,42	111,19
1273	73,75	98,37	139,10	164,38

Tableau 27 Valeurs de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la température pour différentes épaisseurs de pâtes et pour une durée de 4h.

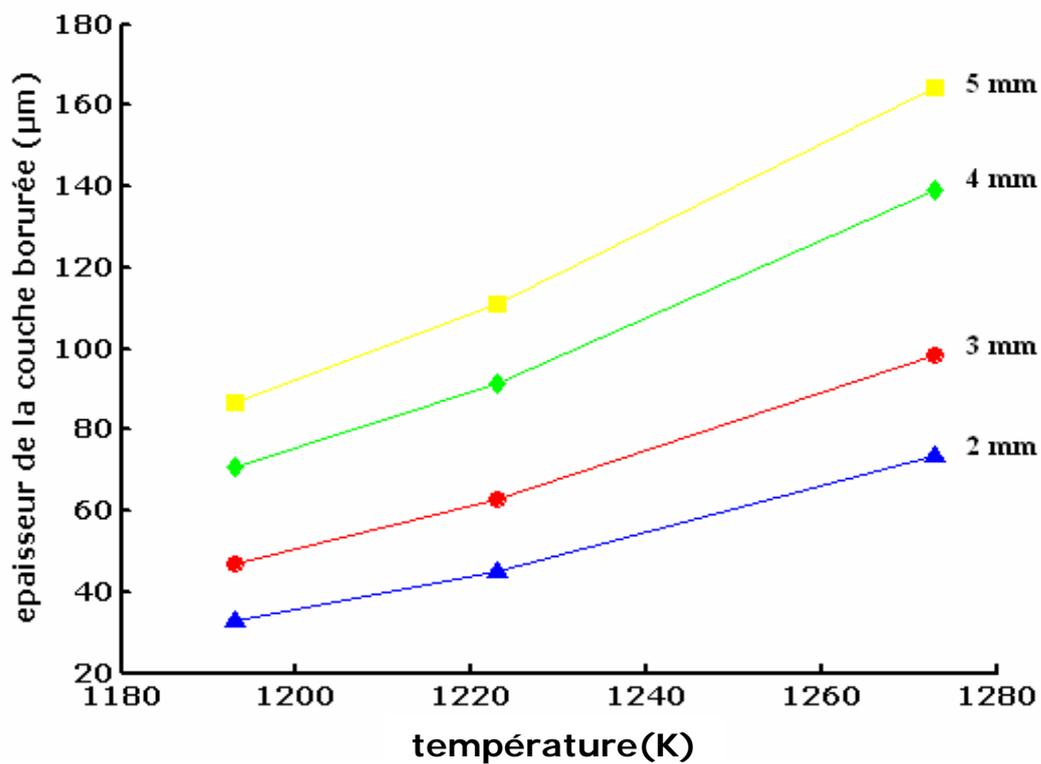


Fig.29 Influence de l'épaisseur de la pâte en fonction de la température pour une durée de 4h.

Température (K)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 2mm (μm)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 3mm (μm)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 4mm (μm)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 5mm (μm)
1193	40,15	57,59	86,41	106,24
1223	55,10	76,82	111,96	136,18
1273	90,32	120,48	170,36	201,33

Tableau 28 Valeurs de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la température pour différentes épaisseurs de pâtes et pour une durée de 6h.

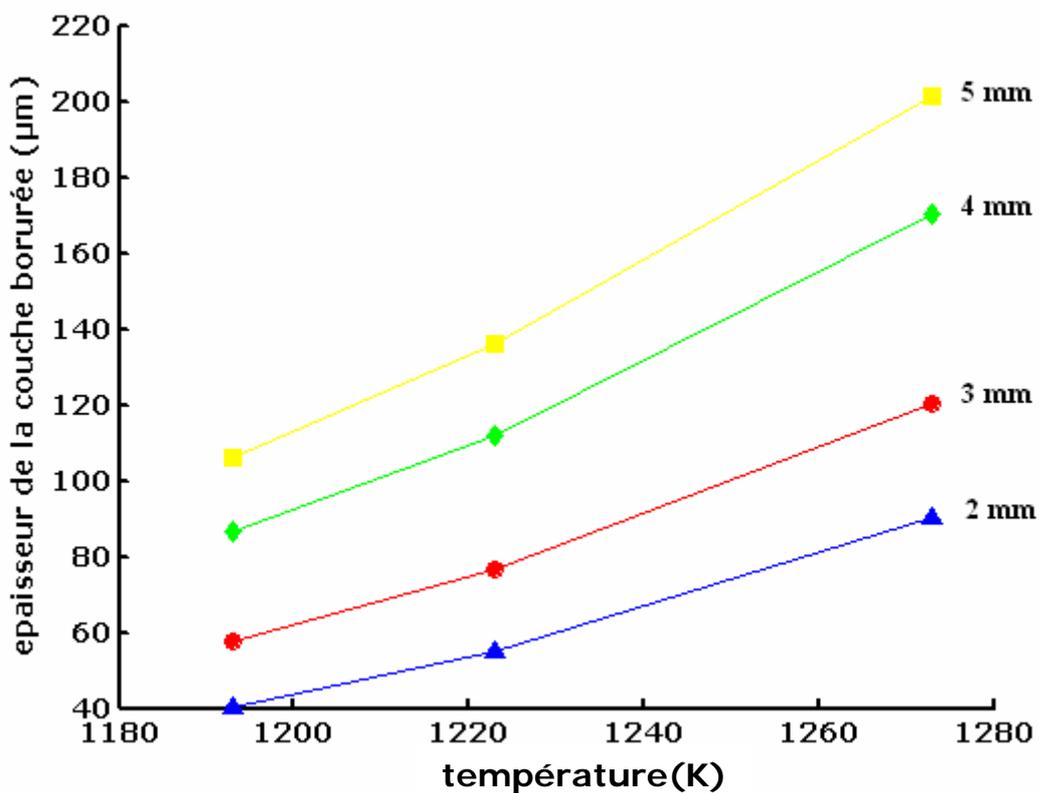


Fig.30 Influence de l'épaisseur de la pâte en fonction de la température pour une durée de 6h.

Température (K)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 2mm (μm)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 3mm (μm)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 4mm (μm)	Epaisseur de la couche borurée pour une pâte de 5mm (μm)
1193	46,36	66,50	99,78	122,68
1223	63,62	88,71	129,29	157,24
1273	104,29	139,11	196,72	232,47

Tableau 29 Valeurs de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la température pour différentes épaisseurs de pâtes et pour une durée de 8h.

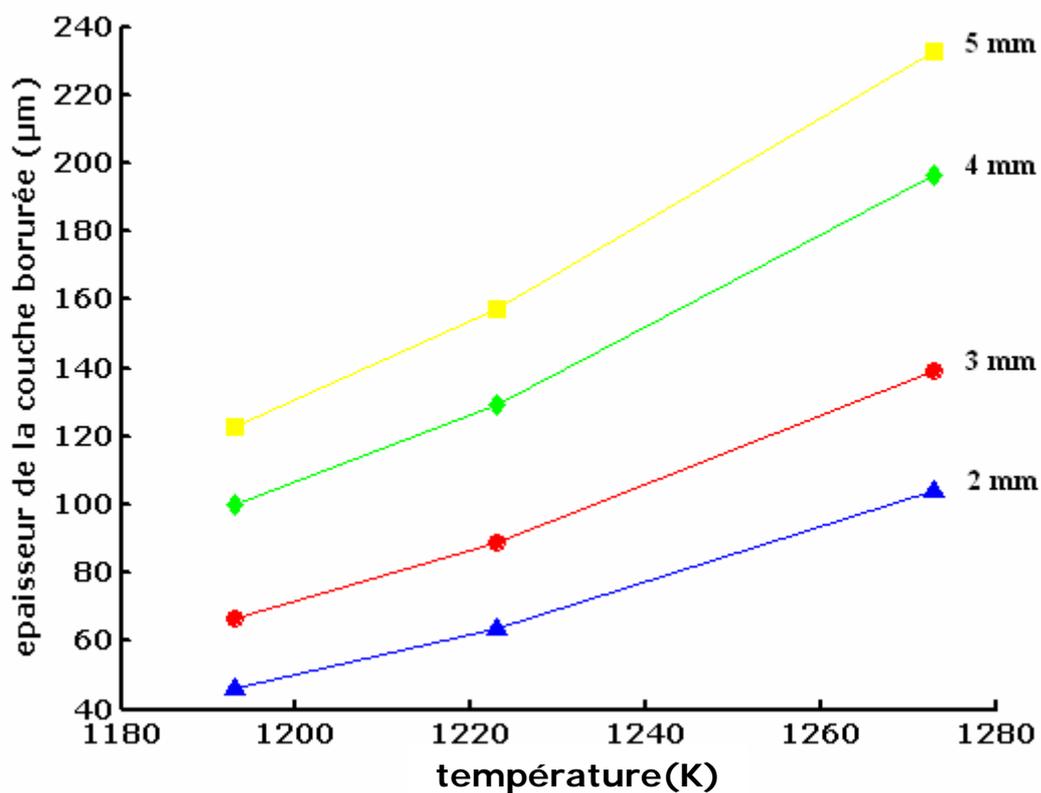


Fig.31 Influence de l'épaisseur de la pâte en fonction de la température pour une durée de 8h.

L'évolution de l'épaisseur de la couche borurée suit une fonction quasi-linéaire avec la température (voir Figures de 28 à 31). La température est un facteur activant la diffusion du bore si pourquoi une quantité suffisante du bore se trouvant dans la pâte peut diffuser facilement si on fait augmenter la température. Par conséquent, l'augmentation de l'épaisseur de la pâte est proportionnelle à l'augmentation de l'épaisseur borurée.

Conclusion

Conclusion :

Cette étude a permis une approche phénoménologique de la diffusion du bore à l'état solide sur la surface de l'acier XC48 contribuant ainsi à la compréhension et la maîtrise du procédé de boruration par les pâtes.

Nous avons commencé par une acquisition d'information théorique et pratiques, sur le procédé étudié. Une série de simulation sur la cinétique de croissance des couches borurées a été effectuée par l'emploi d'un modèle de diffusion basé sur les deux lois de Fick.

Au terme de ce travail, nous avons dégagé les conclusions suivantes:

- Le modèle de diffusion proposé décrit bien le processus de diffusion du bore dans le substrat de l'acier XC48.
- Une bonne corrélation a été observée entre les résultats de la simulation et les données expérimentales.
- Le coefficient de diffusion du bore dans chaque borure de fer dépend étroitement de l'épaisseur de la pâte, en plus de la température.
- L'augmentation proportionnelle de l'épaisseur de la pâte donne lieu à l'augmentation de l'épaisseur de la couche borurée.

Pour une perspective d'études, il serait intéressant d'appliquer ce même modèle à d'autres nuances d'aciers, pour pouvoir étudier l'effet de la composition chimique et de l'épaisseur de la pâte de bore sur la cinétique de croissance des couches borurées, et d'optimiser en dernier lieu leurs propriétés finales.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **U.Sen , S.Sen , C Bindal**, An approach to kinetic study of borided steels , surface and coatings technology, 2004.
- [2] **S.Sahin, C. Meric**, Investigation of the effect of boronizing on cast iron . materials research bulletin 37, pp971 – 979, 2002.
- [3] **S . Arroum**, Cinétique de croissance des couches borurées par le procédé des pâtes, PFE, ENP, 2004.
- [4] **A . Oulhadj**, High temperature embrittlement of steels , PHD thesis , Monash university, Melbourne Australia, 1986.
- [5] **O. Allaoui**, Boruration sans électrolyse des aciers dans des sels fondus et caractérisation des couches obtenues, thèse de magistère, ENP 1997.
- [6] **V.Jain, S.Jang**, Surface coating technology, 2002.
- [7] **A.K.Sinaha**, Boriding (Boronizing) . International Journal Of Heat Treatment, 2006.
- [8] **P.Casadeus, C.Frantz, M.Gantois**, Boriding with a thermally instable gas diborane, Metallurgical Transactions A, vol.10A, pp.1739-1743, 1979.
- [9] **U.Sen , S.Sen , C Bindal** , 11th international metallurgy and materials congress proceedings, E – Book, 2002.
- [10] **A.Zhigach , F.Antonov , M.Pchelkina , G.I.Yukin , A.Dobrodeev , Mataeev** , Surface impregnation of steel with boron from the gas phase , Metal science and heat treatment of metals, Vol.1 , pp51 – 56, 1959.
- [11] **Knust, Schaaber**, Observations on surface of steel, Hartereiteknische mitteilungen, Vol.22 , p2195 – 2199, 1967.
- [12] **A.G.V Matuska** , Boronizing Hayden and Son Inc., Philadelphia, ISBN 85501640x,1980.
- [13] **M.Gutman , R.G Gol'teva , V.Gkaufman** , Electric furnace for electrolytic boriding with heating by the electrode method , Metal science and heat treatment, Vol.21, pp61 – 63, 1979.
- [14] **L.S.Lyakhovich, L.G.Voroshnin, G.G.Panich**, Boriding of steels in fused media, Metal Science and Heat Treatment, vol.11, pp.415-418, 1969.
- [15] **W.Fichtl , N.Trausner** , Boronizing with Ekabor documentation, E.S.K, 1988.

-
- [16] **J . G Buijunters, P.Schankar, P.Gopalkrishnan, W.J.P Van Enkevort, J.J Shermer, S.S Shermer, S.S Ramakrishnan, J.Jter Meulen** , Thin solid films, Vol.246 , pp85 – 93,2003.
- [17] **A.K Sinha** , Boriding surface hardening of steel , Metals handbook, Vol.5 , 10th edition , surface cleaning , Finching and coating , pp437 – 447, 1990.
- [18] **P.A Dearnley, T.Bell**, Engineering the surface with boron based materials , surface engineering, Vol.1, pp303 – 317, 1985.
- [19] **Eschnauer**, Hard Material powders and hard alloy powder for plasma surface coating thin solid films, Vol.33, pp1 – 17, 1980.
- [20] **K.Genel**, Boriding Kinetics of H13 steel , vacuum technology, 2005.
- [21] **O.Ozdemir, M.Usra, C.Bindal, A.Hikmet Ucisik**, Hard iron boride (Fe₂B) on pure iron , Vacuum Technology, 2006.
- [22] **I.S Dukarevich, M.V Mozharov**, A radioactive isotope study of carbone redistribution in the boride layer , protective coating on metals, Vol.4, pp.31 – 34, 1972.
- [23] **C.Badini, D.Mazza**, Preferred orientation of boride cristals in borided layers, journal of Materials Science, vol.23, pp.3061-3066, 1988.
- [24] **M.Carbucicchio, G.Palombarini, M.Rateo, G.Sambogna**, High temperature solide state reactivity between iron boride and chromium boride, pp.143 – 148, 1998.
- [25] **M.Carbucicchio, G.Palombarini**, Iron boron reaction products depending on the base alloy composition , journal of material science letters, Vol.13 , pp.1046 – 1048, 1984.
- [26] **M.Carbucicchio, G.Sambogna**, Influence of chromium on boride coatings produced on iron alloys, metallurgical and protective coatings, pp.299 – 305, 1985.
- [27] **Degussa**, Boriding with dur ferrit products , documentation Degussa, 1982.
- [28] **D.S Tsipas, H.Noguera, J.Rus**, Corrosion behaviour of boronized low carbon steel , Materials Chemistry And Physics, Vol.18, pp.295 – 303, 1987.
- [29] **V.P Smirnov, A.G Bepalov B.N Zolotukin, L.V Pavlinov**, Redistribution of components during boron impregnation , Protective Coating on metals, Vol.4 , pp.34 –36, 1972.
- [30] **K.H Habig, R.Chatterjee-Fischer**, Wear behaviour of boride layers on alloyed steels, Tribology international, pp.209 – 215, 2004.
- [31] **R.Prummer, W.Pfeiffer**, Residual stress in borided layers, Journal of the Less-Common metals, Vol.117, pp.411 – 414, 1986.
- [32] **I.Campos, O.Bautista, G.Ramirez, M.Islas, J.De la perra, L.Zuñiga**, Appl. Surf. Sci. Vol.243, pp. 429, 2005.

Annexe

Annexe

Ces programmes ont été utilisés par le logiciel Matlab pour la simulation de la cinétique de croissance des couches borurées par le procédé des pâtes

Programme 1 :

('Ce programme est utilisé pour déterminer la constante de diffusion k')

```
t=input('introduisez les valeurs de t');  
d=input('introduisez les valeurs des epaisseurs');
```

('La croissance des couches borurées obéit a une loi non linéaire')

```
d=k*t**0,5;
```

```
k=d/t**0,5;
```

```
k'=k
```

```
plot(t,d)
```

```
xlabel('temps (h)');
```

```
ylabel('épaisseur de la couche borurée (µm)');
```

Programme 2 :

```
t=input('introduisez les valeurs du temps');
```

```
d1=input('introduisez les valeurs de l'épaisseur de la couche borurée ');
```

```
d2=input('introduisez les valeurs de l'épaisseur de la couche borurée ');
```

```
T1=input('introduisez la valeur de la température du traitement');
```

```
plot(t,d1,'+')
```

```
hold on;
```

```
plot(t,d1);
```

```
plot(t,d2,'r');
```

```
plot(t,d2,'+')
```

```
xlabel('temps(h)')
```

```
ylabel('épaisseur de la couche borurée(µm)')
```

```
gtext('Mod')
```

```
gtext('Exp')
```

Programme 3 :

```
T=input('introduisez les valeurs de la température');
```

```
d1=input('introduisez les valeurs des epaisseurs pour une durée 2h');
```

```
d2=input('introduisez les valeurs des epaisseurs pour une durée 4h');
```

```
d3=input('introduisez les valeurs des epaisseurs pour une durée 6h');
```

```
d4=input('introduisez les valeurs des epaisseurs pour une durée 8h');
```

```
plot(T,d1,'^')
```

```
hold on;
```

```
plot(T,d1);
```

```
gtext('2h')
```

```
plot(T,d2,'o')
```

```
plot(T,d2,'r');
```

```
gtext('4h')
```

```
plot(T,d3,'d')
```

```

plot(T,d3,'g');
gtext('6h')
plot(T,d4,'s')
plot(T,d4,'y');
gtext('8h')
xlabel('température(K)')
ylabel('épaisseur de la couche borurée(μm)')

```

Programme 4 :

```

t=input('introduiser les valeurs du temps');
d1=input('introduiser les valeurs de l'épaisseur de la couche borurée pour une pate de 2 mm');
d2=input('introduiser les valeurs de l'épaisseur de la couche borurée pour une pate de 3 mm');
d3=input('introduiser les valeurs de l'épaisseur de la couche borurée pour une pate de 4 mm');
d4=input('introduiser les valeurs de l'épaisseur de la couche borurée pour une pate de 5 mm');

```

```

plot(t,d1,'^')
hold on;
plot(t,d1);
gtext('2 mm')
plot(t,d2,'o')
plot(t,d2,'r');
gxlabel('temps (h)');
ylabel('epaisseur de la couche borurée (μm)');text('3 mm')
plot(t,d3,'d')
plot(t,d3,'g');
gtext('4 mm')
plot(t,d4,'s')
plot(t,d4,'y');
gtext('5 mm')

```

Programme 5 :

```

T=input('introduiser les valeurs de la température');
d1=input('introduiser les valeurs de l'épaisseur de la couche borurée pour une pate de 2 mm');
d2=input('introduiser les valeurs de l'épaisseur de la couche borurée pour une pate de 3 mm');
d3=input('introduiser les valeurs de l'épaisseur de la couche borurée pour une pate de 4 mm');
d4=input('introduiser les valeurs de l'épaisseur de la couche borurée pour une pate de 5 mm');

```

```

plot(T,d1,'^')
hold on;
plot(T,d1);
gtext('2 mm')

```

```

plot(T,d2,'o')
plot(T,d2,'r');
gtext('3 mm')

```

```

plot(T,d3,'d')
plot(T,d3,'g');
gtext('4 mm')

```