

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : METTALURGIE



Mémoire de Magister

Etudié par : Mr. N. OUBABAS

Ingénieur d'Etat en Métallurgie

E.N.P

Thème :

**ETUDE COMPARATIVE ENTRE LE
TRAITEMENT DE NITRURATION ET DE
BOROCARBONITRURATION.**

Proposé par :
Mr M.E. DJEGHLAL

Dirigé par :
Mr M.E. DJEGHLAL-MC

Mr M. CHITROUB-MC

Mai 2008

10, Avenue Hassen Badi El Harrach Alger. Tel : (021) 52.14.94 Fax: (021) 52.29.73

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
Première partie – Bibliographie	
I. Généralités sur les traitements thermochimiques	2
II. Carbonitruration	3
II.1. Principe	3
1. Principaux domaines d'utilisation	3
2. Formation de la couche carbonitrurée	4
III boruration	
1. Définition et but	4
2. Formation de la couche borurée	5
2.1. Boruration en milieu solide (avec pate)	5
2.2 Boruration en milieu gazeux	5
2.3 Boruration dans des poudres	5
A. Bore amorphe et ferrobore	5
B. Carbures de bore	6
2.4 Boruration en milieu liquide	6
3. Boruration à composants multiples	6
4. Caractéristiques de la couche boruree	6
5. Application	7
IV. Nitruration	
1.Principe	8
2.Différents types de traitement de nitruration	8
3.Nitruration gazeuse	9
3.1 Paramètres fondamentaux de la nitruration gazeuse	9
3.2 A. L'influence de la température T_N	10
B. L'influence du taux de dissociation τ_N	10
C. L'influence du temps t_N	10
3.2 Potentiel nitrurant et taux de dissociation	11
3.3 Diagrammes d'équilibre de phases	13
3.3.1 Diagramme d'équilibre binaire Fe-N	13
3.3.2 Diagramme d'équilibre ternaire Fe-N-C	14
3.4. Rôles des éléments d'alliages	14
3.5. Phénomène de diffusion à l'état solide	17
3.5.1 Lois de Fick	17
3.5.2 Diffusion dans les aciers	18
3.5.3 Mécanisme de la diffusion de l'azote	18
3.6. La couche nitruree	19
3.6.1 Formation de la couche nitruree	19
3.6.2 Propriétés de la couche nitruree.	20
V. Boronitruration	20

Deuxième partie – **Etude Expérimentale**

I. Présentation du matériaux et déroulement des traitements	21
1. Présentation des matériaux	21
2. Déroulement des traitements	21
Traitement de nitruration	22
Traitement de borocarbonitruration	22
II. Caractérisation	
1. Analyse microstructurale	25
Microscopie optique	25
Analyse aux rayons X	27
Principe de diffraction des rayons X	27
Analyse quantitative des phases	28
2. Analyse micromécanique	30
Mesure de microdureté	30

Troisième partie – **Résultats et Interprétations**

I. La nitruration de l'acier 30CrMo12	32
1. Observations métallographiques	32
2. Microanalyse	33
3. Phases présentes	34
4. L'allure du profil de microdureté	35
II. Borocarbonitruration de l'acier 30CrMo12	
1. Observations métallographiques	37
2. Microanalyse	38
3. Phases présentes	39
4. L'allure du profil de microdureté	40
III. Borocarbonitruration de l'acier 32 CrMoV13	
1. Observations métallographiques	41
2. Microanalyse	42
3. Phases présentes	43
4. L'allure du profil de microdureté	44
IV. Tableau Comparatif Entre les Trois Traitements	45
V. Conclusion	46

Quatrième partie – **Présentation du modèle de diffusion**

1. Introduction	47
2. Modèle de diffusion	47
3. Conditions d'application du modèle	49
3.1. Données thermodynamiques	49
3.2. Les coefficients de diffusion du bore	49
4. Conditions initiales et limites	50
4.1. Conditions initiales	51
4.2. Conditions aux limites pour la phase FeB	51
4.3. Conditions aux limites pour la phase Fe ₂ B	51

4.4. Conditions aux limites pour le substrat	52
5. Méthode de calcul utilisée	53

Cinquième partie – Résultats de la simulation

1. Evolution de l'épaisseur des couches borurées en fonction du temps	54
1.1. Pour le fer ARMCO	55
1.2. Pour Fe-0.5%Cr	58
1.3. Pour Fe-4%Cr	60
2. Constante de diffusion en fonction de l'inverse de température	62
Pour le Fer Armco	62
Pour Fe-0.5%Cr	64
Pour Fe-4%Cr	65
3. Le rapport ($\frac{C_i}{C_s}$) en fonction de la concentration	67
4. Le rapport ($\frac{C_i}{C_s}$) en fonction de la température	69

Conclusion générale	71
----------------------------------	----

ملخص :

إن عملية الكيمياء الحرارية تؤدي إلى الزيادة في عمر القطع في شروط العمل القاسية. في معظم الحالات استعمال مثل هذه العمليات تتطلب وسائل تقنية و مالية معتبرة، ولهذا استعمال عملية الكيمياء الحرارية بواسطة فرن تقليدي تستحق الاهتمام.

هذا العمل موجه لتحسين لتمييز الأسطح للخلائط 32CrMoV13 و 30CrMo12 باستعمال عمليتين النتردة الغازية و عملية B-Cr-N بواسطة المساحيق و هذى بدرجة حرارة الإعادة. هذا العمل يهدف إلى دراسة آليات انتشار البور على سطح الخلائط التالية Fe-Cr و الحديد الارمكو باستعمال طريقة المساحيق. النموذج المطبق لنمو الطبقات المبرندة الثنائية (FeB et Fe₂B) قومت بالنتائج التجريبية المحصلة عليها من المراجع.

مفاتيح الكلمات : النتردة، عملية B-Cr-N، نموذج الانتشار، البرنده، طبقة الإنتشار.

Résumé :

Les traitements thermo-chimiques jouent un rôle très important dans l'amélioration de la durée de vie des pièces dans des conditions dures.

Dans la plupart des cas, l'utilisation de ces traitements nécessitent des moyens techniques et financiers importants. A cet effet, l'utilisation des traitements thermo-chimiques dans des fours traditionnels mérite d'être prise en considération.

Notre étude a été orientée vers l'amélioration des caractérisations de surface pour deux nuances le 32CrMoV13 et le 30CrMo12, en utilisant deux traitements la nitruration gazeuse et la borocaronitruration à l'aide de pâte agissant à la température de revenu.

Un travail de simulation pour étudier le mécanisme de diffusion du bore sur la surface des alliages Fe-Cr et celle du fer ARMCO en utilisant le procédé de boruration par les poudres. Le modèle de diffusion appliqué pour la croissance des couches borurées (FeB et Fe₂B) a été validé par des résultats expérimentaux tirés de la littérature.

Mots clés : nitruration, borocaronitruration, modèle de diffusion, boruration, couche de diffusion.

Abstract :

The thermal and chemical treatments have a very important role in the improvement of tools production life duration which works in hard conditions.

In the most cases, the use of these treatments requires important and technical means. To that effect, the use of tools steel thermo-chemical treatments combined with their heating at temperature of thermal treatments in traditional kilns is worthy to be taken into consideration.

Our study was oriented towards the improvement of two nuances the 32CrMoV13 and 30CrMo12. we are using two treatments gas nitriding and B-Cr-N treatment with pastes which act at the temperature of quenching.

A work for simulation to study the mechanism of the boron diffusion on the surface for alloys Fe-Cr and onto the Fe ARMCO substrate by use of the powder-pack boriding. The applied diffusion model for the growth kinetics of the boride layers (FeB and Fe₂B) was validated by experimental data taken from the literature.

Key words: nitriding, B-Cr-N treatment, diffusion model, boriding, diffusion layer.

INTRODUCTION

Dans la compétitivité industrielle d'aujourd'hui, c'est un atout considérable que de pouvoir réaliser des produits qui ne s'usent pas, résistant à la corrosion, conservant dans le temps leurs propriétés électriques, optiques ou thermiques... Grâce aux réponses toujours plus précises qu'ils apportent à des situations industrielles toujours plus diversifiées et exigeantes, les traitements de surface sont devenus incontournables.

Les traitements et revêtements de surface des matériaux ont un rôle fondamental dans la maintenance préventive et curative des pièces mécaniques ou non.

Leur aspect économique, tant au niveau des pertes directes qu'indirectes, sans oublier le gaspillage en travail et en moyens financiers, est considérable dans la mesure où les deux principales fonctions auxquelles ils répondent : la prévention de la corrosion et celle de l'usure, correspondent dans le monde à un coût annuel à plus de 100 milliards de dollar, dont 70 milliards pour la seule corrosion, c'est à dire 3 % du revenu mondial brut.

Notre étude va porter sur la comparaison entre deux traitements thermo-chimiques, la nitruration et la borocarbonituration. Nous en déduirons les avantages et les inconvénients de chaque traitement.

Un travail de modélisation pour le cas d'un traitement de la boruration viendra compléter l'étude, en montrant le profil de diffusion.

Dans la partie rédaction, nous parlerons des différents traitements thermo-chimiques (carbonituration, boruration, nitruration)

Nous parlerons ensuite des différents types de traitement de nitruration, paramètres fondamentaux de la nitruration gazeuse et l'influence des différents éléments d'addition. Par suite logique, on termine par l'explication du phénomène de diffusion et les paramètres qui régissent ce phénomène.

Dans la deuxième partie, nous traiterons les méthodes et techniques expérimentales, concernant les méthodes de mise en évidence ainsi que la mesure de la couche de diffusion.

Nous détaillerons le mode opératoire de l'étude, en décrivant matériaux, paramètres et conditions de travail (micrographie, Microdureté, Diffraction des Rayons X).

Cette seconde partie sera suivie de la présentation des différents résultats obtenus ainsi que leurs interprétations et discussions.

Une conclusion finale récapitulera l'ensemble du travail.

I. Généralités sur les traitements thermochimiques:

La majorité des pièces mécaniques doivent présenter, indépendamment de leurs caractéristiques mécaniques propres, limite d'élasticité, résistance à la traction, des caractéristiques particulières en surface (résistance élevée à l'usure, condition améliorées de frottement, meilleure tenue à la fatigue...).

Les traitements de surfaces permettent de conditionner le plus économiquement possible une pièce mécanique aux sollicitations de service.

Les traitements de surface sont nombreux : les uns s'effectuent sans apport d'éléments chimiques nouveaux, les autres enrichissent le métal de base par apport d'éléments nouveaux cas de tous les traitements thermochimiques.

On donne le nom de traitement thermochimique à la saturation superficielle de l'acier en tel ou tel élément (carbone, azote, aluminium, chrome, etc.) par sa diffusion à l'état atomique à partir d'un milieu extérieur porté à une température élevée.

Un traitement thermochimique consiste à chauffer une pièce jusqu'à la température donnée dans un milieu solide, liquide, gazeux, qui dégage facilement l'élément de diffusion à l'état atomique, à maintenir cette température, puis à la refroidir.

Des atomes étrangers, formant des solutions solides le plus souvent interstitielles, distordent les réseaux cristallins et augmentent la dureté superficielle en créant des contraintes résiduelles de compression, ce qui améliore la résistance à la corrosion et à l'oxydation.

A la différence d'un traitement thermique, un traitement thermochimique change non seulement la structure de l'acier, mais aussi la composition chimique des couches superficielles, ce qui permet de modifier dans de plus larges limites ses propriétés.

Il existe différents traitements thermochimiques (de diffusion) selon les éléments apportés à la surface du substrat (carbone et azote en particulier). Dans tous les cas, les mécanismes mis en jeu se décomposent en quatre étapes simultanées [1]:

- Transport de la molécule **AX** vers l'interface interne de la pièce.
- Dissociation de la molécule **AX** et libération de l'élément **A** qui s'absorbe sur l'interface externe.
- Diffusion des atomes **A** dans le substrat (seul les éléments sous forme atomique peuvent diffuser, d'où la nécessité d'une dissociation préalable).
- Eventuellement, diffusion vers l'extérieur d'un élément **B** du substrat pour former une couche de conversion avec l'élément **A** adsorbé.

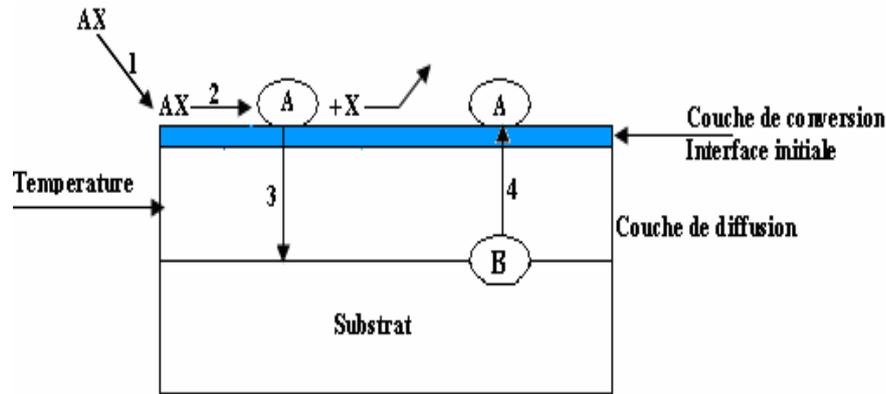


Figure I.1. Principales étapes d'un traitement thermochimique de diffusion.

II. Carbonituration :

1- Principe :

La carbonituration est un traitement d'enrichissement superficiel en carbone avec adition d'azote. La diffusion est toujours suivie de traitements thermiques. On distingue deux types suivant la température du traitement [1] :

- La carbonituration effectuée en phase austénitique, à des températures comprises entre 750 et 880°C. Le durcissement de la couche est obtenu par trempe. C'est le traitement le plus employé.
- La carbonituration à des températures comprises entre 600 et 710°C. ce procédé est moins utilisé que le précédent.

Bien que diffusant peu à ces températures, l'azote a trois effets essentiels :

- Il accélère la diffusion du carbone.
- Il augmente la stabilité de l'austénite (élément gammagène), abaisse le point de transformation, et abaisse donc la vitesse critique de trempe : ce qui diminue fortement l'amplitude de déformations.
- Il décale les courbes TTT vers la droite et permet la trempe bainitique étagée du cœur pour les aciers alliés. Puis trempe de la couche superficielle en fin de refroidissement (après le maintien isotherme bainitique).

2- Principaux domaines d'utilisation :

Ce traitement est recommandé pour les pièces soumises aux sollicitations suivantes [2] :

- améliore la résistance à la fatigue par flexion - torsion.
- la fatigue superficielle sous charge modérée et à l'usure abrasive.
- La profondeur, fonction de l'usure admissible, doit être au moins deux fois celle du cisaillement maximal. Ce traitement n'est pas spécifique de l'usure adhésive.

3- Formation de la couche carbonitrurée :

La carbonituration peut s'effectuer en milieu liquide ou en milieu gazeux. L'enrichissement en carbone et azote des couches superficielles est le résultat d'une suite de réactions chimiques [2].

- En milieu liquide, les réactions sont les suivantes :
 - $2 \text{NaCN} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NaNCO}$: oxydation du cyanure de sodium par l'oxygène de l'air.
 - $4 \text{NaNCO} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{NaCN} + \text{CO} + 2(\text{N})$: décomposition du cyanate formé.
 - $2 \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$: réaction de l'oxygène de carbone.
 - $4 \text{NaCN} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3(\text{C}) + 4(\text{N})$: réaction globale de carbonituration.
- En atmosphère gazeuse, généralement en présence d'ammoniac, la réaction de la décomposition de ce gaz (NH_3 en N et H_2) s'ajoute à celles de cémentation.

Le phénomène de diffusion est le même qu'en cémentation si ce n'est que le coefficient de diffusion du carbone en présence d'azote est au moins le double.

Lorsque la température augmente, la cémentation devient prépondérante et c'est la nitruration qui prédomine lorsque la température diminue.

Au dessous du point de transformation Ac_1 , la ferrite saturée en carbone ne peut laisser diffuser le carbone présent dans l'atmosphère carbonitrurante. Par contre, l'azote, du fait de sa grande solubilité dans la ferrite, diffuse facilement.

Lorsque la saturation est atteinte, la phase austénitique se forme si, toutefois, la température n'est pas inférieure à 591°C correspondant à la température de l'eutectique FeN.

La température en azote nécessaire à la naissance de la phase austénitique est d'autant plus faible la teneur en carbone est élevée.

III. Boruration :

1. Définition et but :

La boruration est un traitement de durcissement superficiel. Elle peut être appliquée aux métaux ferreux et non ferreux [3]. Le procédé consiste à élever la température des pièces à borurer entre 700 et 1000°C , et les maintenir entre 1 et 12 heures en contact avec du bore. Le bore diffusé sur 20 à 400 microns se combine pour donner du borure de fer

2. Formation de la couche borurée :

De mise en œuvre semblable à la cémentation en caisse ou à la chromisation, la boruration peut être pratiquée selon divers procédés :

2.1. Boruration en milieu solide (avec pâtes) :

Cette méthode est utilisée pour une boruration partielle et dans le cas des grosses pièces. Très pratique (facile), les pâtes sont étalées sur les pièces par un pinceau ou une spatule, en suite elle est mise dans un four conventionnel ou chauffées par induction.

Pour les parties de la pièce qui ne doivent pas être borures, elles sont protégées par un dépôt électrolytique de cuivre ou d'autres produits qui empêchent la diffusion du bore et la corrosion à haute température, et permet un durcissement localisé.

Les pâtes se composent d'une substance solide riche en bore (amorphe, ferrobore, carbures de bore), d'un activateur (cryolite ou fluoborates), et d'un diluant inerte (alumine ou carbures de silicium), le tout additionné d'un liant liquide de nature organique (méthyle cellulose ou nitrocellulose dissoute dans l'acétate du butyle).

Cette méthode permet d'obtenir une qualité de la couche borurée satisfaisante, par contre l'état de surface reste à désirer, du fait du collage de la pâte sur la pièce.

Cet inconvénient peut être éliminé en travaillant à des températures plus basses, mais les avantages du chauffage par induction seront perdus car il faut augmenter le temps de chauffage.

2.2. Boruration en milieu gazeux :

Les gaz apportant le bore sont des halogénures de bore (diborane et le triméthyl). Ils provoquent des corrosions, ce qui diminue la compacité des couches. Le diborane est un produit très toxique et explosif.

Le bore triméthyl engendre une cémentation en même temps qu'une boruration ce qui diminue les caractéristiques mécaniques de la couche borurée obtenue. Ces inconvénients ont conduit à la non utilisation de cette méthode dans le milieu industriel, malgré quelques avantages apportés par elle, tels que : l'inexistence des bains de sels généralement polluants et de l'absence de nettoyage de la pièce après traitement.

2.3. Boruration dans des poudres :

Les pièces sont placées dans des caisses remplies de poudre et introduites dans des fours à moufle.

A. Bore amorphe et ferrobore :

Une addition du bore ou de ferrobore aux chlorures d'ammonium avec ou sans diluant, le bore amorphe doit être utilisé sous atmosphère d'hydrogène et être exempt

de bore cristallisé. La présence d'aluminium et de silicium dans le ferrobore produit des couches de mauvaises qualités.

L'impossibilité de fabriquer industriellement le ferrobore pur, ainsi que le coût relativement élevé du bore amorphe on conduit à l'abondance de cette méthode.

B. Carbures de bore :

Le carbure de bore n'est pas cher que le ferrobore ramené à la teneur en bore et sa composition est plus constante dans le temps.

2.4. Boruration en milieu liquide :

Soit en présence de sels fondus avec électrolyse, le bain étant constitué de borax ; soit en présence de sels fondus sans électrolyse, les sels étant alors constitués de mélanges de carbure de bore et de chlorures ou de chlorures et de fluorures ; soit en solution aqueuse de borax.

3. Boruration à composants multiples :

Lors de la boruration, l'introduction en surface d'un ou de plusieurs éléments métalliques (chrome, titane, silicium, aluminium, et le vanadium) en plus le bore, permet d'obtenir des couches superficielles ayant une dureté, une tenue à l'usure et une résistance à la corrosion supérieure à celles des couches borurées simples.

En plus du bore on fait diffuser d'autres éléments [4] :

- Le **silicium** améliore la résistance à l'abrasion en milieu aqueux.
- L'**aluminium** protège la couche de borure de l'oxydation.
- Le **vanadium** réduit l'abrasion.
- Le **cuivre** réduit la fragilité de la couche de borures.
- Le **chrome** augmente la résistance à l'usure et à la corrosion.
- Le **titane**, en présence de chrome, augmente la durée de vie des pièces.

On peut utiliser cette méthode dans des sels fondus à base de borax ou dans des poudres auxquelles on incorpore les éléments métalliques voulus.

4- Caractéristiques de la couche borurée :

Les duretés très élevées atteintes peuvent être obtenues sur tous les aciers, qu'ils alliés ou non [3]. Cependant, sur les aciers très alliés, la couche borurée peut manifester une certaine fragilité avec risque d'écaillage sous l'effet de chocs ou lors de la trempe.

Cette fragilité provient d'une modification dans le développement en profondeur de la zone borurée.

- On obtient une très grande résistance à l'usure par abrasion.
- une bonne résistance à la corrosion.

5- Application :

Aujourd'hui, la boruration est appliquée dans plusieurs domaines, grâce aux avantages qu'elle offre [5] :

- Moules ou filières à céramique.
- Eléments de moules de fonderie d'alliage légers et d'alliages de zinc.
- Guides fils.
- Pales de ventilateurs.
- Eléments de conduite pour transport pneumatique des grains ou autre matières pulvérulentes ou pour le transport du béton.
- Guides chaînes-scies de tronçonneuses.

IV. Nitruration :

La nitruration est un traitement thermochimique industriel, qui fut découverte en 1923 par un technicien de la firme Krupp qui, ayant chauffé un acier dans une atmosphère d'ammoniac, observa une dureté superficielle anormalement élevée.

Ce traitement est actuellement celui qui est le plus largement utilisé, notamment dans le domaine de l'outillage de mise en forme à froid et à chaud.

La nitruration est surtout utilisée pour améliorer les propriétés mécaniques superficielles des pièces entièrement usinées, en améliorant notamment :

- La résistance à l'usure par augmentation de la dureté superficielle et la limite par introduction de contraintes résiduelles de compression.
- La résistance d'endurance au grippage par diminution du coefficient de frottement.
- La résistance à la corrosion par modification de la composition chimique superficielle du métal.

Il est possible de nitrurer un grand nombre de matériaux tels que les aciers à outils, les aciers inoxydables, les fontes et les alliages de titane. Cependant, ce type de traitement a tendance à être méconnu par beaucoup d'industriels, en effet ce traitement présente certains défauts :

- La dureté élevée du traitement afin d'obtenir des couches profondes.
- La complexité de mise au point des paramètres de traitement.
- La toxicité et le danger des produits employés.

En général, l'épaisseur de la couche nitrurée se situe entre 0,3 et 1 millimètre.

4. Principe.

La nitruration est un traitement thermo-chimique dans lequel on fait diffuser de l'azote de la surface vers le cœur de la pièce. La température de traitement est comprise entre 400 et 580°C. Dans le cas des aciers, la pièce subit initialement un traitement thermique de trempe suivi d'un revenu à haute température.

5. Différents types de traitement de nitruration.

Il existe quatre voies de traitement, la nitruration ionique, gazeuse, en bain de sel ou solide [6].

- **Nitruration Solide** : elle s'effectue dans des caisses comme dans le cas de la cémentation. La cyanamide calcique est l'agent nitrurant en présence d'activateurs qui libèrent les éléments N, C, O et H.
- **Nitruration Liquide** : les bains industriellement utilisés sont des bains à base de cyanates et de carbonates aérés par insufflations d'air.
- **Nitruration Gazeuse** : du gaz ammoniac anhydre est injecté dans un four étanche à moufle métallique doté brassage parfait de l'atmosphère.
- **Nitruration Ionique** : elle est effectuée par imposition d'une différence de potentiel entre une anode et une cathode dans une atmosphère gazeuse sous faible pression.

Le tableau 1 indique, pour les quatre procédés exploités industriellement, les agents nitrurant, la température et le temps de traitement, les avantages et les inconvénients.

Procédés	Agents Nitrurants	T(°C)	t(h)	Avantages	Inconvénients
Nitruration Solide	Cyanamide Calciqye + activateur	470 à 570	1 à 25	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicité • Sécurité 	<ul style="list-style-type: none"> • Petites pièces • Peu mécanisable
Nitruration liquide	Cyanures Cyanates	570	1 à 5	<ul style="list-style-type: none"> • Traitements courts, peu onéreux. • Simplicité. • Mise en œuvre facile, économique. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pollution • Peu mécanisable • Température de traitement fixe. • Nettoyage des pièces après traitement.
Nitruration ionique	Ammoniac Azote Azote + méthane	350 à 600	0.25 à 40	<ul style="list-style-type: none"> • Faible consommation d'énergie. • Propreté. • Automatisation possible. • Bonne maîtrise de la nature de la couche superficielle. 	<ul style="list-style-type: none"> • Matériel et traitement onéreux • Faibles charges • Nitruration de pièces à géométrie complexe.
Nitruration gazeuse	Ammoniac Ammoniac + gaz	510 à 570	10 à 100	<ul style="list-style-type: none"> • Grandes pièces. • Simplicité de mise en œuvre. • Traitement peu onéreux. 	<ul style="list-style-type: none"> • Traitement long. • Gaz toxique. • Consommation de gaz élevée.

Tableau I.1 Comparaison entre les différents procédés de nitruration [7].

Les traitements par voie ionique ou gazeuse sont les plus couramment employés. Ils donnent des résultats reproductibles industriellement tout en permettant un pilotage automatique des installations.

6. Nitruration gazeuse.

6.1 Paramètres fondamentaux de la nitruration gazeuse :

Les paramètres de traitements important pour la nitruration gazeuse sont :

- La température T_N .
- Le temps t_N .
- Le taux de dissociation τ_N .

A . L'influence de la température T_N :

La température joue un rôle important sur les propriétés mécaniques des surfaces nitrurées, une augmentation de celle-ci entraîne :

- Une augmentation de la profondeur de la couche de diffusion et l'augmentation de l'épaisseur de la couche de combinaison.
- Une augmentation de la dureté de la zone de diffusion jusqu'à une température critique qui dépend de la nuance d'acier, au delà de laquelle la dureté diminue.
- Entraîne une diminution du maximum de contrainte de compression et un déplacement de la profondeur Z_m où se situe ce maximum, vers le cœur de la pièce.

B. L'influence du temps t_N :

L'augmentation de la durée du traitement conduit à une augmentation de la profondeur de la couche nitrurée suivant une loi linéaire en fonction du carré de temps.

La durée de nitruration influe sur les contraintes résiduelles, le maximum de la contrainte de compression a une valeur quasi constante et se déplace vers l'intérieur du matériau quand t_N augmente.

C. L'influence du taux de dissociation τ_N :

Dans un traitement de nitruration, pour une durée et une température fixées, l'augmentation du taux de dissociation de l'ammoniac entraîne :

- Une diminution de l'épaisseur de la couche de combinaison.
- Un déplacement de la position Z_m du maximum de contrainte de compression à une valeur quasi constante.

En l'absence de pilotage par un système automatique, on surveille, en cours de cycle, le taux de NH_3 résiduel ou le taux de dissociation, qui peut être modifié selon les matériaux traités et les profondeurs de diffusion recherchées. On procède souvent en deux paliers de température avec un réglage différent des taux de dissociation.

- **Premier palier** : fixé entre 500 et 520°C avec un taux de dissociation de l'ordre de 20%. Au cours de ce palier, le pouvoir nitrurant est très élevée, il se forme une couche de combinaison qui alimente en azote la couche de diffusion.
- **Deuxième palier** : à température plus élevée (550 à 565°C), avec un taux de dissociation de 70 à 80%, qui permet d'obtenir une diffusion plus rapide grâce à l'effet de la température et de réduire l'épaisseur de la couche de

combinaison consommée par diffusion et non renouvelée compte tenu du faible pouvoir nitrurant.

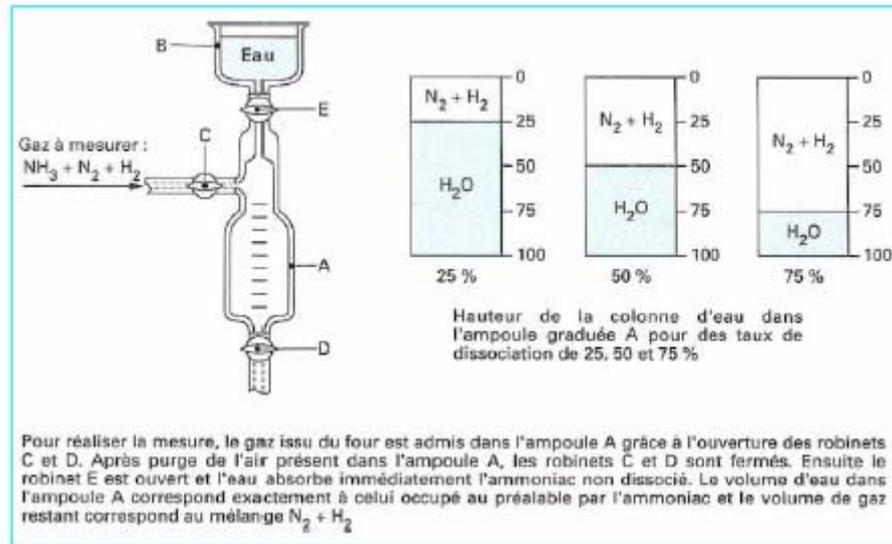


Figure I.2. Méthode de mesure du taux de dissociation [8]

3.2 Potentiel nitrurant et taux de dissociation :

Pour une température donnée et une charge déterminée, le taux de dissociation de l'ammoniac τ_N est fixé par la réaction (1.1) qui se produit par effet catalytique sur les parois du four et sur les pièces.



Il est défini comme étant le pourcentage de gaz NH_3 présent dans l'atmosphère à la sortie du four et se calcule à l'aide de la relation suivante :

$$\tau_N = \frac{\text{Volume de } NH_3 \text{ non dissocié}}{\text{Volume total des gaz usés}} \quad (1.2)$$

Ce paramètre est le plus utilisé industriellement car il représente effectivement la fraction d'ammoniac qui a une action nitrurante sur les pièces.

Le traitement de nitruration peut être considéré de façon globale comme un transfert des atomes d'azote du gaz ammoniac dans le matériau M. Cette réaction peut s'écrire de la façon suivante :



Comme pour toute réaction chimique, la loi d'action de masse permet de formuler l'expression de la constante K de cette réaction telle que :

$$K = \frac{a_N P_{H_2}^{1.5}}{P_{NH_3}} \quad (1.4)$$

avec a_N : activité de l'azote [N] dans le matériau,
 p_{H_2} : pression partielle du gaz hydrogène dans le four,
 p_{NH_3} : pression partielle du gaz ammoniac dans le four,

En considérant les atomes dans la matrice ferritique comme une solution solide diluée, l'équation (1.5) permet de calculer la concentration d'azote qui est dissoute dans la matrice.

$$[N] = K \frac{p_{NH_3}}{p^{1.5} H_2} \quad (1.5)$$

A partir des pressions partielles d'ammoniac et d'hydrogène, il est alors possible de calculer la teneur d'azote en équilibre avec la ferrite à la surface du matériau.

Nous supposons que le mélange gazeux introduit initialement dans le four contient les fractions molaires des gaz NH_3 et H_2 : $x_{NH_3}^0$ et $x_{H_2}^0$, et que l'atmosphère du four est constitué essentiellement par NH_3 , H_2 et N_2 , et que la dissociation thermique de l'ammoniac reste négligeable selon la réaction donnée par l'équation (1.3) et soit α la fraction molaire du gaz ammoniac transformée en (N_2+H_2) . En partant de la relation donnant la définition du potentiel nitrurant, on parvient à l'équation suivante :

$$K_N = \frac{(1-\alpha)x_{NH_3}^0(1+\alpha x_{NH_3}^0)^{0.5}}{(x_{H_2}^0 + \frac{3}{2}\alpha x_{NH_3}^0)^{1.5}} P_{tot}^{-0.5} \quad (1.6)$$

où P_{tot} étant la pression totale. Si nous introduisons une mole de NH_3 dans le four et $P_{tot}=1\text{atm}$, cette dernière équation se simplifie en :

$$K_N = \frac{(1-\alpha)(1+\alpha)^{0.5}}{(\frac{3}{2}\alpha)^{1.5}} \quad (1.7)$$

avec

$$\alpha = \frac{(1-\tau_N)}{(1+\tau_N)} \quad (1.8)$$

Après substitution de l'équation (1.8) dans (1.7), nous aboutissons à l'équation (1.9):

$$K_N = \frac{\tau_N}{(\frac{3}{4}(1-\tau_N))^{3/2}} ,\text{atm}^{-1/2} \quad (1.9)$$

τ_N est donc un paramètre important dans la conduite de l'opération de nitruration. Il est aisément mesuré grâce au fait que l'ammoniac est un gaz très soluble dans l'eau alors que les produits de la réaction ne le sont pas.

3.3 Diagrammes d'équilibre de phases:

La détermination de la nature des phases cristallines formées durant le traitement de nitruration d'aciers de construction nécessite la connaissance des diagrammes d'équilibre. Dans la pratique, l'équilibre thermodynamique n'est certainement pas atteint. Les diagrammes d'équilibre donnent néanmoins une indication intéressante sur la nature des phases formées.

3.3.1 Diagramme d'équilibre binaire Fe-N:

Dans le cas de la nitruration du fer pur, les phases qui apparaissent sont celles du diagramme d'équilibre expérimental Fe-N représenté par la figure 1.1.

Les caractéristiques cristallographiques des différentes phases du système Fe-N sont regroupées dans le tableau 1.3.

La limite de solubilité de l'azote dans la ferrite dans l'intervalle des températures de nitruration les plus utilisées (400-580°C) est très faible (< 0,1 % en poids). Dès que cette limite de solubilité est dépassée, il y a formation de nitrures de fer γ' ou ε suivant la fraction massique d'azote.

Phases	Structure cristalline			Paramètres cristallins à 20°C (nm)	Teneurs (%N en poids)
	Symbole de Pearson	Type	Groupe spatial		
α ou ferrite à l'azote	cI2	W (C.C)	Im3m	0,2866 0,28648 (0,11 % N)	0,10% à 590°C 0,003% à 590°C
γ	cF4	Cu (C.F.C)	Fm3m	0,361 (1,42 %N) 0,365 (2,76 % N)	- -
γ'	cF8	NaCl		0,37988+ 42,92.10 ⁻⁴ . (%N- 5,9)	max. 5,75% à T<590°C min. 5,3% à T=500°C
ε (Fe ₂₋₃ N)	hF4	AsNi	P6 ₃ /mmc	a=0,442; c=0,437 a=0,441; c=0,448	7,25% 10,75%

Tableau I.2 Caractéristiques cristallographiques des différentes phases du système binaire Fe-N [12].

3.3.2 Diagramme d'équilibre ternaire Fe-N-C:

Dans le cas de la nitruration des aciers non alliés, l'utilisation du diagramme binaire ne suffit pas pour connaître la nature des phases formées à l'équilibre thermodynamique. L'utilisation du diagramme ternaire Fe-N-C est nécessaire.

La figure 1.5 représente une portion d'une coupe isotherme (zone riche en fer) à 580°C du diagramme ternaire Fe-N-C dont plusieurs constatations peuvent être faites sur cette coupe.

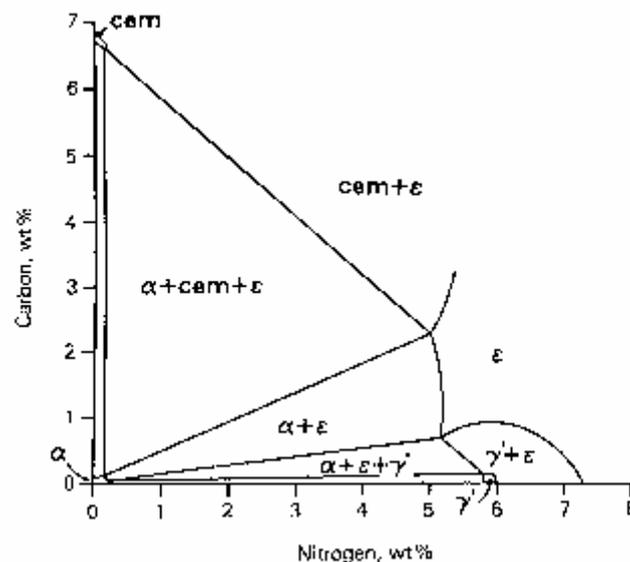


Figure I.3. Coupe isotherme du diagramme ternaire Fe-N-C à T=580°C d'après Slycke [13].

L'azote est très peu soluble dans le carbure de fer. Sa solubilité est quasiment nulle dans la cémentite Fe_3C et atteint 0,5 % en poids dans le carbure de Hägg Fe_7C_3 .

Le carbone est de même très peu soluble dans le nitrure γ' , sa solubilité maximale restant inférieure à 0,2 % en poids.

Le nitrure ϵ possède un très large domaine d'existence. A la température de 580°C, la limite de solubilité du carbone est de 3,7 % en poids, celui-ci venant occuper, dans la structure, les sites octaédriques laissés vacants par l'azote. On a alors une phase carbonitrure ϵ de formule chimique $Fe_{2.3}(C,N)$.

3.4. Rôles des éléments d'alliages :

Il ressort des différentes lectures [14-15] les points suivants:

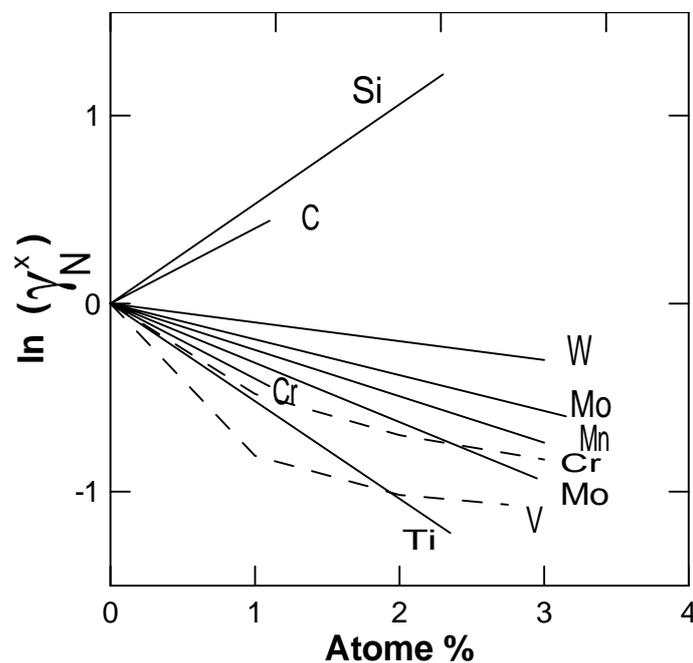
Après nitruration, la dureté de la couche de fer est plutôt faible malgré les grandes modifications structurales dont elle est le siège. On en déduit donc qu'il est nécessaire d'introduire des éléments d'addition. Le durcissement structural résultant sera d'autant plus important que l'acier contiendra des éléments d'alliages

susceptibles de former des nitrures plus stables et plus finement dispersés que le nitrure de fer. Les éléments les plus couramment cités sont le chrome, le molybdène et le vanadium.

Cependant les réactions de diffusion sont contrôlées par le temps et la température. De ce fait, les précipités formés dépendent de ces deux paramètres en plus de leur concentration.

Suivant la température de nitruration, la cinétique du système peut permettre de déterminer les précipités qui se forment. D'après Jack [14], aux températures dite intermédiaires, qui correspondent à l'intervalle de la nitruration commerciale, les réactions sont plus complexes du fait d'une interaction plus importante entre les différents paramètres.

Un de ces paramètres, la solubilité de l'azote dans la ferrite peut être exprimée à



partir du coefficient d'activité dont la variation lui est inversement proportionnelle.

Figure I.4. Effet des éléments d'alliage sur le coefficient d'activité de l'azote à 500°C d'après Jack [16].

Les éléments de substitution comme le molybdène, le manganèse tendent à diminuer le coefficient d'activité de l'azote dans le fer. Ce coefficient d'activité de l'azote est donné par l'équation 1.14 :

$$\gamma_N = \gamma_N^N \cdot \gamma_N^X \cdot \gamma_N^Y \dots$$

$$\gamma_N^X = \left[\frac{\% \text{ massique N dans Fe - N}}{\% \text{ massique N dans Fe - N - X}} \right]_{T, P_{N_2}, X} \quad (1.14)$$

Dans la figure 1.6, on voit que les éléments Ti, V, Cr, Mo, W, Mn abaissent le coefficient d'activité de l'azote en augmentant ainsi sa solubilité dans le fer, le carbone et le silicium ont l'effet contraire.

La teneur en éléments d'addition joue un rôle important, elle doit non seulement assurer l'obtention de certaines caractéristiques superficielles mais aussi garantir certaines propriétés à cœur.

Les effets peuvent être antagonistes, il faut rechercher un compromis. On peut les diviser en deux groupes:

- Les éléments à l'origine de l'augmentation de la dureté sont le chrome, le vanadium et le molybdène.
- Les autres éléments servent essentiellement à fixer les caractéristiques à cœur.

En développant plus en détail le rôle des divers éléments cités dans différentes références [14-15], nous constatons que:

- L'augmentation de la teneur en carbone dans l'acier de base entraîne une réduction de la pénétration de l'azote.
- Une teneur importante du chrome gêne la diffusion bien qu'il augmente la quantité d'azote absorbée. Il forme des nitrures stables et très durs (CrN , Cr_2N) plus stables vis-à-vis de l'oxydation que ceux du Fe, Mn et Mo.

De plus, une teneur inférieure à 5% en poids abaisse la température A_{c3} . De ce fait, la présence du chrome améliore la trempabilité et légèrement la ténacité à cœur.

- Le manganèse gêne la diffusion de l'azote ainsi que le nickel. Il augmente la dureté.
- Le molybdène augmente la ténacité à cœur. Il prévient la fragilité au cours du revenu sous l'effet d'un refroidissement lent à partir de la température de nitruration à teneur de l'ordre de 0,3% en poids. Il forme des nitrures stables, très durs et tend à gêner la diffusion de l'azote.
- Le nickel, en quantité importante, restreint l'absorption de l'azote et la profondeur nitrurée.
 - Le tungstène et le vanadium forment facilement de nitrures mais ne semblent pas avoir un effet sur la pénétration. Le vanadium, pour des teneurs inférieures à 0.3% en poids, peut donner un grain austénitique très fin, accroître la trempabilité du matériau et améliorer la ténacité à cœur.
- Le titane forme des nitrure durs et stables mais fragilisants.
- Il n'est pas possible de nous affranchir complètement de l'oxygène. L'importance de l'oxygène en tant qu'impureté interstitielle semble devenir apparente. L'oxygène stabilise une structure aux dépens d'une autre; c'est une barrière au transport de l'azote, absorbé sous forme de précipités aux interfaces de la matrice, l'oxygène affecte la morphologie, la taille et la dispersion des précipités.

La microdureté, qui caractérise rapidement le traitement de nitruration, étant fortement dépendante de la microstructure de la couche nitrurée et surtout de la nature des précipités formés et de l'interaction azote-éléments d'addition. Les éléments d'addition présents dans l'acier ainsi que les paramètres du traitement vont donc avoir une influence sur les profils de microdureté obtenus après nitruration.

3.5. Phénomène de diffusion à l'état solide:

L'évolution de la fraction massique d'azote en fonction de la profondeur z peut être décrite par les lois de diffusion établies par Fick.

3.5.1 Lois de Fick:

La modélisation de la diffusion a été établie par Fick. La diffusion de l'azote dans la ferrite peut être décrite par une loi donnant la densité du flux J_d . Dans le cas où la diffusion est unidirectionnelle.

$$J_d = -D \frac{dc}{dx} \quad (1.10)$$

où D : coefficient de diffusion macroscopique en cm^2/s

Cette relation n'est valable que pour de faibles concentrations d'azote. Le coefficient de diffusion varie en première approximation, avec la température suivant une loi type Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (1.11)$$

où ΔH : Enthalpie de diffusion de l'azote dans le fer α en (Joule/ mole).

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température en Kelvin (K), $D_0 = 6,67 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$.

$\Delta H = 77900 \text{ J/mole}$ et $R = 8,314 \text{ J/mole}$.

Les lois de conservation de la matière permettent d'écrire la seconde loi de Fick dans le cas unidirectionnel:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (1.12)$$

La résolution de l'équation (1.12), si on suppose D indépendant de c , pour les conditions initiales et aux limites suivantes $t = 0$, $c(z,0) = 0$ et $c(0,t) = c_0$ pour $t > 0$, donne l'expression suivante dans le cas d'un milieu diffusionnel semi-infini.

$$c(x,t) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (1.13)$$

La fonction erfc est la fonction erreur complémentaire, c_0 la concentration initiale d'azote.

Le coefficient de diffusion D varie en fonction de la concentration en azote.

L'équation (1.13) est bien évidemment insuffisante pour décrire convenablement la courbe réelle de concentration d'azote dans le cas d'un acier nitruré.

En réalité, la loi de Fick selon l'équation (1.12) n'est plus vérifiée quand il y a formation de barrière de diffusion par excès de nitrures formés, et des modélisations plus complexes doivent être alors employées. On voit que les réactions de diffusion sont des réactions contrôlées par le temps aussi bien que par la température.

3.5.2 Diffusion dans les aciers:

Lors de la nitruration, les atomes interstitiels ont une vitesse de diffusion plus importante que celle des atomes des éléments d'addition qui sont en substitution dans le réseau cristallin. Lorsque la limite de solubilité de l'azote dans la matrice ferritique est atteinte, il y a formation de précipités.

Les lois de diffusion classiques ne sont plus suffisantes en vue de décrire l'évolution de la répartition de l'azote dans la couche nitrurée.

Il convient dès à présent de définir la profondeur efficace de nitruration qui est une valeur numérique importante, très utilisée en pratique, pour donner l'étendue d'une couche nitrurée. Elle peut être définie comme étant l'épaisseur de dureté ΔHV .

Arbitrairement choisie entre celle du cœur et celle de la couche superficielle [9], ceci n'est qu'une approximation, il faudrait en fait déterminer la fraction massique d'azote en fonction de la profondeur pour connaître l'étendue de la zone affectée par la nitruration. Mais l'analyse des profils d'azote est difficile à réaliser, c'est pour cela dans la pratique on utilise des essais de microdureté.

3.5.3 Mécanisme de la diffusion de l'azote :

D'après H. De Leiris [17], lors de la nitruration gazeuse, l'ammoniac se dissocie pour donner de l'hydrogène et de l'azote atomique selon la réaction chimique (1.3) donnée précédemment.

L'azote possède un rayon atomique plus faible que celui du carbone et c'est un élément d'insertion qui diffuse plus aisément dans la matrice ferritique. Il peut alors se combiner avec les atomes de fer pour former les nitrures, par exemple Fe_4N . La présence de Fe_4N entraîne un durcissement structural. Mais, dans la pratique, pour les aciers courants, celui-ci s'accompagne en général d'une grande fragilité.

Ce phénomène, seul, ne permet pas d'expliquer les bonnes caractéristiques obtenues par nitruration. Une explication plus complète s'appuie sur la présence d'éléments d'alliage appropriés. L'élément azote interagit avec chacun des éléments d'alliage et forme des nitrures. En se combinant avec certains éléments plus nitrurigènes, il provoque un état de dispersion de nitrures important dans le volume de la matrice ferritique. La répartition de ces derniers est quasiment homogène, ils entraînent une amélioration de la dureté macroscopique par blocage des dislocations. L'augmentation de volume spécifique qui découle de leur formation tend à générer dans les couches superficielles des contraintes de compression très élevées et bénéfiques pour la limite d'endurance en fatigue.

Le phénomène se complique par modification de la cinétique en cours de réaction.

- Premièrement, il y a ralentissement de la diffusion de l'azote par réduction du nombre de sites interstitiels.
- Deuxièmement, par modification du gradient de concentration lié à la fixation sélective de l'azote. Le gradient de concentration entre l'atmosphère et la pièce va donc tendre à s'estomper, entraînant par la même un ralentissement de la diffusion. On emploie parfois à ce propos le terme de barrière de diffusion.

3.6 La couche nitrurée.

3.6.1 Formation de la couche nitrurée

D'après H. De Leiris, lors de la nitruration gazeuse, l'ammoniac se dissocie pour donner de l'hydrogène et de l'azote atomique selon la réaction chimique (1-2) donnée précédemment.

L'azote possède un rayon atomique plus faible que celui du carbone et c'est un élément d'insertion qui diffuse plus aisément dans la matrice ferritique. Il peut alors se combiner avec les atomes de fer pour former des nitrures, par exemple Fe_4N . La présence de Fe_4N entraîne un durcissement structural. Mais, dans la pratique, pour les aciers courants, celui-ci s'accompagne en général d'une grande fragilité.

Ce phénomène seul, ne permet pas d'expliquer les bonnes caractéristiques obtenues par nitruration. Une explication plus complète s'appuie sur la présence d'éléments d'alliage appropriés. L'élément azote interagit avec chacun des éléments d'alliage et forme de nitrures.

En se combinant avec certains éléments plus nitrurigènes, il provoque un état de dispersion de nitrures important dans la volume de la matrice ferritique. La répartition de ces derniers est quasiment homogène, ils entraînent une amélioration de la dureté macroscopique par blocage des dislocations. L'augmentation de volumique spécifique qui découle de leur formation tend à générer dans les couches superficielles des contraintes de compression très élevées et bénéfiques pour la limite d'endurance en fatigue.

Le phénomène se complique par modification de la cinétique en cours de réaction :

- Premièrement, il y a ralentissement de la diffusion de l'azote par réduction du nombre de sites interstitiels.
- Deuxième, par modification du gradient de concentration lié à la fixation sélective de l'azote. Le gradient de concentration entre l'atmosphère et la pièce va donc tendre à s'estomper, entraînant par la même un ralentissement de la diffusion. On emploie parfois à ce propos le terme de barrière de diffusion.

En résumé on peut conclure que le traitement de nitruration mis en jeu deux phénomènes importants :

- Phénomène de diffusion de l'azote
- Phénomène de précipitation

3.6.2 Propriétés de la couche nitrurée

Avec le traitement de nitruration on arrive à des améliorations remarquables, qui se traduisent par :

- Un durcissement superficiel d'environ 1200 HV selon la nature de l'acier et le traitement effectué.
- Modification de la composition chimique superficielle du métal qui conduit à une augmentation des qualités tribologiques et en même temps à une résistance à la corrosion de contact plus grande ainsi qu'une bonne résistance à la fatigue.
- Genèse des contraintes résiduelles de compression au niveau de la couche nitrurée.

V. Boronitruration :

Dans une étude précédente, il en ressort plusieurs résultats sur lesquels notre étude s'est basée pour étudier le phénomène de borocarbonitruration (boruration+nitruration+cémentation):

L'analyse des transformations assurant le fonctionnement de la poudre lors de la boronitruration à basse température (température de revenu), à l'aide des calculs thermodynamiques des réactions chimiques, il a été étudié la structure, la composition des phases et quelques caractéristiques des couches de diffusion obtenus sur les aciers X 32 Cr Mo V 33, X 40 Cr Mo V 51.

Ces travaux ont montré que la borocarbonitruration à 500°C – 600°C permet la formation d'une couche de dureté élevée sur les aciers pour travail à chaud du type X 40 Cr Mo V 51, ceci est lié à la présence du Mo, Cr et le V dans ces aciers qui facilitent la formation des phases de haute dureté M₃(N,B) et (N,B).

Le changement des paramètres température-temps influe d'une façon remarquable sur la structure et donc sur les caractéristiques des couches obtenues. La structure et les caractéristiques de la couche de diffusion ne dépendent pas, seulement du régime du traitement thermo-chimique mais aussi de la composition chimique des aciers traités.

I. Présentation des matériaux et déroulement des traitements.

I.1 Présentation des matériaux.

Les deux aciers 32 CrMoV13 et 30 CrMo 12 sujets de notre étude sont des aciers faiblement alliés élaborés sous forme de barreaux à méplats. Ces deux nuances sont fournies par la société Aubert & Duval.

Ces deux nuances d'aciers sont sélectionnées parmi les nuances les plus utilisées industriellement dans la fabrication des pièces mécaniques fortement sollicitées en fatigue, comme les engrenages de transmission sur les rotors d'hélicoptères.

Des analyses de composition chimique de ces deux aciers ont été faites à Eurocopter-marignane par la méthode spectrométrie à décharge lumineuse.

La composition chimique des deux aciers :

▪ 32 CrMoV13

Eléments chimiques	C	Si	V	Cr	Mn	Fe	Mo
Pourcentage massique	0,33	0,43	0,37	3,48	0,67	92,92	0,81

▪ 30 CrMo 12

Eléments chimique	C	Si	V	Cr	Mn	Fe	Mo
Pourcentage massique	0.300	0.310	-	3.020	0.490	93.13	0.430

I.2 Déroulement des traitements.

Un traitement préliminaire a été effectué sur les différents échantillons et il se résume comme suit :

- Austénitisation dans un four à bain de sels de chauffe. La composition de ce bain est la suivante $Na + KCl + BaCl_2$ à une température de $1200^{\circ}C$.
- Le revenu a été effectué dans un four sous atmosphère contrôlée.

I.2.1 Traitement de nitruration.

La nitruration choisie est une nitruration gazeuse appartenant à la gamme industrielle des nitrurations de l'entreprise française Aubert & Duval.

Le procédé utilisé pour nitrurer les alliages est la nitruration gazeuse ou la nitruration en phase gazeuse, dont le principe est le suivant :

Les échantillons sont mis dans un four à atmosphère contrôlée où ils ont été portés à une température de 520°C et dans lequel on introduit l'ammoniac gazeux, qui sous l'effet de la température va subir une décomposition suivant la réaction (1) pour donner l'azote atomique N et l'hydrogène gazeux H₂.



L'azote atomique (N) va être absorbé par l'alliage pour former des nitrures dans ses couches superficielles.

Les conditions de nitruration où les paramètres de nitruration sont des facteurs décisifs du produit final de l'opération. Les conditions de travail sont les suivantes :

- Le temps de nitruration choisi est égal à 70 heures, pour avoir la structure la plus proche de l'équilibre et pour être sûr que l'équilibre thermodynamique s'établit
- Les conditions optimums indiquées par la bibliographie proposent un taux de dissociation égale à 15%, c'est la valeur adoptée pour nos échantillons.
- La température de traitement choisi est de 520°C, car la température la plus couramment utilisée pour la nitruration des aciers est une température comprise entre 500 et 550°C.

Le tableau ci-dessous donne les conditions expérimentales de nitruration.

Acier	T _N (°C)	t _N (h)	Taux de dissociation (%)
30 CrMo 12	520	70	15 < τ _N < 18

I.2.2 Traitement de borocarbonitruration.

Ce traitement thermochimique est effectué en utilisant une pâte, élaborée à l'académie polytechnique de BIELORUSSIE, de composition chimique bien définie (nitrures et carbures).

La pâte a été préparée à partir d'une poudre, les échantillons à traiter ont été mis dans un bac préalablement couvert afin de limiter l'infiltration de l'air en plaçant du sable dans les vides entre le bac et son couvercle.

Après que tout soit prêt, on a introduit notre bac dans un four électrique à une température de 520°C pendant 8 heures, le refroidissement est très lent (refroidissement dans le four)

Les conditions de notre traitement, sont des facteurs décisifs du produit final de l'opération. Le choix des conditions de traitement (temps de maintien, température du traitement) ont été choisis en se basant sur des études antérieures [18].

- La température choisie est de 520°C qui est une température de recuit et qui a donné de bons résultats dans l'étude citée supra pour des aciers rapides.
- Pour le temps de maintien est fixé à 8 heures



Figure II.1. Bac du traitement thermique.



Figure II.2. Les échantillons après le traitement thermique.



Figure II.3. Le four du traitement thermique

II. Caractérisation.

La caractérisation des alliages traités a été effectuée sur des échantillons préparés pour ce fait. Afin de donner des résultats concrets ces échantillons ont subis un traitement préliminaire consistant en :

- Le découpage des échantillons avec une micro-tronçonneuse suivant un plan normal à la surface traitée.
- Un polissage mécanique exécuté sur différents papiers dont les grains ont une finesse décroissante 400, 600, 800, 1000 et 1200. le polissage se fait sous l'eau.
- Pour la finition, on utilise de l'alumine 0,3 et 0,05 diluée dans l'eau. Entre les différents stades de polissage, toutes les particules solides retenues par le métal sont éliminées par nettoyage à l'eau.

II.1 Analyse microstructurale.

Nous avons procédé à l'analyse microstructurale par deux moyens complémentaires :

- Une observation au microscope optique et au microscope électronique à balayage.
- Une caractérisation au rayons-X.

Les échantillons polis dans les trois cas, ont subi un traitement spécial pour l'observation microscopique. Il consiste en une attaque chimique au nital de composition (3% d'acide nitrique, 97% d'alcool éthylique), pour mettre en évidence la structure de la matrice et la profondeur nitrurée.

II.1.1 Microscopie optique:

Plusieurs types d'appareils permettent d'étudier la microstructure des matériaux. Chacun a un domaine d'application particulier, selon le grossissement qu'il permet d'atteindre, le mode d'observation ou encore la taille des sujets qu'il permet d'observer.

Les micrographies optiques ont été réalisées dans le sens perpendiculaire au flux de diffusion des éléments afin de montrer l'effet du profil de l'élément diffusant sur la microstructure. Les objectifs du microscope utilisés correspondent aux grossissements 200 et 500, ce sont les meilleurs grossissements descriptifs de la microstructure.

Les matériaux métalliques sont observés en réflexion. Dans la plupart des cas, l'examen nécessite une préparation soignée de la surface des échantillons. Pour une observation par réflexion, on a procédé à une coupe métallographique et à un enrobage des échantillons pour éviter les effets de bord, à un polissage quasi-miroir et enfin à une attaque au nital.

Le pouvoir de résolution du microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière utilisée. Cet appareil n'autorise pas des grossissements supérieurs à 1500X environ.

Pour pouvoir être observés, les échantillons doivent donc être spécialement préparés : polissage mécanique à l'aide de papiers abrasifs de plus en plus fins ; puis à l'aide de poudres d'abrasifs (alumine, diamant) plus fin (15 à $0,05\mu\text{m}$) en suspension dans l'eau ou l'huile. La microstructure du matériau est mise en évidence par une attaque le plus souvent chimique. Les réactifs d'attaque dépendent des alliages étudiés.



Figure II.4. Microscope optique.

II.1.2 Analyse aux rayons-X.

Les échantillons parfaitement polis à des profondeurs allant de 0 à 300 μm , par pas de 10 μm , ont été exposés aux radiations X produites par un diffractomètre de type D8 Advance BRUCKER équipé d'un détecteur à localisation linéaire.



Figure II.5. Diffractomètre.

II.1.2.1 Principe de diffraction des rayons-X.

Les radiations X résultent de l'interaction électron-matière. Ce phénomène a été exploité pour caractériser les matériaux. Un échantillon exposé aux radiations X se comporte d'une manière typique.

Le schéma de la figure illustre l'interaction des rayons X avec l'échantillon.

On constate qu'un rayon incident de longueur d'onde λ et d'un angle d'incidence nul par rapport à l'axe de référence est dévié de sa trajectoire une fois en contact avec l'échantillon, on parle alors de faisceau diffracté. L'angle correspondant à la nouvelle trajectoire du faisceau est l'angle diffracté caractéristique d'un élément ou d'un composé.

Un détecteur de rayon X est placé dans l'espace à une position ne lui permettant de détecter que les radiations diffractées faisant un angle 2θ avec le faisceau incident. Ainsi, à chaque orientation θ de l'échantillon par rapport à sa position initiale correspond un faisceau diffracté 2θ .

Le résultat d'un tel traitement est enregistré sous forme d'un tableau donnant les intensités des faisceaux diffractés avec les angles 2θ leur correspondant.

L'angle de diffraction 2θ permet de définir le réseau de Bravais des phases et défini les plans cristallographiques responsables de la déviation du faisceau. Ainsi seul l'axe des abscisses (2θ) ne donne qu'une appréciation qualitative des phases présentes une analyse quantitative nécessite l'introduction du paramètre intensité diffracté.

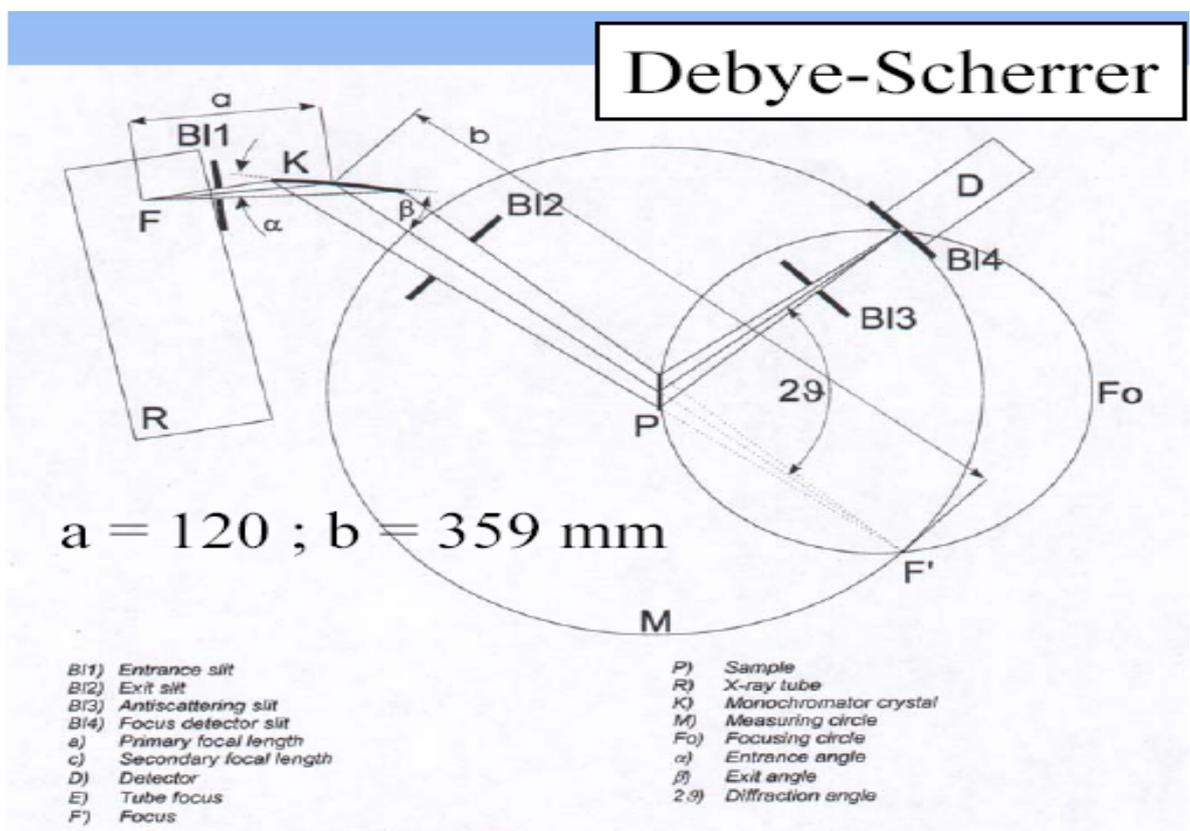


Figure II.6. Schéma descriptif des paramètres de calcul de l'angle θ .

II.1.2.2 analyse quantitative des phases.

L'intensité diffractée des rayons X dépend de :

- A la structure cristalline de la phase.
- Au plan cristallographique diffractant (les indices (h,k,l) du plan réticulaire).
- A la surface occupée par la phase dans le volume analysé.
- Aux paramètres instrumentaux.

Tous ces paramètres sont introduits dans une formule simple donnée par la relation :

$$I_{ij} = K_{ij} Y_j$$

Où (i) désigne le plan diffractant défini par ces indices (h,k,l) et (j) la phase correspondante, Y_j la fraction volumique de la phase et K_{ij} un facteur englobant les paramètres cités ci-dessus.

K_{ij} est défini par :

$$K_{ij} = K |F_{hkl}|^2 MLP A \exp(-2m)(V_{maille})^{-2}.$$

K est un facteur instrumental constant.

$|F_{hkl}|^2$: carré du module du facteur de structure, faisant intervenir le facteur de diffusion atomique f, dépendant de Z moyen et de $\sin(\theta/\lambda)$.

M, la multiplicité des plans {hkl}.

LP : facteur de Lorentz-polarisation ($LP = (1 + \cos^2 2\theta)/(\sin^2 \theta \cdot \cos \theta)$).

A :facteur d'absorption constant.

Exp (-2m), facteur thermique tenant compte des vibrations des atomes.

Ainsi en faisant le rapport des intensités I_{ij} / I_{km} on obtient un rapport des fractions surfaciques des phases Y_i / Y_m à un facteur de correction près. Le résultat s'écrit :

$$I_{ij} / I_{km} = (f \cdot c) Y_i / Y_m.$$

Le facteur de correction (f.c) est déterminé en faisant usage des fiches PDF

(Powder Diffraction Data) de « International Center For Diffraction Data » et des

fiches ASTM (American Society For Testing Materials).

II.2. Analyse Micromécanique.

Nous avons utilisé pour l'analyse micromécanique, un procédé classique qui est la mesure de la microdureté.

II.2.1. Mesure des microduretés :

Pour suivre l'efficacité des traitements, nous avons mesuré les variations de la microdureté sur les coupes transversales des échantillons nitrurés et borocarbonitrurés. Evidemment cette microdureté va dépendre du pourcentage de l'élément diffusant.

Pour toutes nos mesures de microdureté nous avons utilisé un microduremètre **OPL** sur échelle Vickers $HV_{0,2}$, correspondant à une charge de 200 grammes. La distance entre deux empreintes est en moyenne d'une trentaine de micromètre. La préparation des échantillons est la même que pour les observations micrographiques.

La connaissance de la microdureté en fonction de la profondeur nous permet de calculer la profondeur de notre traitement thermo-chimique.

En résumé la mesure de la microdureté s'est faite, en effectuant les opérations suivantes :

- Fixer l'échantillon sur la platine, à l'aide d'un bouton de blocage du valet.
- Chercher le plus clair et net endroit de l'échantillon à travers le microscope.
- Placer la charge appliquée pour l'obtention de l'empreinte.
- Mettre l'axe des (x) en coïncidence avec le zéro du tambour gradué.
- Application de la charge (P).
- Ramener l'empreinte obtenue sur l'axe du repère.
- Tourner le tambour jusqu'à ce que l'axe des (y) dépasse l'empreinte.
- En fin, la lecture du dépassement correspondant sur le tambour (la distance d)

La formule suivante nous a donné la microdureté **VICKERS**.

$$\frac{P}{d^2} \cdot 18544 \quad (Hv)$$

Où :

P : la charge exprimée en gramme,

d : la longueur de la diagonale de l'empreinte en micromètre.

La figure II.17 illustre la procédure d'observation et de mesure de l'empreinte

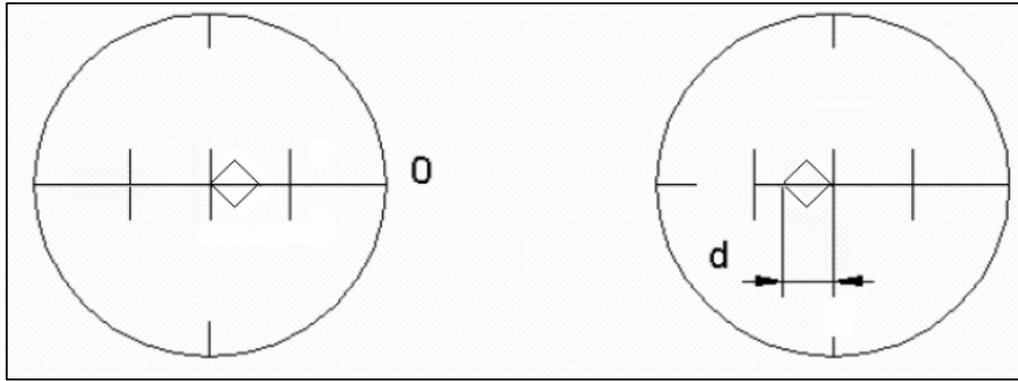


Figure II.7. Schéma de lecture sur le microduromètre.



Figure II.8. Microduromètre.

Résultats et interprétations :

I. La nitruration de l'acier 30 CrMo12:

I.1. Observations métallographique :

La microscopie optique réalisée sur une section droite de l'échantillon 30CrMo12 nitruré montre la morphologie de la couche nitrurée. On rencontre successivement des phases de moins en moins riches comme prévu par le diagramme d'équilibre Fe-N. La couche nitrurée de cet acier comporte la phase ϵ en surface suivie de γ' qui constituent la couche de combinaison, elle apparaît en couleur blanche, puis la phase α (nitroferrite) qui est la couche de diffusion où on retrouve les nitrures des éléments d'addition, ensuite vient le métal de base.

La structure de la zone nitrurée correspond donc à :

- Zone extérieure fine blanche, non attaquée par le nital, appelée couche de combinaison.
- Zone intermédiaire, noircie par l'attaque au nital qui correspond à la couche de diffusion.
- Zone du cœur qui correspond au métal de base.

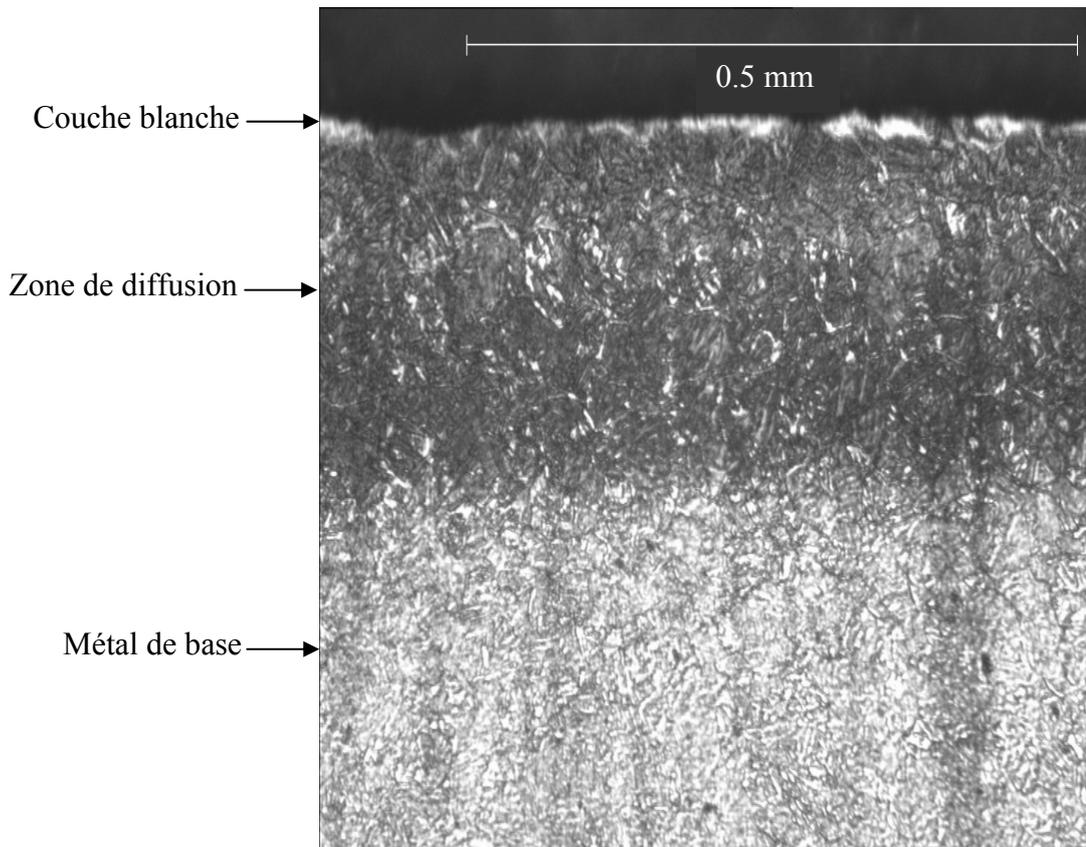


Figure III.1. Micrographie optique d'une couche nitrurée de l'acier 30 CrMo12.

I.2 Microanalyse :

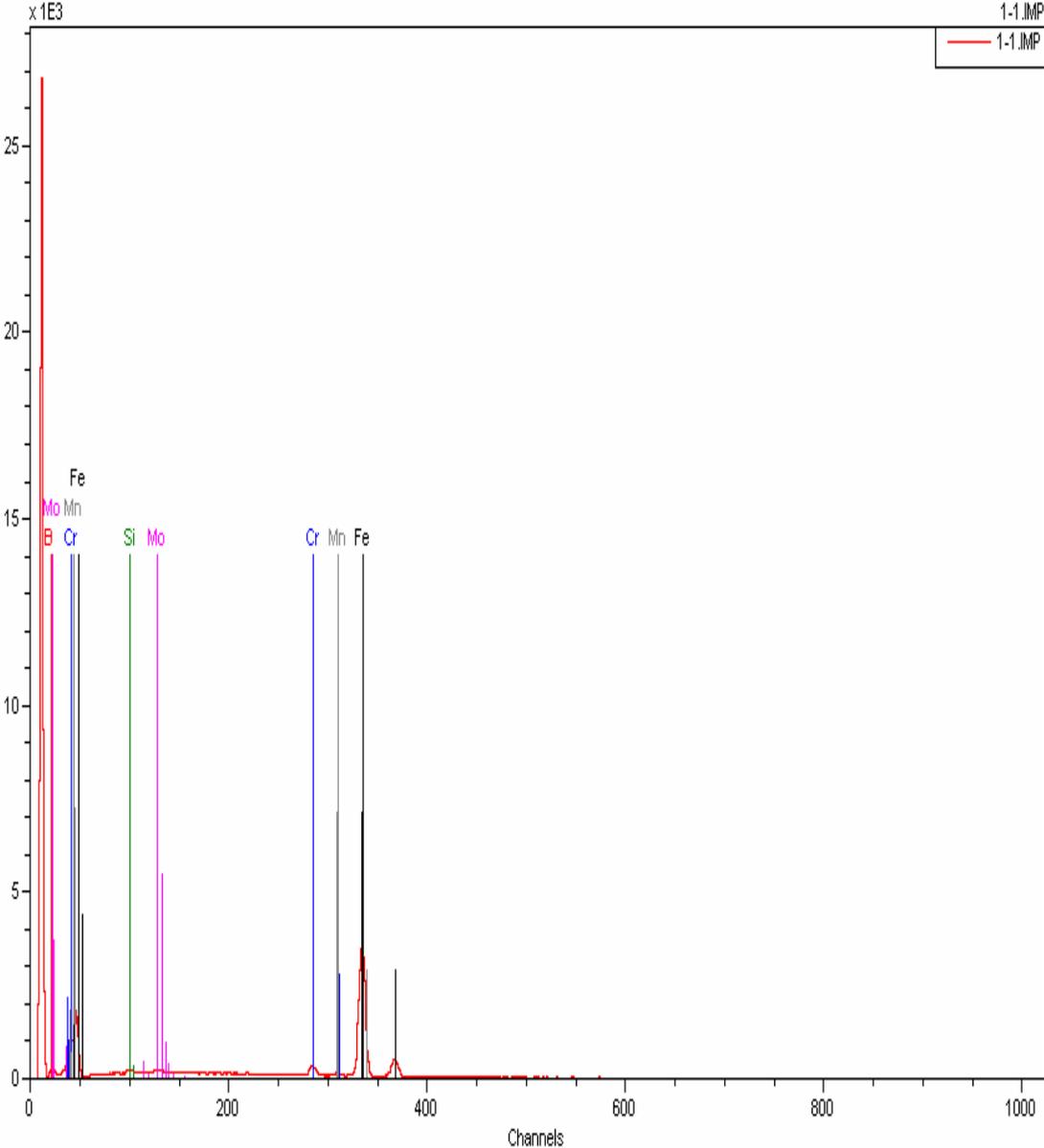


Figure III.2. Microanalyse nitrurée de l'acier 30 CrMo12.

I.3 phases présentes :

L'étude par diffraction des rayons X de l'acier 30CrMo12 nitruré à 520°C a permis d'avoir les spectres de diffraction qui permettent d'identifier les phases présentes dans la couche nitrurée prévisible à partir du diagramme d'équilibre. Ces spectres montrent l'existence du nitru de fer ϵ (Fe_{2-3}N) diffractant suivant les plans (-1-11) et (-1-12) ; du nitrures γ' (Fe_4N) suivant (100), (110), (111), (200), (210) ; la phase α suivant (200) et enfin le nitru formé à partir de l'élément d'alliage Cr qui est CrN (111), (200) et (220).

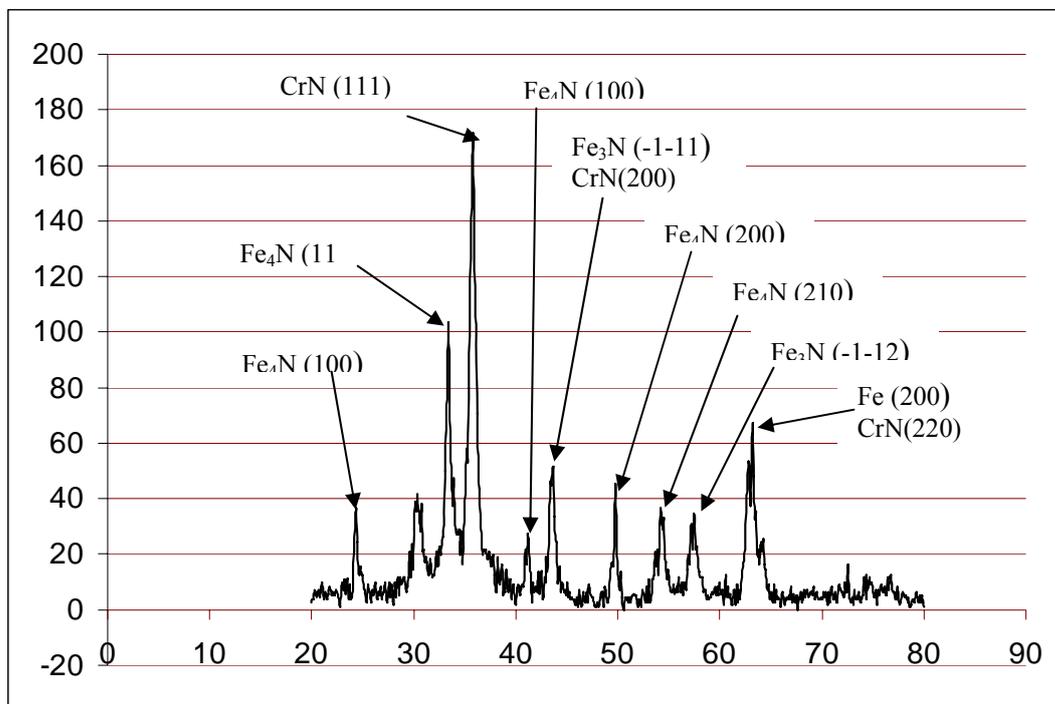


Figure III.3. Profil de la diffraction de l'acier nitruré 30 CrMo12.

I.4 L'allure du profil de microdureté :

La particularité des profils de microdureté de nitruration vient du pseudo palier que l'on peut remarquer au niveau du substrat.

Ce profil a une allure où on distingue trois zones :

- Zone I superficielle qui correspond à une dureté maximale, cette dureté maximale est d'environ 1100 HV.
- Zone II qui correspond à un palier où la dureté diminue brusquement, cette dureté est entre 600 HV et 300 HV.
- Zone III du cœur du matériau non affecté par la nitruration sa dureté est constante elle est environ 220 HV.

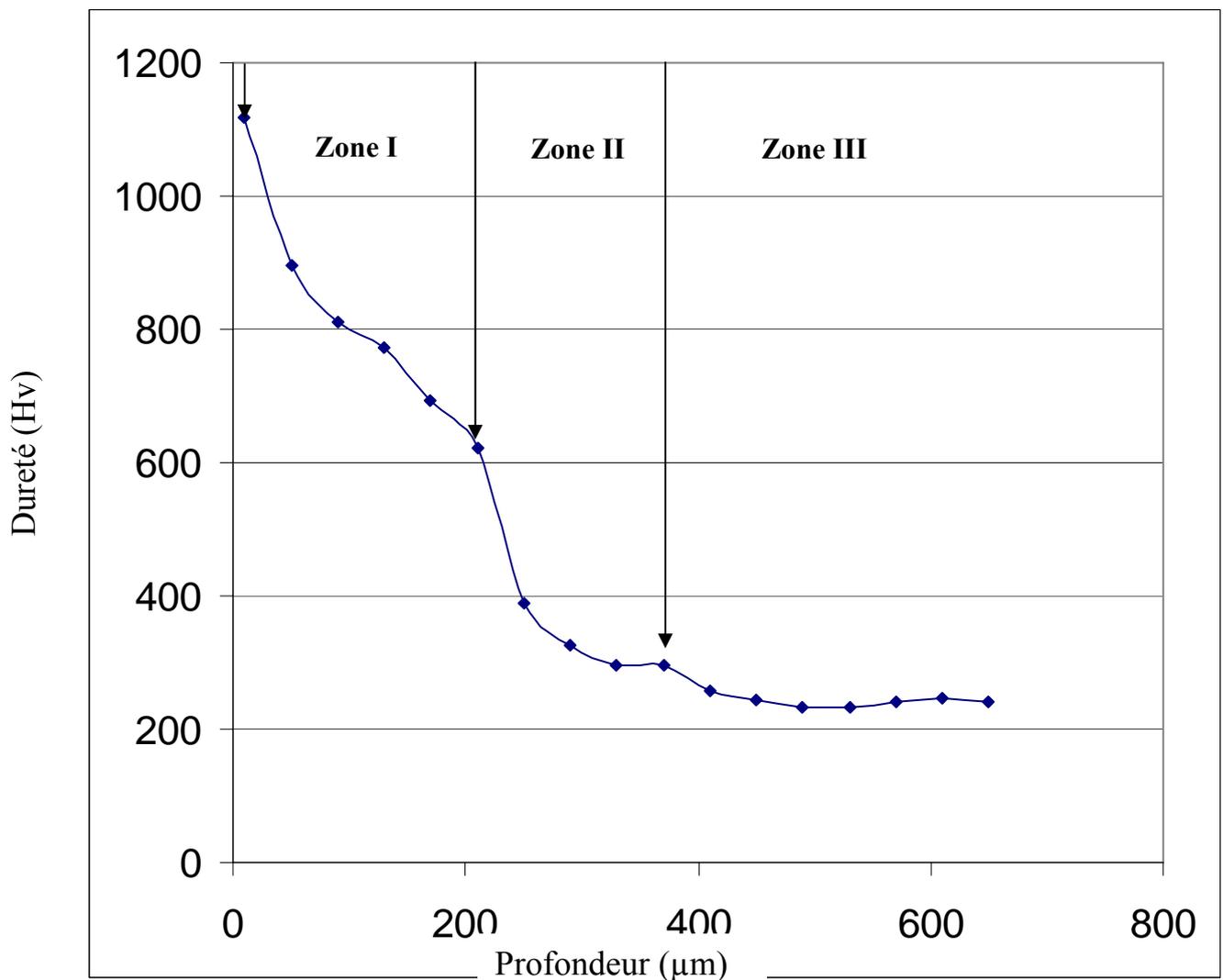


Figure III.4. Profil de microdureté de l'acier nitruré 30 CrMo12.

L'augmentation de la dureté superficielle est une caractéristique principale du traitement de nitruration, et constitue le critère d'appréciation du traitement de par sa profondeur.

Le phénomène de durcissement structural observé au cours de la nitruration de l'acier 30 CrMo12 est dû à l'affinité de l'azote pour le chrome, qui provoque la précipitation cohérente ou semi cohérente du nitrure de structure cubique à faces centrées qui en s'opposant au mouvement des dislocations provoque un durcissement important du matériau.

II. Borocarbonitruration de l'acier 30 CrMo12

II.1. Observations microscopiques :

la microscopie optique réalisée sur une section droite de l'échantillon 30CrMo12 borocarbonitruré montre l'aspect multicouche défini dans la théorie.

La structure de la zone nitrurée correspond donc à :

- Zone extérieure fine blanche, non attaquée par le nital, appelée couche de combinaison.
- Zone intermédiaire, noircie par l'attaque au nital qui correspond à la couche de diffusion.
- Zone du cœur qui correspond au métal de base.

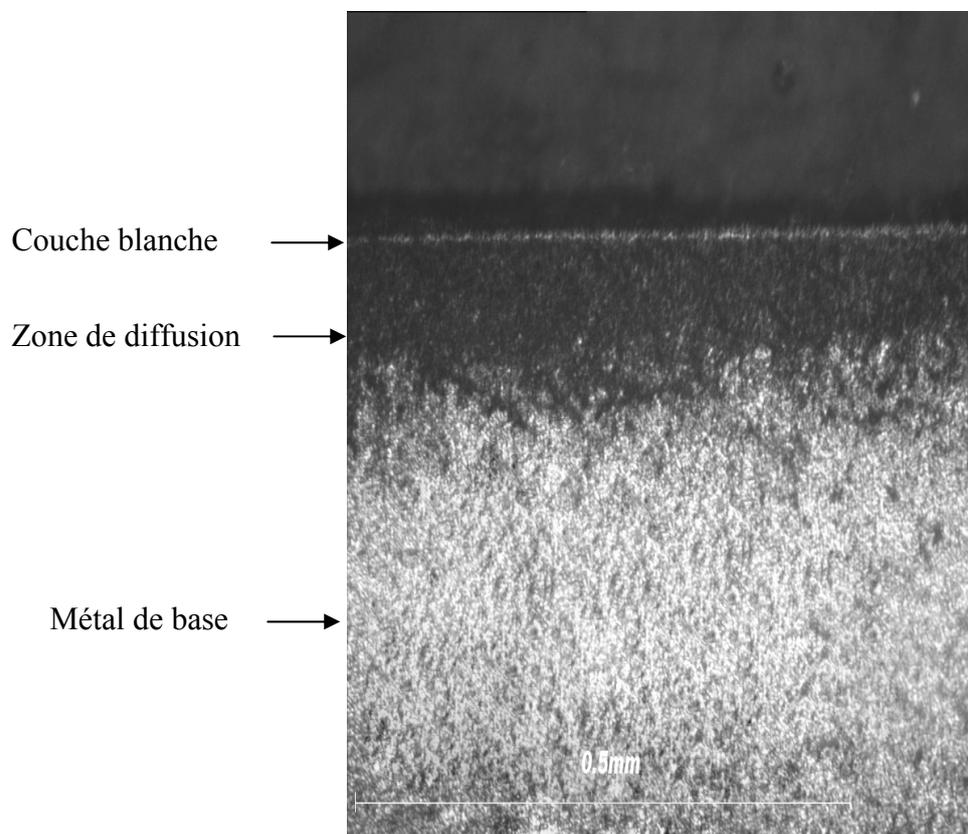


Figure III.5. Micrographie optique d'une couche borocarbonitrurée de l'acier 30 CrMo12.

II.2 Microanalyse :

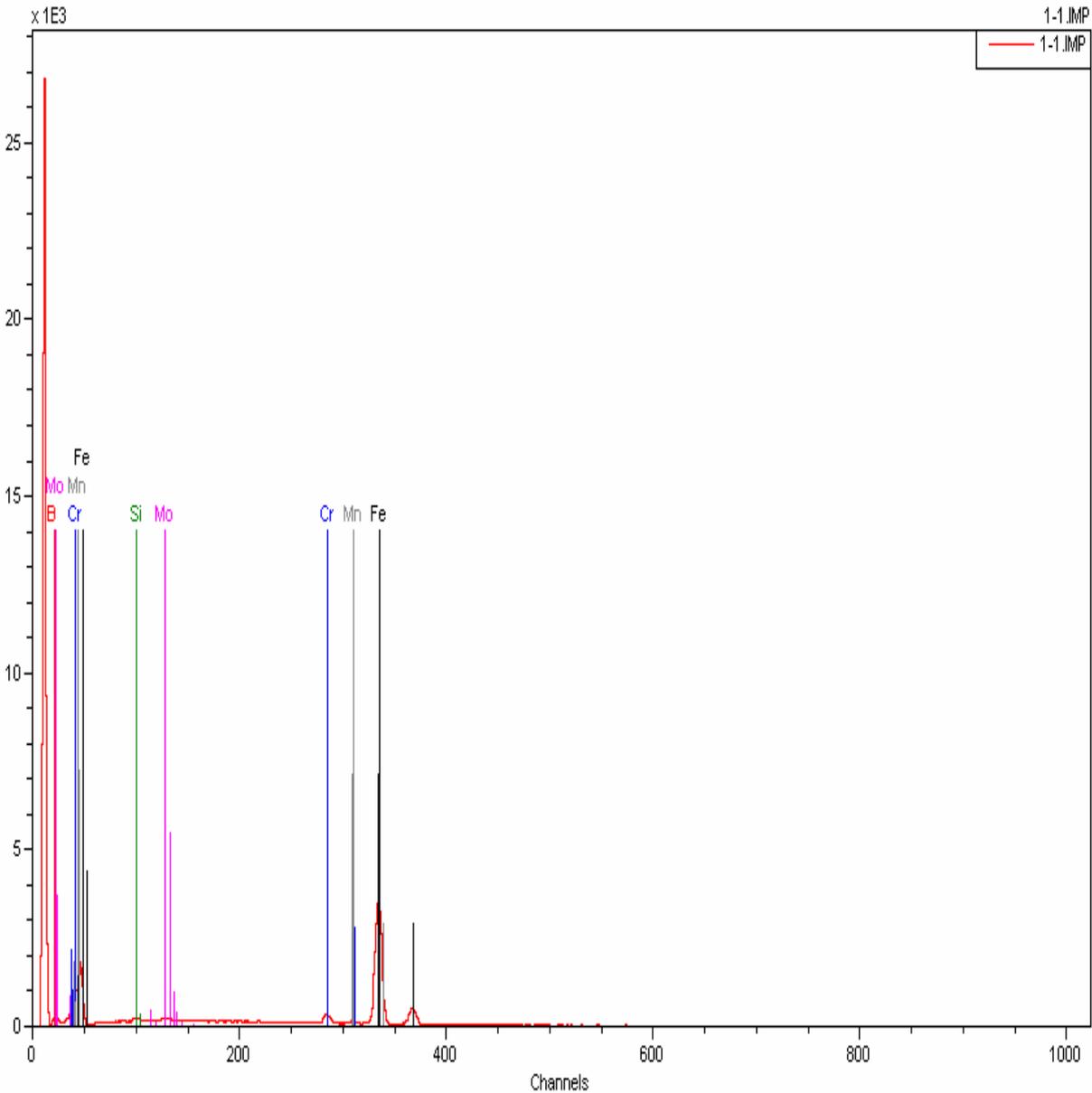


Figure III.6. Microanalyse de l'acier borocarbonitruré 30 CrMo12.

II.3 phases présentes :

L'étude par diffraction des rayons X de l'acier 30CrMo12 qui a subi une Borocarbonituration, montre l'existence des mêmes phases que celles présentes dans la nitruration : du nitrure de fer ϵ (Fe_{2-3}N) diffractant suivant le plan (121); du nitrures γ' (Fe_4N) suivant (100), (110), (210) et enfin le nitrure formé à partir de l'élément d'alliage Cr qui est CrN (111) et (220).

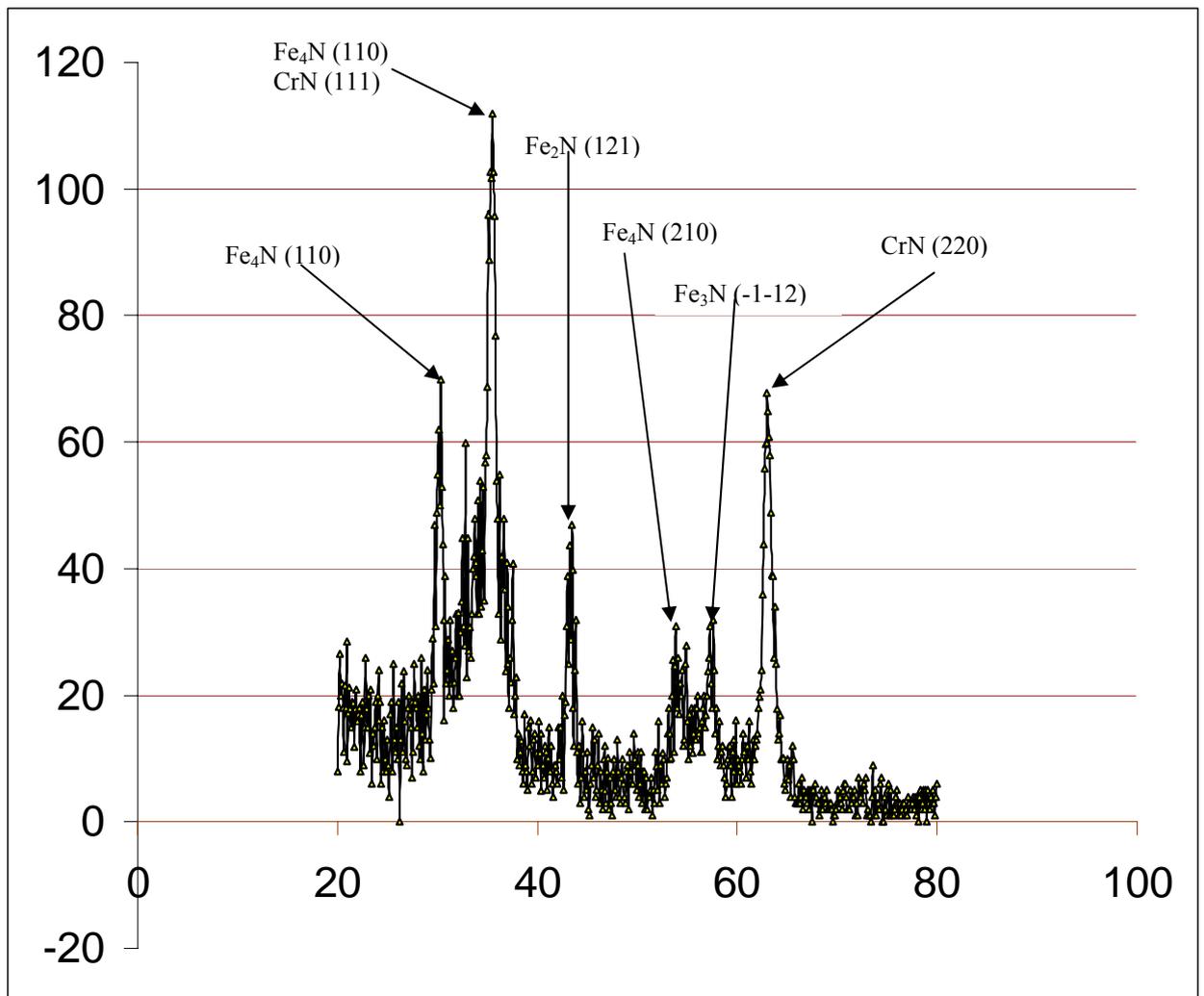


Figure III.7. Profil de la diffraction de l'acier borocarbonitruré 30 CrMo12.

II.4 L'allure du profil de microdureté :

Le profil a une allure où on distingue deux zones :

- Zone I qui correspond à un palier où la dureté diminue brusquement, cette dureté est entre 850 HV et 300 HV.
- Zone II du cœur du matériau non affecté par la nitruration sa dureté est constante elle est environ 220 HV.

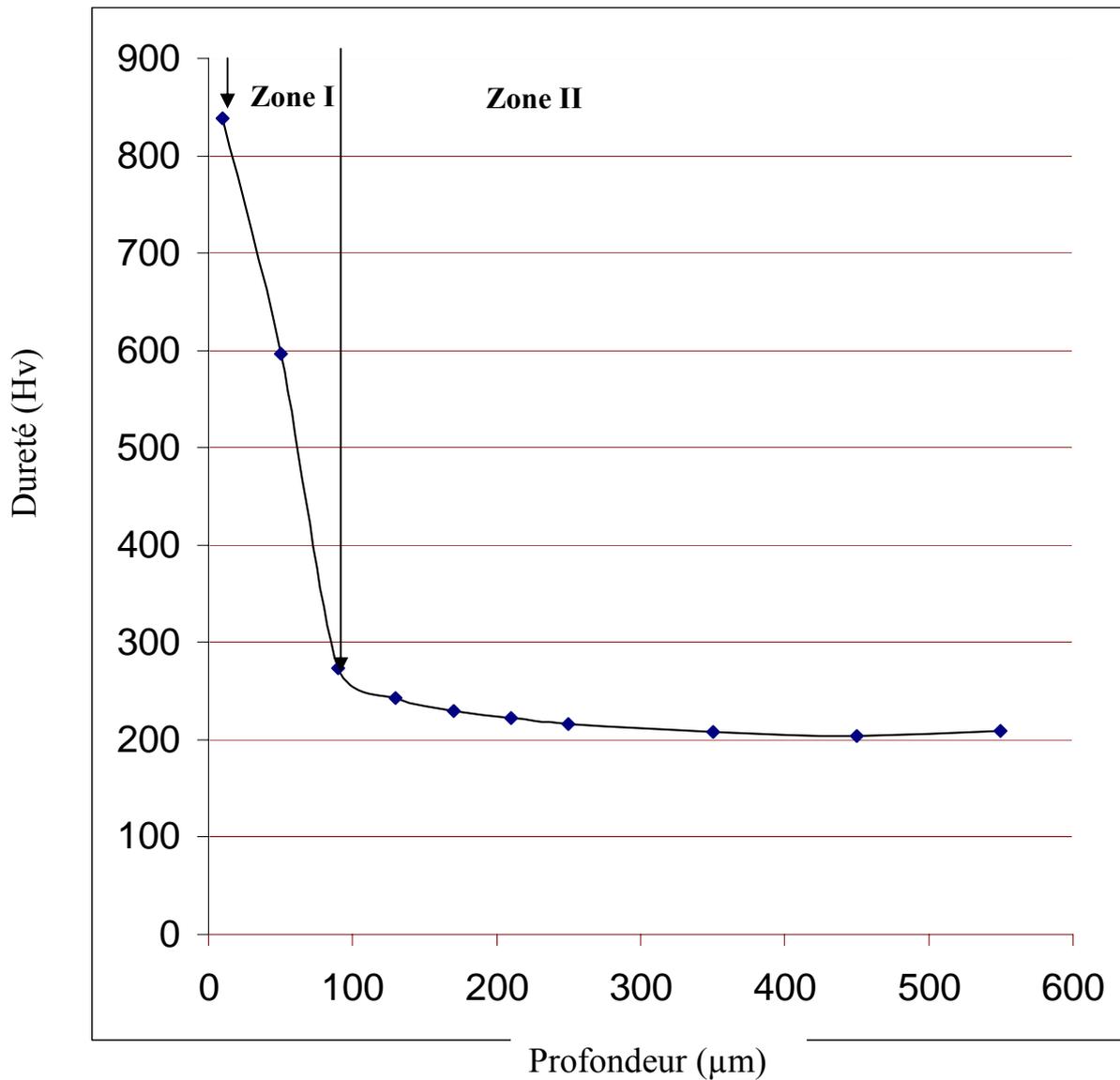


Figure III.8. Profil de microdureté de l'acier borocarbonitruré 30 CrMo12.

III. Borocarbonitruration de l'acier 32 CrMoV 13

III.1. Observations microscopiques :

La microscopie optique réalisée sur une section droite de l'échantillon **32 CrMoV 13** borocarbonitruré montre l'aspect multicouche défini dans la théorie.

La structure de la zone nitrurée correspond donc à :

- Zone extérieure fine blanche, non attaquée par le nital, appelée couche de combinaison.
- Zone intermédiaire, noircie par l'attaque au nital qui correspond à la couche de diffusion.
- Zone du cœur qui correspond au métal de base.

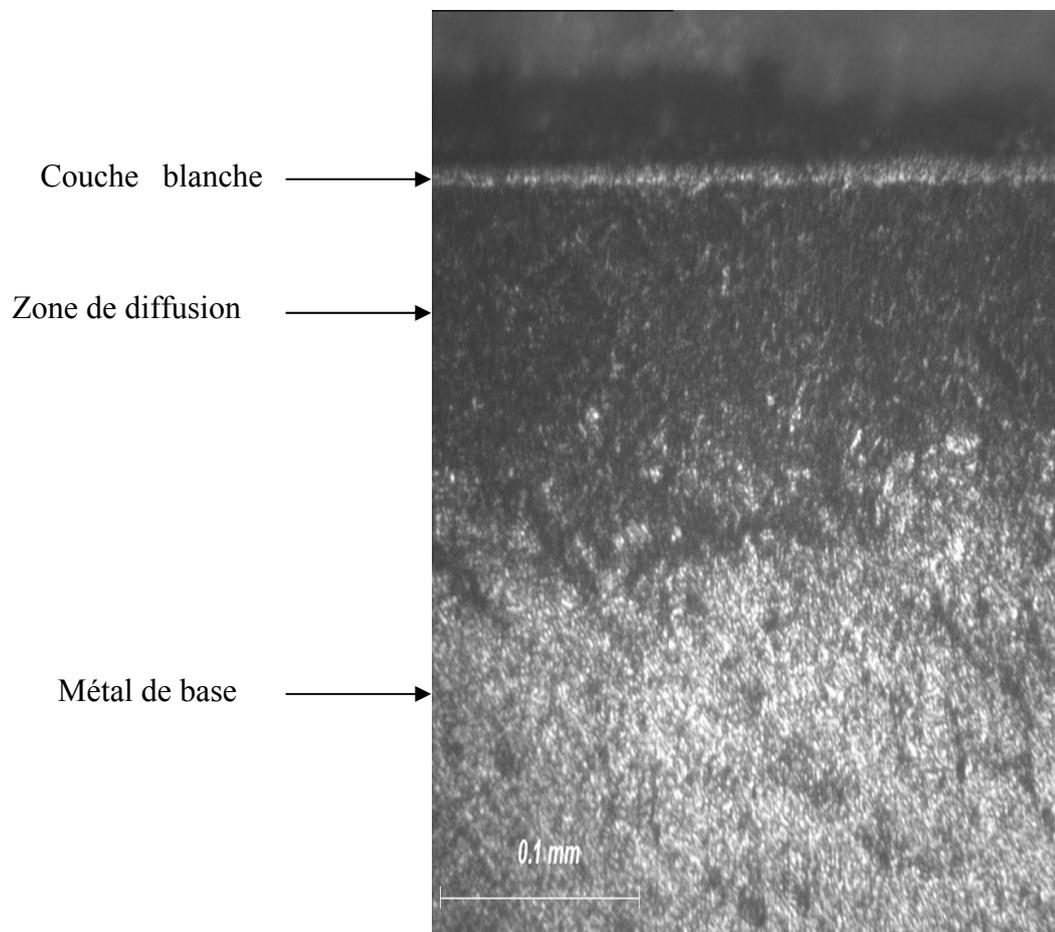


Figure III.9. Micrographie optique d'une couche borocarbonitruré de l'acier 32CrMoV13.

III.2 Microanalyse :

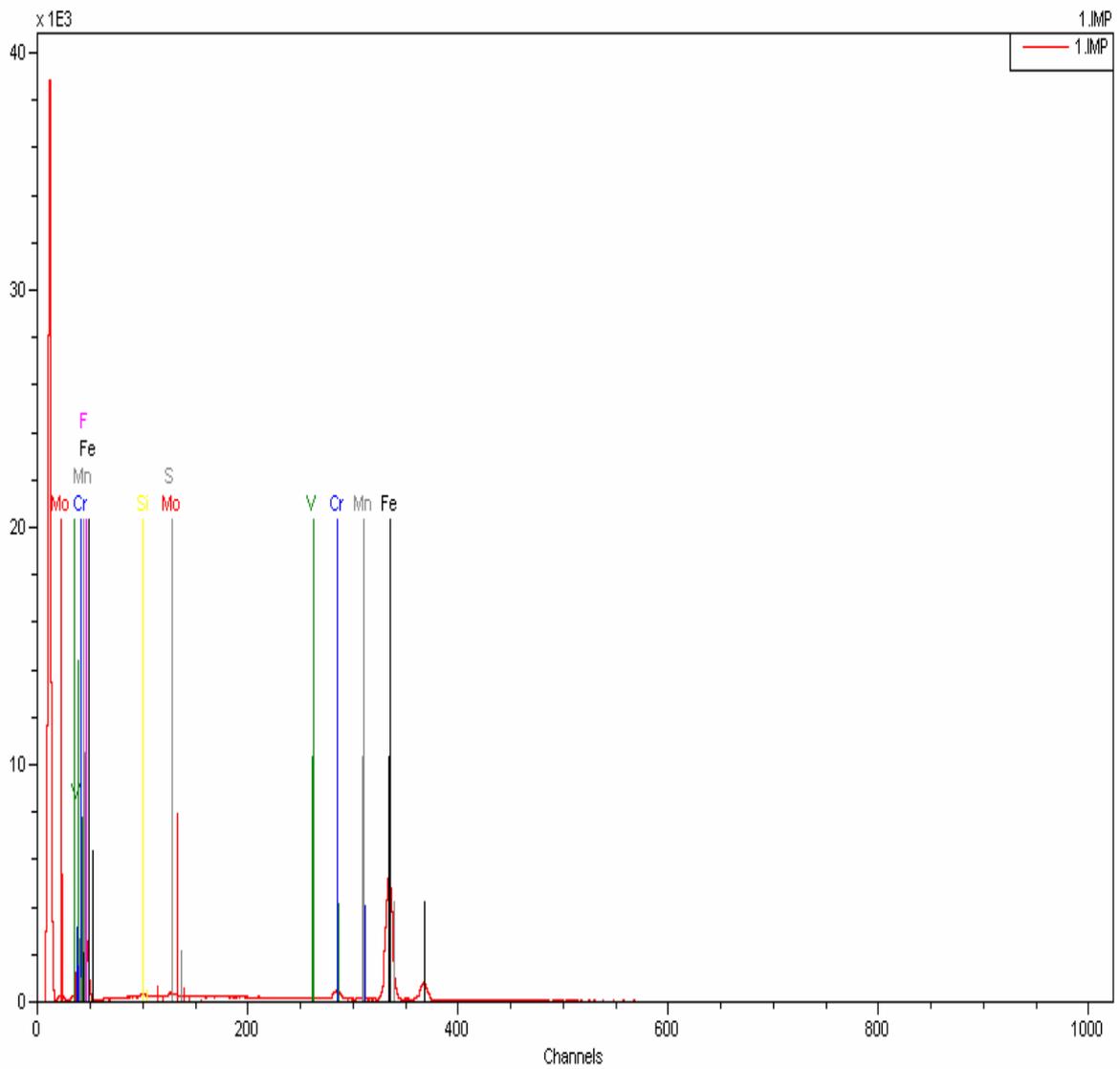


Figure III.10. Microanalyse de l'acier borocarbonitruré 32 CrMoV 13.

III.3 phases présentes :

L'étude par diffraction des rayons X de l'acier 32 CrMoV 13 qui a subi une Borocarbonituration, montre l'existence du nitrure de fer ϵ (Fe_{2-3}N) diffractant suivant le plan (121); du nitrures γ' (Fe_4N) suivant (100), (110), (210) et enfin le nitrure formé à partir de l'élément d'alliage Cr qui est CrN (111), (220).

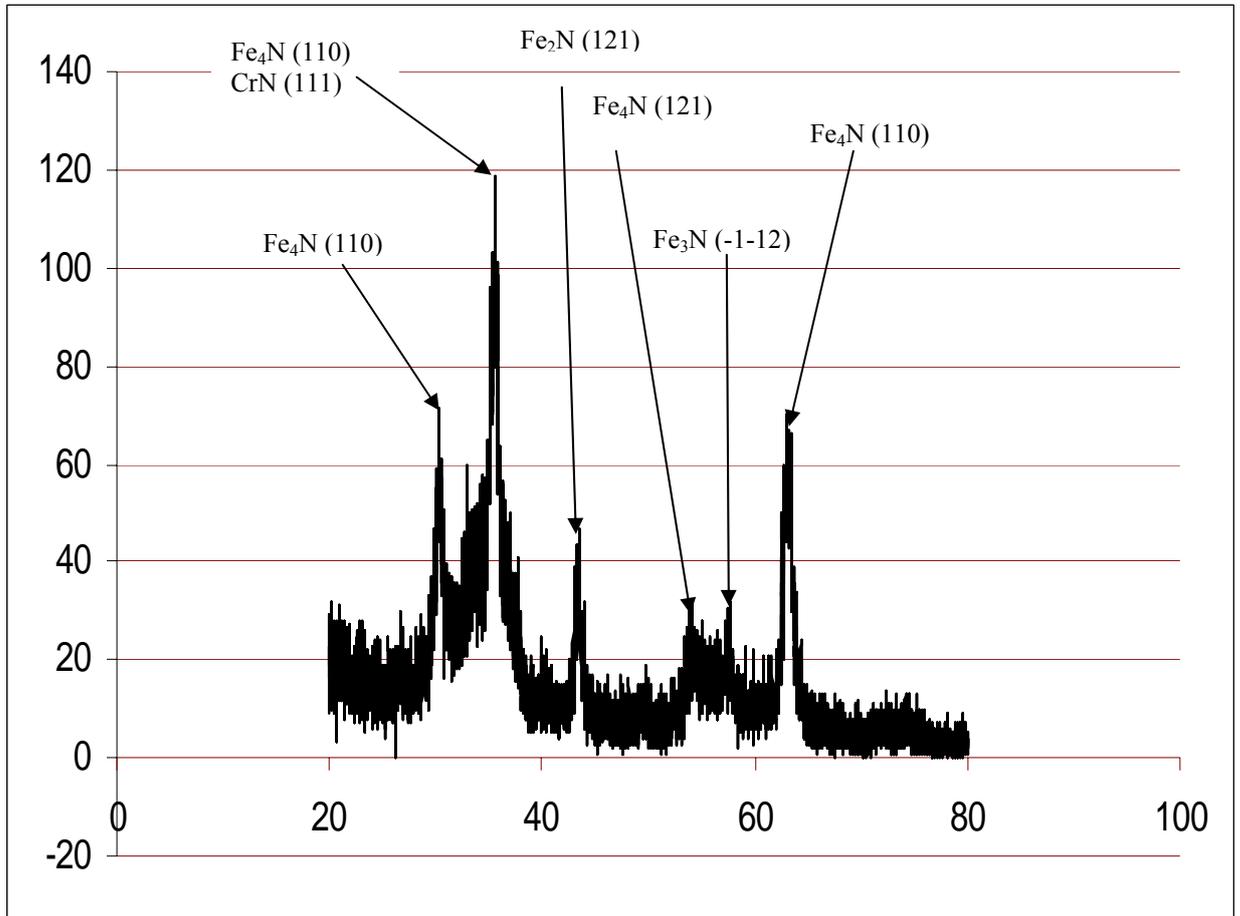


Figure III.11. Profil de la diffraction de l'acier borocarbonitruré 32 CrMoV 13.

III.4 L'allure du profil de microdureté :

Le profil a une allure où on distingue deux zones :

- Zone I qui correspond à un palier où la dureté diminue brusquement, cette dureté est entre 900 HV et 400 HV.
- Zone II du cœur du matériau non affecté par la nitruration sa dureté est constante elle est environ 380 HV.

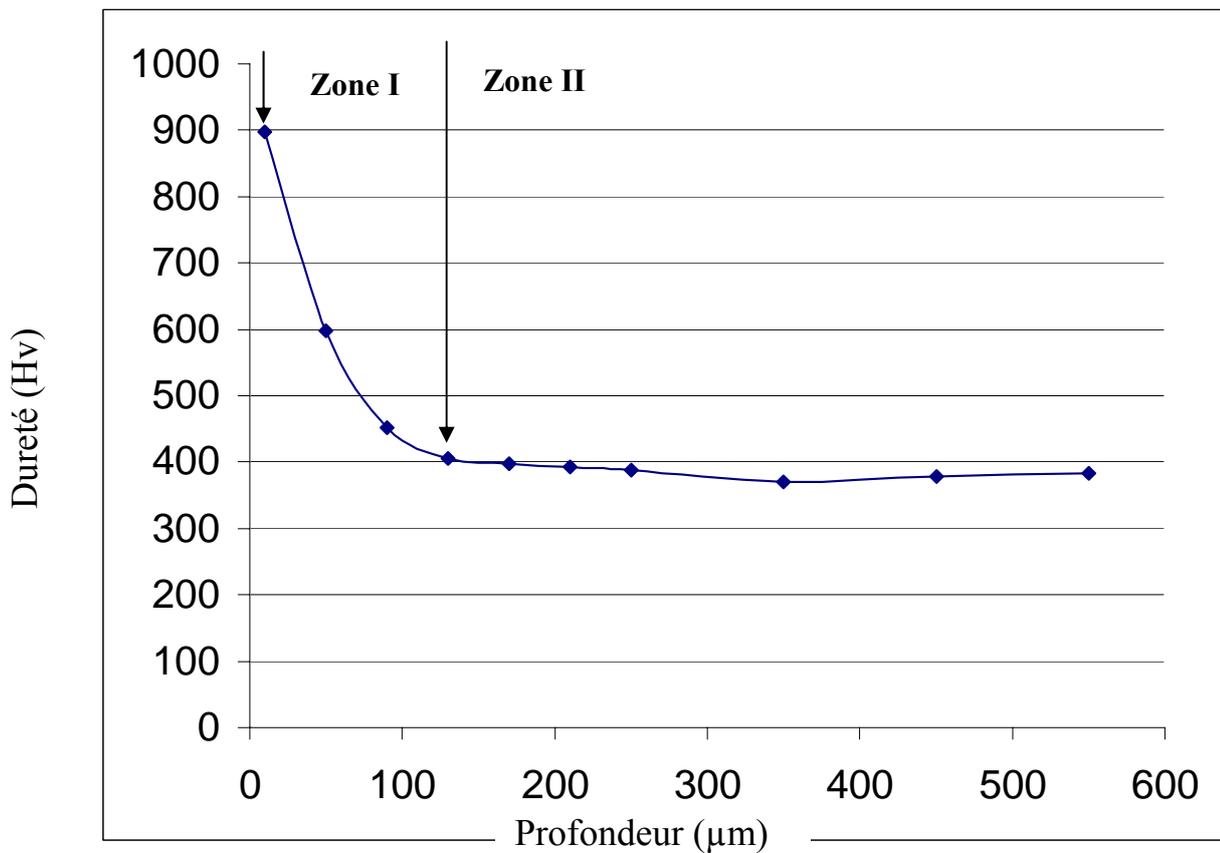


Figure III.12. Profil de microdureté de l'acier borocarbonitruré 32 CrMoV 13.

IV. Tableau Comparatif Entre les Trois Traitements :

Les échantillons Analyse Microstructurale	La nitruration de l'acier 30 CrMo12.	Borocarbonitruration de l'acier 30 CrMo12.	Borocarbonitruration de l'acier 32 CrMoV13.
Microscopie optique	<ul style="list-style-type: none"> - L'épaisseur de la couche de diffusion est de l'ordre de 300µm. - L'homogénéité de la couche de diffusion 	<ul style="list-style-type: none"> - l'épaisseur de la couche de diffusion est entre 100 et 150 µm. - La couche de diffusion n'est pas homogène. 	<ul style="list-style-type: none"> - l'épaisseur de la couche de diffusion est entre 130 et 180 µm. - La couche de diffusion n'est pas homogène.
Les phases présentes	- Les phases présentes sont (Fe ₂₋₃ N), (Fe ₄ N), CrN et Fe.	- Les phases présentes sont (Fe ₂₋₃ N), (Fe ₄ N) et CrN	- Les phases présentes sont (Fe ₂₋₃ N), (Fe ₄ N), CrN.
L'allure du profile de micro dureté	- La présence de trois zones avec un pic de 1100 Hv.	- La présence de deux zones avec un pic de 850 Hv.	- La présence de trois zones avec un pic de 900 Hv.

Conclusion

Notre étude nous a permis de comparer entre deux traitements, le premier la nitruration qui est un traitement très utilisé, et le second la borocarbonituration, qui est un traitement méconnu, mais qui a des qualités à exploiter.

La nitruration est un traitement thermochimique d'une grande importance visant à améliorer la tenue à l'usure, à la fatigue, et aux frottements et à la corrosion. Son intérêt principal réside dans le fait qu'on peut exploiter les possibilités offertes par le diagramme d'équilibre entre les éléments constituant l'alliage et l'azote.

La nitruration en phase gazeuse, constitue un des principaux traitements thermochimiques. Ce procédé est le plus souvent employé en industrie malgré qu'il présente quelques inconvénients tels que l'utilisation d'un four spécifique, la longue durée du traitement ce qui conduit à une consommation élevée de l'énergie et du gaz.

Pour le traitement de borocarbonituration, nous avons abordé l'aspect métallurgique et caractéristiques mécaniques des couches de diffusion, on a pu déduire que :

- Ce traitement donne de bons résultats (dureté à la surface 4 fois plus importantes) même à une température de revenu 520°C.
- Le temps de maintien au four est de 8 heures, donc c'est très réduit par rapport au traitement de nitruration (à partir de 70 heures), donc ce traitement est très bénéfique économiquement.
- La présence des mêmes phases, obtenus lors du traitement de nitruration pour des nuances identiques.
- La couche de diffusion obtenue par nitruration, est plus conséquente de l'ordre de 300 μm , mais pour la borocarbonituration est moins importante (de l'ordre de 150 μm).
- Pour un même traitement la dureté surfacique pour les deux nuances, est presque égale (900 Hv pour le 32CDV13 et 850 Hv pour le 30CD12) cette différence est due à la présence du vanadium (formation du V_2N).

Présentation du modèle de diffusion :

1. Introduction :

La modélisation mathématique des traitements thermochimiques est nécessaire en vue d'étudier la cinétique de croissance des couches borurées, dont les paramètres sont :

- La température.
- Le temps.
- La concentration superficielle en bore.

2. Modèle de diffusion :

Le phénomène de diffusion du bore atomique dans le Fer 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 :

$$\frac{dc}{dt} = D * \frac{d^2c}{dx^2} \quad (\text{IV .1})$$

La germination et la croissance des phases obéissent aux critères thermodynamiques. Le passage du domaine d'existence de la phase FeB vers celui de Fe₂B, puis vers le substrat se fait par une discontinuité de composition à travers les interfaces (Fe₂B/FeB) et (Fe₂B/Fe).

La précipitation des deux phases (FeB et Fe₂B) n'est possible que si la limite de solubilité du bore est atteinte dans le substrat, en conformité avec les prévisions du diagramme d'équilibre Fe-B et elles se développent pendant le processus de diffusion.

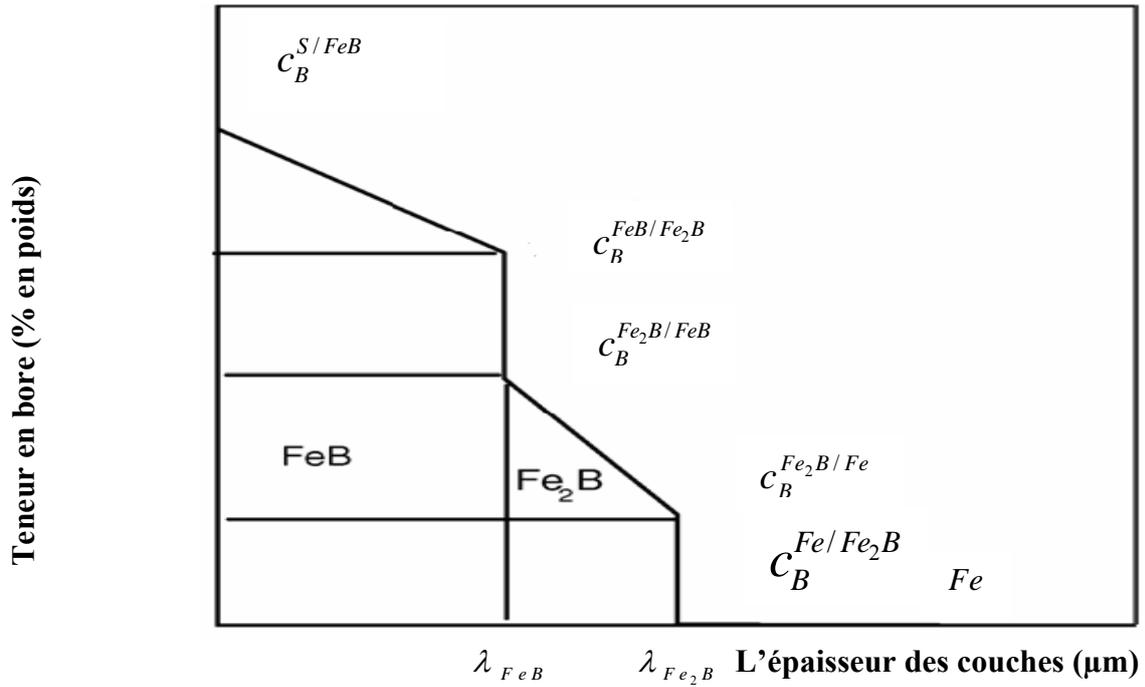


Fig.IV.1 : Profil schématique de la concentration du bore dans les phases (FeB, Fe₂B et Fe) en fonction de l'épaisseur.

- **Phase FeB:**

On a $c_B^{FeB}(x,t) = a_1 + b_1 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B^{FeB}t}}\right)$

Pour $0 \leq x \leq \lambda_{FeB}$

Avec $\lambda_{FeB} = k_{FeB} \sqrt{t}$

$$w_{FeB} = \left[\frac{(c_B^{S/FeB} - c_B^{FeB/Fe_2B})}{2} + (c_B^{FeB/Fe_2B} - c_B^{Fe_2B/FeB}) \right]$$

$$w_{FeB} * \frac{d\lambda_{FeB}}{dt} = (J_{FeB} - J_{Fe_2B})_{x=\lambda_{FeB}} \quad (IV.2)$$

- **Phase Fe₂B:**

On a $c_B^{Fe_2B}(x,t) = a_2 + b_2 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}t}}\right)$

Pour $\lambda_{FeB} \leq x \leq \lambda_{Fe_2B}$

Avec

$$\lambda_{Fe_2B} = k_{Fe_2B} \sqrt{t}$$

$$\frac{(c_B^{Fe_2B/FeB} - c_B^{Fe_2B/Fe})}{2} * \left(\frac{d\lambda_{FeB}}{dt} \right) + \left[\frac{(c_B^{Fe_2B/FeB} - c_B^{Fe_2B/Fe})}{2} + (c_B^{Fe_2B/Fe} - c_B^{Fe/Fe_2B}) \right] \frac{d\lambda_{Fe_2B}}{dt} = (J_{Fe_2B} - J_{Fe})_{x=\lambda_{Fe_2B}} \quad (IV.3)$$

3. Condition d'application du modèle :

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 riches en bore qui sont respectivement FeB et Fe₂B contenant 16,23% et 8,83% en poids de bore.

Ces deux phases sont considérées stoechiométriques 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 [18]:

- Diffusion du bore atomique dans un milieu semi- infini.
- L'établissement d'un équilibre thermodynamique locale aux interfaces.
- Le régime de croissance des couches borurées suit une loi parabolique.
- Le volume massique partiel de toutes les phases est le même.
- Absence de la porosité sur les surfaces et dans les couches borurées.
- Une concentration superficielle du bore constante.
- Le coefficient de diffusion du bore dans chaque phase est constant est indépendant de la concentration.
- Les borures de Fer germent instantanément (pas de temps d'incubation).
- Les cristaux des borures de fer croissent perpendiculairement au flux de diffusion.
- le développement des interfaces est parallèle à la surface traitée.
- les diffusions à travers les joints de gains sont négligées
- 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.

3.1. Données thermodynamiques :

A la surface du matériau : $c_B^{S/FeB} = 27.26\%$ en poids

A l'interface (FeB/Fe₂B) : $c_B^{FeB/Fe_2B} = c_B^{Fe_2B/FeB} = 16.23\%$ en poids

A l'interface (Fe₂B/Fe) : $c_B^{Fe/Fe_2B} = 8.83\%$ et $c_B^{Fe_2B/Fe} = 35 * 10^{-4}\%$ en poids

3.2. Les coefficients de diffusion du bore :

Les valeurs des coefficients de diffusion, exprimées en m²/s, du bore dans les phases FeB et Fe₂B sont tirées de la référence [19]. Tandis que les coefficients de diffusion, exprimées en m²/s, du bore dans le fer α et le fer γ sont pris de la référence [20].

- **Pour le Fer :**

$$D_B^{\alpha-Fe} = 8.3 * 10^{-9} \exp\left(-\frac{62.7kJ / mol}{RT}\right) \text{ pour } T < 1184.6K.$$

$$D_B^{\gamma-Fe} = 4.4 * 10^{-8} \exp\left(-\frac{81.5kJ / mol}{RT}\right) \text{ Pour } T > 1184.6 K.$$

Avec $R=8.32 \text{ J/mol.K}$

- **Pour le Fer Armco :**

Pour $1023 < T < 1273K$

$$\ln(D_{FeB}) = \left(-\frac{175.08kJ / mol}{RT} - 10.9859\right) m^2 / s$$

$$\ln(D_{Fe_2B}) = \left(-\frac{157.07kJ / mol}{RT} - 11.3148\right) m^2 / s$$

- **Pour l'alliage Fe-Cr à 0.5 % en poids :**

Pour $1023 < T < 1273K$

$$\ln(D_{FeB}) = \left(-\frac{178.15kJ / mol}{RT} - 10.3892\right) m^2 / s$$

$$\ln(D_{Fe_2B}) = \left(-\frac{156.2kJ / mol}{RT} - 11.335\right) m^2 / s$$

- **Pour l'alliage Fe-Cr à 4 % en poids :**

Pour $1023 < T < 1273K$

$$\ln(D_{FeB}) = \left(-\frac{288.43kJ / mol}{RT} + 1.24791\right) m^2 / s$$

$$\ln(D_{Fe_2B}) = \left(-\frac{212.12kJ / mol}{RT} - 6.57438\right) m^2 / s$$

4. Conditions initiales et limites:

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 telle que :

$$C_i(x,t) = a_i + b_i \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B^i t}}\right) \quad (\text{IV.4})$$

i= FeB, Fe₂B, Fe.

a_i et b_i sont des constantes dépendant des conditions initiales et limites de boruration.

4.1. Conditions initiales :

$$\text{À } t=0, c(x, 0)=0 \quad \forall x$$

4.2. Conditions aux limites pour la phase FeB :

Dans cette phase on a $x \geq \lambda_{Fe_2B}$

En remplaçant dans l'équation (1) ; on trouve :

$$\text{À } x=0, c_B^{FeB}(x=0,t) = c_B^{S/FeB}$$

$$\text{Et quand } x = \lambda_{FeB}, c_B^{FeB}(x = \lambda_{FeB}, t) = c_B^{FeB/Fe_2B}$$

Calcul de a_1 et b_1 :

$$\text{On a } c_B^{S/FeB} = a_1 + b_1 \operatorname{erf}(0) = a_1$$

$$\text{Et } c_B^{FeB/Fe_2B} = a_1 + b_1 \operatorname{erf}\left(\frac{k_{FeB}}{2\sqrt{D_B^{FeB}}}\right)$$

$$\text{On obtient } (c_B^{S/FeB} - c_B^{FeB/Fe_2B}) = -b_1 \operatorname{erf}\left(\frac{k_{FeB}}{2\sqrt{D_B^{FeB}}}\right)$$

$$\text{Alors } b_1 = \frac{(c_B^{FeB/Fe_2B} - c_B^{S/FeB})}{\operatorname{erf}\left(\frac{k_{FeB}}{2\sqrt{D_B^{FeB}}}\right)}$$

La concentration du bore dans la phase FeB est donnée par :

$$c_B^{FeB}(x,t) = c_B^{S/FeB} + \frac{(c_B^{FeB/Fe_2B} - c_B^{S/FeB})}{\operatorname{erf}\left(\frac{k_{FeB}}{2\sqrt{D_B^{FeB}}}\right)} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B^{FeB} t}}\right) \quad (\text{IV.5})$$

4.3. Conditions aux limites pour la phase Fe₂B:

On a $\lambda_{FeB} \leq x \leq \lambda_{Fe_2B}$

Quand $x = \lambda_{FeB}$, $c_B^{Fe_2B}(\lambda_{FeB}, t) = c_B^{FeB/Fe_2B}$

Et si $x = \lambda_{Fe_2B}$, $c_B^{Fe_2B}(\lambda_{Fe_2B}, t) = c_B^{Fe_2B/Fe}$

On a
$$c_B^{FeB/Fe_2B} = a_2 + b_2 \operatorname{erf}\left(\frac{k_{FeB}}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}}}\right)$$

Et

$$c_B^{Fe_2B/Fe} = a_2 + b_2 \operatorname{erf}\left(\frac{k_{Fe_2B}}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}}}\right)$$

Donc $(c_B^{FeB/Fe_2B} - c_B^{Fe_2B/Fe}) = b_2 \left(\operatorname{erf}\left(\frac{k_{FeB}}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{k_{Fe_2B}}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}}}\right) \right)$

$$\text{Alors } b_2 = \frac{(c_B^{FeB/Fe_2B} - c_B^{Fe_2B/Fe})}{\left(\operatorname{erf}\left(\frac{k_{FeB}}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{k_{Fe_2B}}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}}}\right) \right)}$$

$$a_2 = c_B^{FeB/Fe_2B} - \frac{(c_B^{FeB/Fe_2B} - c_B^{Fe_2B/Fe})}{\left(\operatorname{erf}\left(\frac{k_{FeB}}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{k_{Fe_2B}}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}}}\right) \right)} \left(\frac{k_{FeB}}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}}} \right)$$

La concentration du bore dans la phase Fe₂B s'exprime par :

$$c_B^{Fe_2B}(x, t) = c_B^{FeB/Fe_2B} + \frac{\left(\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{k_{FeB}}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}}}\right) \right)}{\left(\operatorname{erf}\left(\frac{k_{FeB}}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{k_{Fe_2B}}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}}}\right) \right)} (c_B^{FeB/Fe_2B} - c_B^{Fe_2B/Fe}) \quad (\text{IV.6})$$

4.4. Conditions aux limites pour le substrat :

On a $x \geq \lambda_{Fe_2B}$

Quand $x = \lambda_{Fe_2B}$, $c_B^{Fe}(\lambda_{Fe_2B}, t) = c_B^{Fe_2B/Fe}$

Et si $x \rightarrow \infty$, $c_B^{Fe}(\infty, t) = 0$

Donc
$$c_B^{Fe_2B/Fe} = a_3 + b_3 \operatorname{erf}\left(\frac{k_{Fe_2B}}{2\sqrt{D_B^{Fe}}}\right)$$

Et

$$0 = a_3 + b_3 \operatorname{erf}(\infty)$$

Alors
$$b_3 = -a_3$$

$$(c_B^{Fe_2B/Fe} - 0) = b_3 \left(\operatorname{erf}\left(\frac{k_{Fe_2B}}{2\sqrt{D_B^{Fe}}} - 1\right) \right)$$

D'où
$$b_3 = \frac{c_B^{Fe_2B/Fe}}{\left(\operatorname{erf}\left(\frac{k_{Fe_2B}}{2\sqrt{D_B^{Fe}}} - 1\right) \right)}$$

La concentration du bore dans le fer s'écrit comme suit :

$$c_B^{Fe}(x,t) = \frac{c_B^{Fe_2B/Fe} \left(\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B^{Fe}}} - 1\right) \right)}{\left(\operatorname{erf}\left(\frac{k_{Fe_2B}}{2\sqrt{D_B^{Fe}}} - 1\right) \right)} \quad (\text{IV.7})$$

En fonction des conditions initiales et limites du problème de diffusion, on a aisément établi le gradient de concentration du bore dans chaque domaine d'existence des phases considérées.

5. Méthode de calcul utilisée

Pour déterminer les constantes cinétiques de diffusion k_{FeB} et k_{Fe_2B} , il faut considérer la conservation de matière à travers les interfaces de phase en égalisant les flux massiques du bore arrivant et quittant celles-ci pendant un temps infinitésimal dt .

Les valeurs k_{FeB} et k_{Fe_2B} peuvent être déterminées numériquement par la méthode de Newton-Raphson en utilisant le logiciel **MATLAB 6.5**.

La résolution du système d'équations non linéaire représenté par les deux équations II.2 et II.3 a permis d'estimer les valeurs numériques des constantes k_{FeB} et k_{Fe_2B} en fonction des paramètres de boruration qui sont : la température, le temps et la concentration en surface du bore.

Résultats de la simulation :

L'application du modèle de diffusion à la boruration par les poudres au fer ARMCO et aux alliages Fe-Cr à 0.5 et 4 %Cr en poids a été effectuée sur la base des résultats expérimentaux tirés de la littérature [20].

Ce modèle de diffusion a été validé suite à un rapprochement effectué entre les résultats de la simulation et les données expérimentales trouvées dans [20].

Ces données expérimentales ont été obtenues en variant le temps de 2 à 10 h pour une gamme de températures allant de 1023 à 1273 K pour le fer ARMCO et de 1073 à 1173 K pour les deux alliages Fe-Cr.

Le tableau V.1 regroupe les données expérimentales et théoriques relatives à la détermination des constantes cinétiques de diffusion.

Température (K)	Fer Armco				Fe-0.5%Cr				Fe-4%Cr			
	FeB		Fe ₂ B		FeB		Fe ₂ B		FeB		Fe ₂ B	
	K exp ($\mu\text{ms}^{-1/2}$)	K mod ($\mu\text{ms}^{-1/2}$)	K exp ($\mu\text{ms}^{-1/2}$)	K mod ($\mu\text{ms}^{-1/2}$)	K exp ($\mu\text{ms}^{-1/2}$)	K mod ($\mu\text{ms}^{-1/2}$)	K exp ($\mu\text{ms}^{-1/2}$)	K mod ($\mu\text{ms}^{-1/2}$)	K exp ($\mu\text{ms}^{-1/2}$)	K mod ($\mu\text{ms}^{-1/2}$)	K exp ($\mu\text{ms}^{-1/2}$)	K mod ($\mu\text{ms}^{-1/2}$)
1023	0.05	0.06	0.36	0.36	–	–	–	–	–	–	–	–
1073	0.11	0.10	0.54	0.56	0.12	0.12	0.6	0.59	0.11	0.10	0.31	0.30
1123	0.19	0.16	0.82	0.84	0.22	0.20	0.87	0.88	0.25	0.23	0.54	0.54
1173	0.29	0.25	1.32	1.21	0.31	0.31	1.29	1.27	0.52	0.48	1.00	0.94
1273	0.50	0.53	2.20	2.30	–	–	–	–	–	–	–	–

Tableau V.1 : Valeurs théoriques et expérimentales de la constante de diffusion à différentes températures.

1. Evolution de l'épaisseur des couches borurées en fonction du temps :

D'après les résultats du tableau III.1, on a pu déterminer les épaisseurs des couches borurées en fonction du temps avec :

$$\lambda = k\sqrt{t}$$

Où : k : constante de diffusion ($\mu\text{ms}^{-1/2}$).

t : le temps de diffusion exprimé en secondes.

1.1. Pour le fer ARMCO :

- **Pour la couche FeB :**

Les valeurs des l'épaisseurs de la couche borurée en fonction du temps à différentes températures dans les deux cas (expérimentale et théorique) sont :

Pour T=1023 K

\sqrt{t} (s ^{1/2})	84.852	120	146.96	169.70	189.73
λ_{FeB} (mod.) μm	5.32	7.52	9.22	10.64	11.90
λ_{FeB} (exp.) μm	4.92	6.96	8.52	09.84	11.0043

Pour T=1073 K

\sqrt{t} (s ^{1/2})	84.852	120	146.96	169.70	189.73
λ_{FeB} (mod.) μm	8.87	12.54	15.36	17.74	19.84
λ_{FeB} (exp.) μm	9.67	13.68	16.75	19.34	21.62

Pour T=1123 K

\sqrt{t} (s ^{1/2})	84.852	120	146.96	169.70	189.73
λ_{FeB} (mod.) μm	14.1227	19.97	24.46	28.24	31.57
λ_{FeB} (exp.) μm	16.63	23.52	28.80	33.26	37.18

Pour T=1173 K

\sqrt{t} (s ^{1/2})	84.852	120	146.96	169.70	189.73
λ_{FeB} (mod.) μm	21.58	30.52	37.38	43.17	48.26
λ_{FeB} (exp.) μm	24.94	35.28	43.20	49.89	55.78

Pour T=1273 K

\sqrt{t} (s ^{1/2})	84.852	120	146.96	169.70	189.73
λ_{FeB} (mod.) μm	45.55	64.42	78.89	91.10	101.86
λ_{FeB} (exp.) μm	42.59	60.24	73.77	85.18	95.24

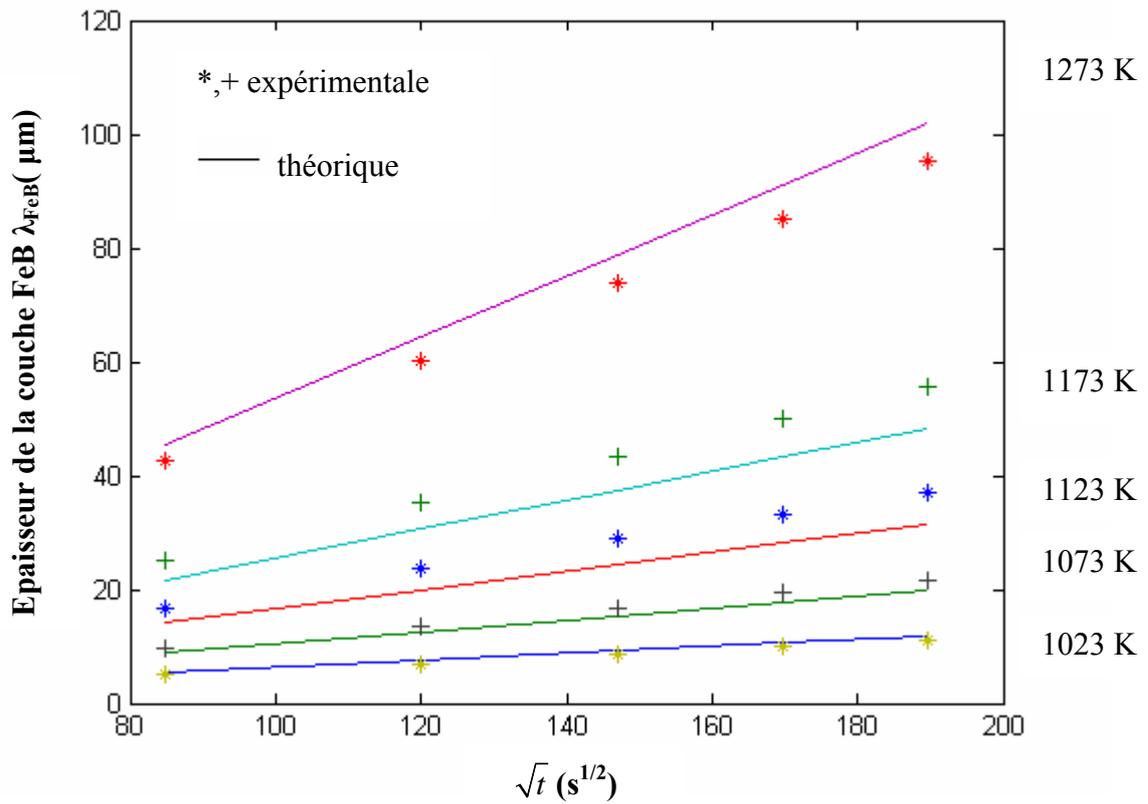


Fig.V.1 L'épaisseur de couche FeB en fonction de la racine carrée du temps.

• **Pour la couche Fe₂B :**

Les valeurs des l'épaisseurs de la couche Fe₂B en fonction du temps à différentes températures dans les deux cas (expérimentale et théorique) sont :

Pour T=1023 K

\sqrt{t} (s ^{1/2})	84.852	120	146.96	169.70	189.73
λ_{Fe_2B} (mod.) μm	31.07	43.94	53.82	62.15	69.48
λ_{Fe_2B} (exp.) μm	31.05	43.92	53.78	62.11	69.44

Pour T=1073 K

\sqrt{t} (s ^{1/2})	84.852	120	146.96	169.70	189.73
λ_{Fe_2B} (mod.) μm	48.06	67.98	83.25	96.13	107.48
λ_{Fe_2B} (exp.) μm	45.82	64.8	79.35	91.63	102.45

Pour T=1123 K

\sqrt{t} (s ^{1/2})	84.852	120	146.96	169.70	189.73
λ_{Fe_2B} (mod.) μm	71.54	101.186	123.919	143.094	159.98
λ_{Fe_2B} (exp.) μm	70.08	99.12	121.388	140.17	156.71

Pour T=1173 K

\sqrt{t} (s ^{1/2})	84.852	120	146.96	169.70	189.73
λ_{Fe_2B} (mod.) μm	102.98	145.64	178.36	205.96	230.27
λ_{Fe_2B} (exp.) μm	112.68	159.36	195.16	225.36	251.96

Pour T=1273 K

\sqrt{t} (s ^{1/2})	84.852	120	146.96	169.70	189.73
λ_{Fe_2B} (mod.) μm	195.98	277.16	339.43	391.95	438.21
λ_{Fe_2B} (exp.) μm	187.35	264.96	324.48	374.69	418.92

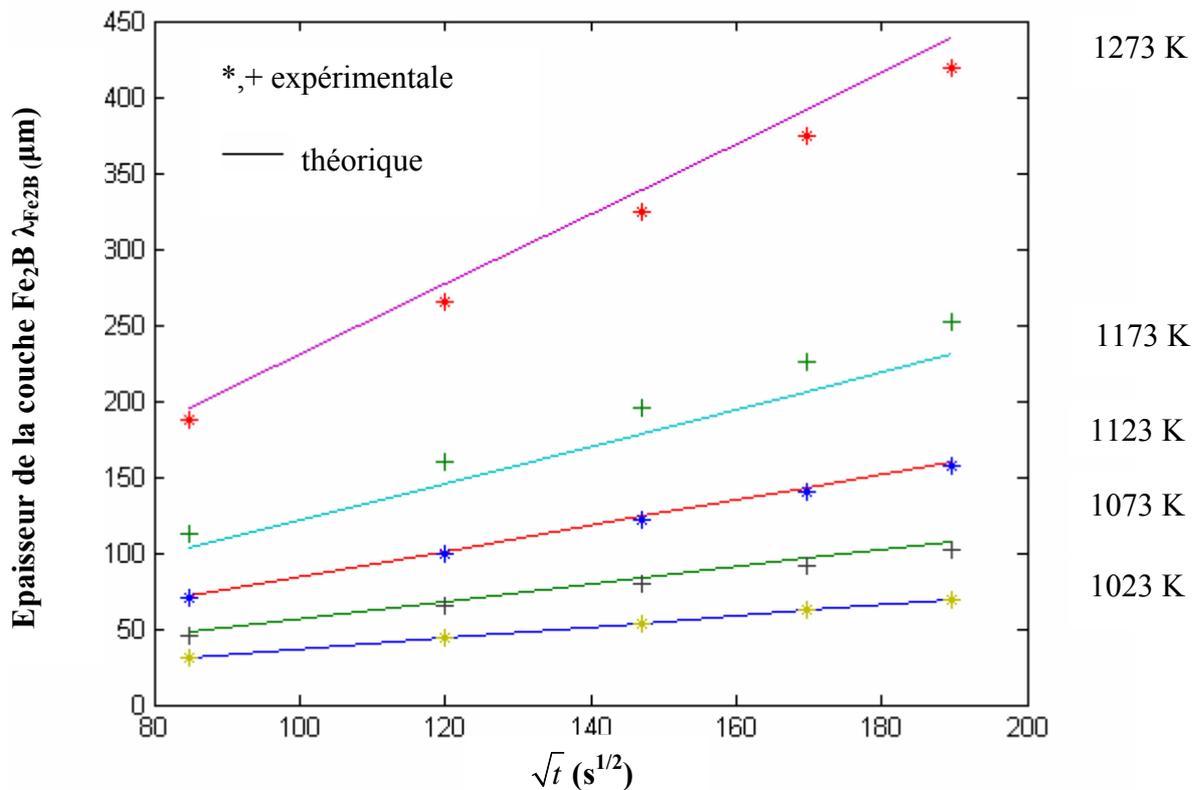


Fig.V.2.L'épaisseur de couche Fe₂B en fonction de la racine carrée du temps.

1.2. Pour Fe-0.5%Cr :

- **Pour FeB :**

Les valeurs des l'épaisseurs de la couche FeB en fonction du temps à différentes températures dans les deux cas (expérimentale et théorique) sont :

Pour T=1073 K

\sqrt{t} (s ^{1/2})	84.852	120	146.96	169.70	189.73
λ_{FeB} (mod.) μm	10.62	15.03	18.40	21.25	23.76
λ_{FeB} (exp.) μm	10.86	15.36	18.81	21.72	24.28

Pour T=1123 K

\sqrt{t} (s ^{1/2})	84.852	120	146.96	169.70	189.73
λ_{FeB} (mod.) μm	17.11	24.19	29.63	34.22	38.26
λ_{FeB} (exp.) μm	19.17	27.12	33.21	38.35	42.87

Pour T=1173 K

\sqrt{t} (s ^{1/2})	84.852	120	146.96	169.70	189.73
λ_{FeB} (mod.) μm	26.42	37.37	45.76	52.85	59.08
λ_{FeB} (exp.) μm	26.98	38.16	46.73	53.96	60.33

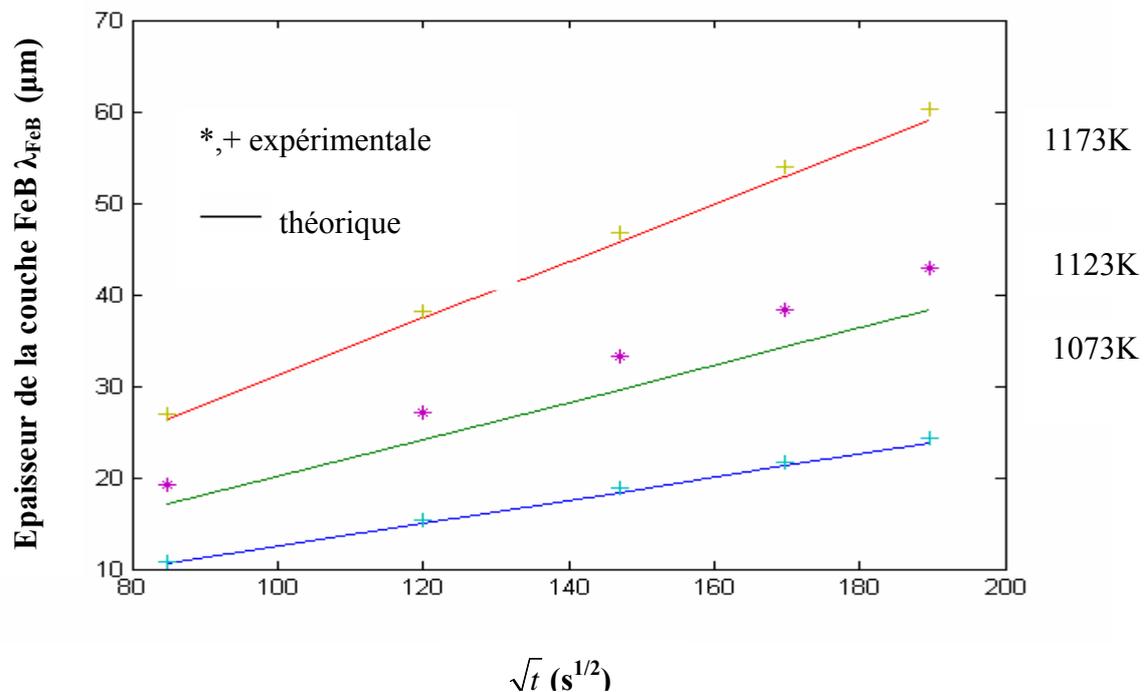


Fig.V.3. L'épaisseur de couche FeB en fonction de la racine carrée du temps.

• **Pour Fe₂B :**

Les valeurs des l'épaisseurs de la couche Fe₂B en fonction du temps à différentes températures dans les deux cas (expérimentale et théorique) sont :

À T=1073 K

\sqrt{t} (s ^{1/2})	84.852	120	146.96	169.70	189.73
λ_{Fe_2B} (mod.) μ m	50.56	71.51	87.58	101.13	113.07
λ_{Fe_2B} (exp.) μ m	50.91	72	88.176	101.82	113.83

À T=1123 K

\sqrt{t} (s ^{1/2})	84.852	120	146.96	169.70	189.73
λ_{Fe_2B} (mod.) μ m	75.28	106.46	130.38	150.56	168.33
λ_{Fe_2B} (exp.) μ m	73.87	104.4	127.85	147.63	165.06

A T=1173 K

\sqrt{t} (s ^{1/2})	84.852	120	146.96	169.70	189.73
λ_{Fe_2B} (mod.) μ m	108.41	153.31	187.76	216.81	242.41
λ_{Fe_2B} (exp.) μ m	109.79	155.28	190.16	219.59	245.51

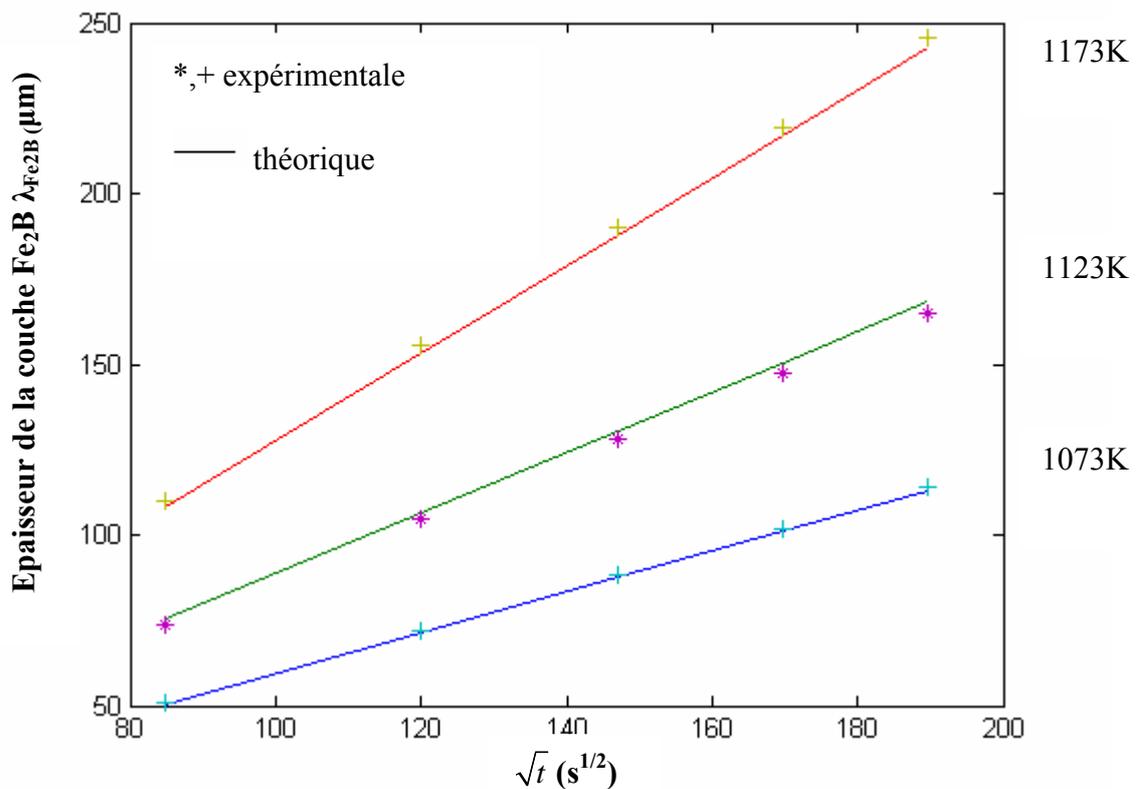


Fig.V.4. L'épaisseur de couche Fe₂B en fonction de la racine carrée du temps.

1.3. Pour Fe-4%Cr :

- Pour FeB :

Les valeurs des l'épaisseurs de la couche FeB en fonction du temps à différentes températures dans les deux cas (expérimentale et théorique) sont :

à T=1073 K

\sqrt{t} (s ^{1/2})	84.852	120	146.96	169.70	189.73
λ_{FeB} (mod.) μm	9.08	12.85	15.74	18.17	20.32
λ_{FeB} (exp.) μm	9.67	13.68	16.75	19.34	21.62

à T=1123 K

\sqrt{t} (s ^{1/2})	84.852	120	146.96	169.70	189.73
λ_{FeB} (mod.) μm	20.10	28.43	34.82	40.21	44.95
λ_{FeB} (exp.) μm	21.21	30	36.74	42.42	47.43

à T=1173 K

\sqrt{t} (s ^{1/2})	84.852	120	146.96	169.70	189.73
λ_{FeB} (mod.) μm	41.05	58.06	71.11	82.11	91.81
λ_{FeB} (exp.) μm	44.12	62.4	76.41	88.24	98.65

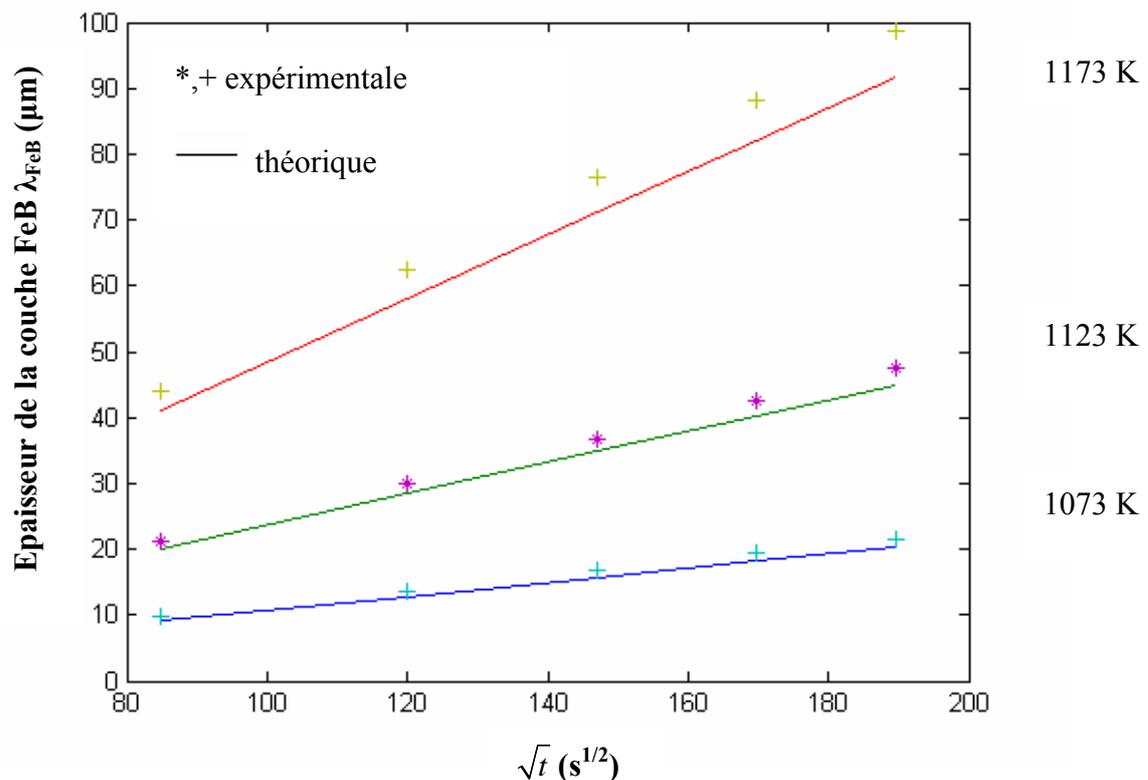


Fig.V.5. L'épaisseur de couche FeB en fonction de la racine carrée du temps.

• **Pour Fe₂B :**

Les valeurs des l'épaisseurs de la couche Fe₂B en fonction du temps à différentes températures dans les deux cas (expérimentale et théorique) sont :

à T=1073 K

\sqrt{t} (s ^{1/2})	84.852	120	146.96	169.70	189.73
λ_{Fe_2B} (mod.) μ m	25.76	36.43	44.62	51.53	57.61
λ_{Fe_2B} (exp.) μ m	26.81	37.92	46.43	53.62	59.95

à T=1123 K

\sqrt{t} (s ^{1/2})	84.852	120	146.96	169.70	189.73
λ_{Fe_2B} (mod.) μ m	46.25	65.41	80.11	92.51	103.42
λ_{Fe_2B} (exp.) μ m	46.15	65.28	79.94	92.31	103.21

à T=1173 K

\sqrt{t} (s ^{1/2})	84.852	120	146.96	169.70	189.73
λ_{Fe_2B} (mod.) μ m	79.99	113.13	138.55	159.98	178.87
λ_{Fe_2B} (exp.) μ m	85.19	120.48	147.54	170.37	190.45

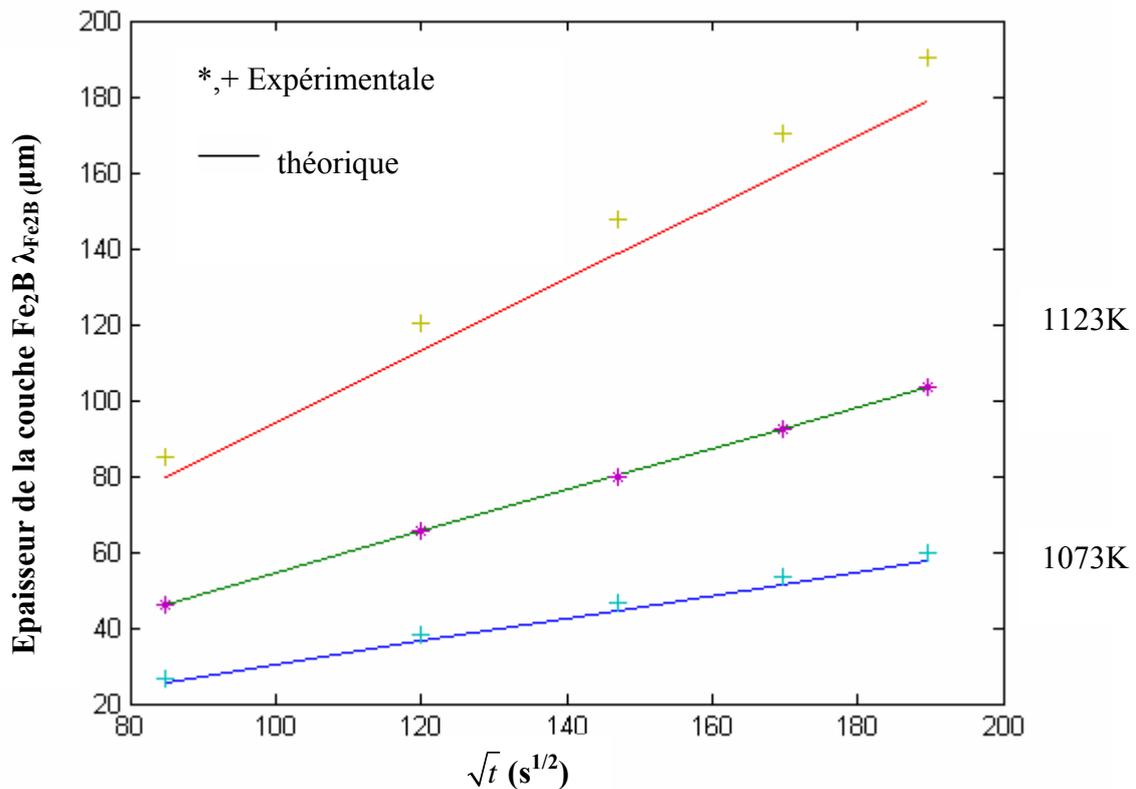


Fig.V.6. L'épaisseur de couche Fe₂B en fonction de la racine carrée du temps.

Cependant, quelques écarts ont été observés au niveau de certaines courbes à la température de 1173 K, cela peut s'expliquer par :

- a) les incertitudes de mesure sur les températures et les épaisseurs des couches borurées à partir des micrographies optiques.
- b) la non homogénéité du matériau

2. Constante de diffusion en fonction de l'inverse de température :

La boruration est un processus de diffusion du bore dans le substrat, il est activé thermiquement et continue à évoluer dans le temps. Les données contenues dans les tableaux de III.2 à III.7 ont servi à tracer les figures de III.7 à III.12.

2.1. Pour le Fer Armco :

- Pour FeB :

1/T	$9.775 \cdot 10^{-4}$	$9.319 \cdot 10^{-4}$	$8.904 \cdot 10^{-4}$	$8.525 \cdot 10^{-4}$	$7.855 \cdot 10^{-4}$
Ln (k),mod.	-2.768	-2.257	-1.793	-1.368	-0.621
Ln (k),exp.	-2.847	-2.171	-1.629	-1.224	-0.689

Tableau V.2. Les valeurs de la constante de diffusion en fonction de l'inverse de la température.

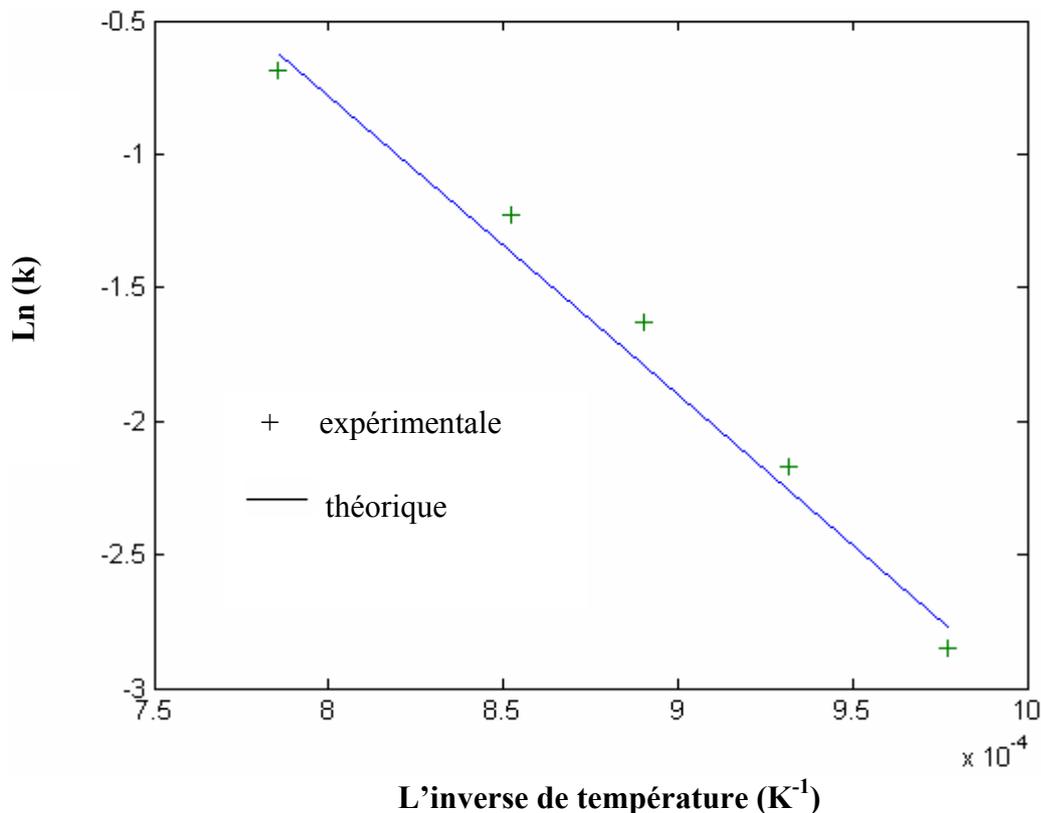


Fig.V.7. Constante de diffusion en fonction de l'inverse de la température.

On a fait une régression linéaire à partir des données expérimentales en vue de dégager la relation ci-dessous.

$$\ln (k_{FeB}) = -11200(1/T) + 8.18$$

• Pour Fe₂B :

1/T	9.775*10 ⁻⁴	9.319*10 ⁻⁴	8.904*10 ⁻⁴	8.525*10 ⁻⁴	7.855*10 ⁻⁴
Ln (k),mod.	-1.004	-0.568	-0.170	0.193	0.837
Ln (k),exp.	-1.005	-0.616	-0.191	0.283	0.792

Tableau V.3. Les valeurs de la constante de diffusion en fonction de l'inverse de la température.

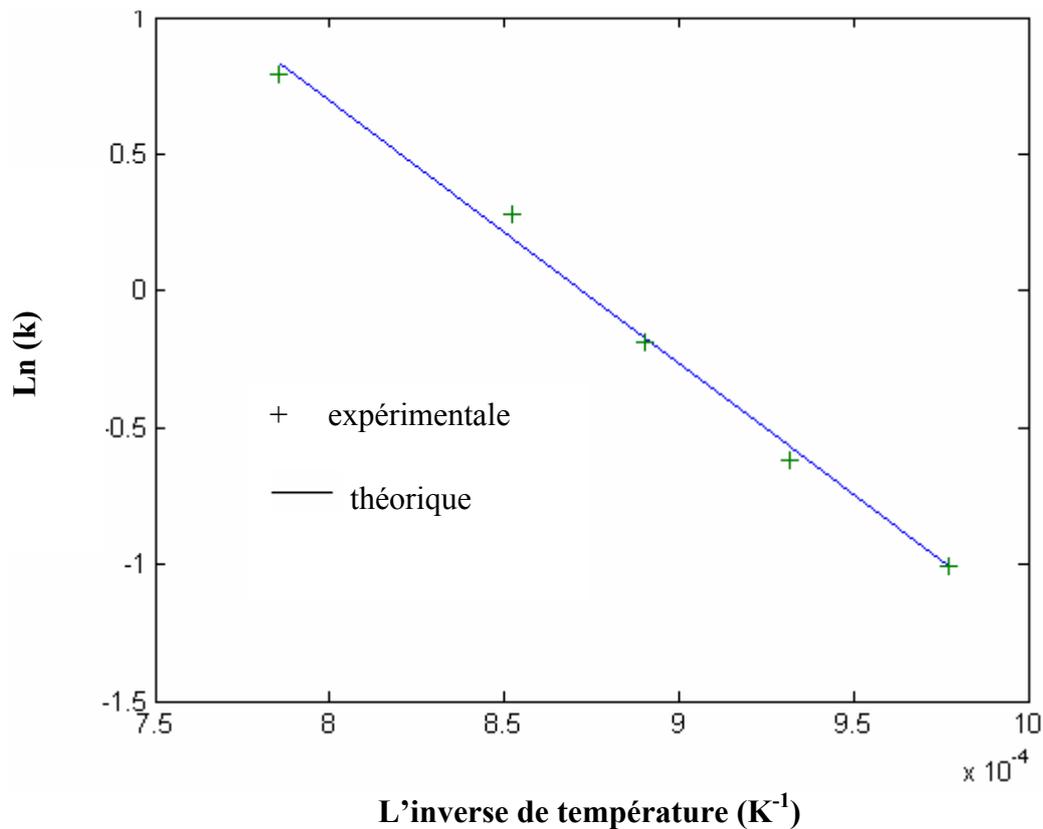


Fig.V.8. Constante de diffusion en fonction de l'inverse de la température.

D'après la courbe on obtient la relation suivante :

$$\ln (k_{Fe_2B}) = -9576(1/T) + 8.356$$

2-2-Pour Fe-0.5%Cr :

• **Pour FeB :**

1/T	$9.319 \cdot 10^{-4}$	$8.904 \cdot 10^{-4}$	$8.525 \cdot 10^{-4}$
Ln (k),mod.	-2.077	-1.601	-1.166
Ln (k),exp.	-2.055	-1.587	-1.145

Tableau V.4. Les valeurs de la constante de diffusion en fonction de l'inverse de la température.

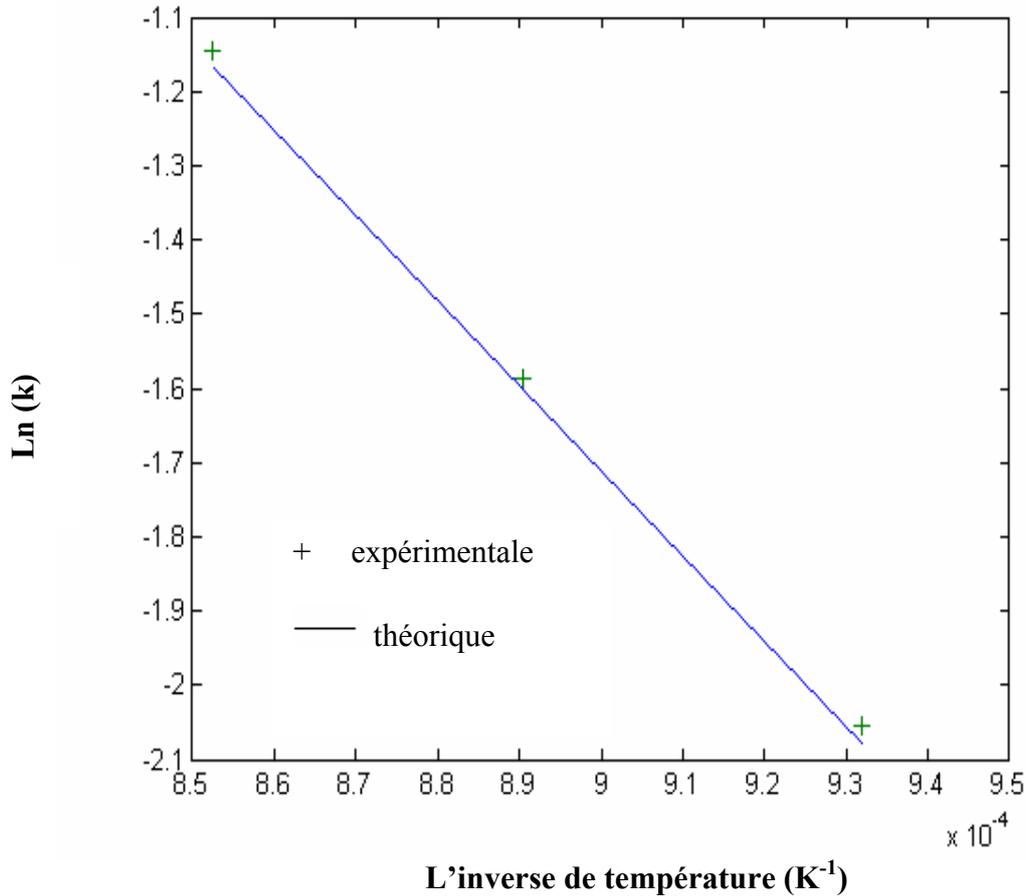


Fig.V.9. Constante de diffusion en fonction de l'inverse de la température.

La relation entre la constante de diffusion et la température est la suivante :

$$\ln(k_{FeB}) = -11473.55(1/T) + 8.615$$

• **Pour Fe₂B :**

1/T	$9.319 \cdot 10^{-4}$	$8.904 \cdot 10^{-4}$	$8.525 \cdot 10^{-4}$
Ln (k),mod	-0.517	-0.119	0.245
Ln (k),exp	-0.510	-0.139	0.257

Tableau V.5. Les valeurs de la constante de diffusion en fonction de l'inverse de la température.

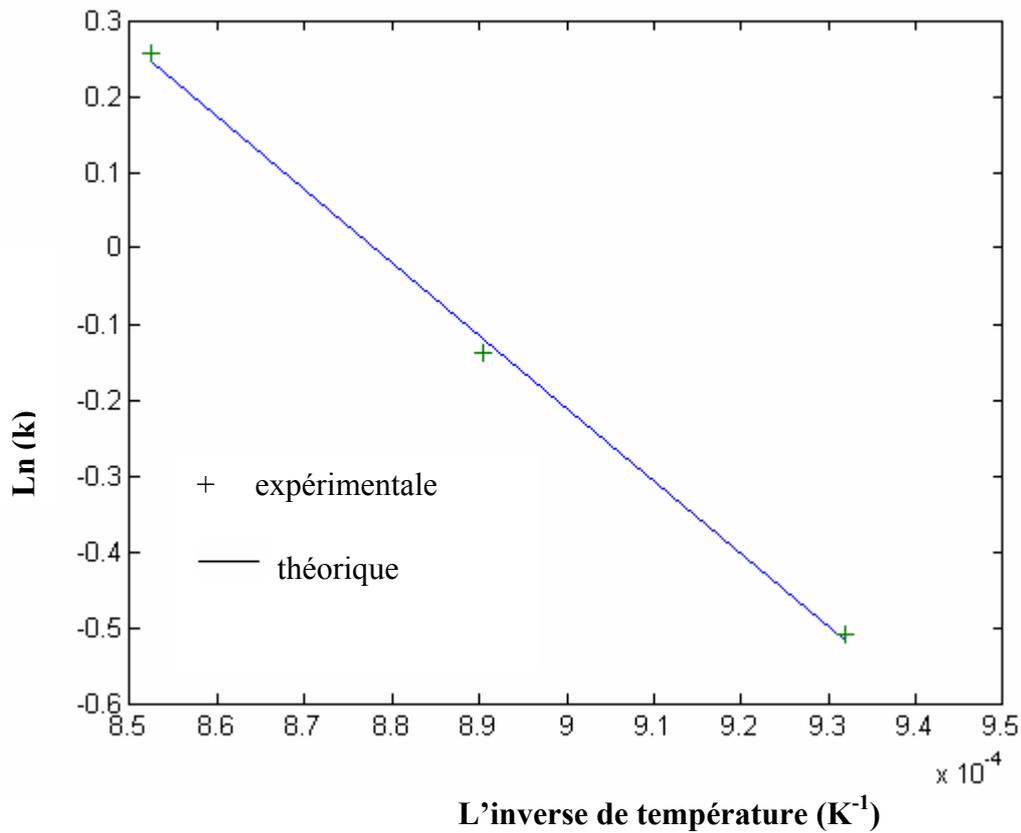


Fig.V.10. Constante de diffusion en fonction de l'inverse de la température.

On a fait une régression linéaire à partir des données expérimentales en vue de dégager la relation ci –dessous.

$$\ln(k_{Fe_2B}) = -9596.97(1/T) + 8.426$$

2.3.Pour Fe-4%Cr :

- Pour FeB :

1/T	9.319*10 ⁻⁴	8.904*10 ⁻⁴	8.525*10 ⁻⁴
Ln (k),mod.	-2.233	-1.439	-0.725
Ln (k),exp.	-2.171	-1.386	-0.653

Tableau V.6 : Les valeurs de la constante de diffusion en fonction de l'inverse de la température.

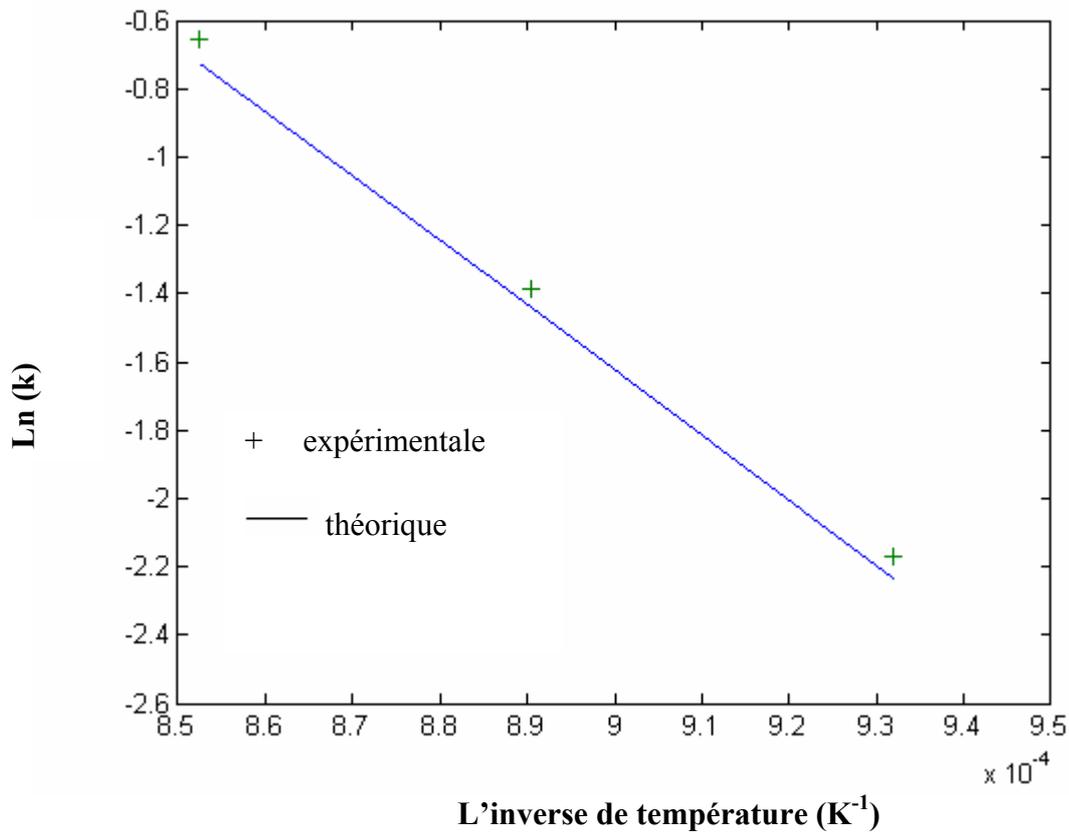


Fig.V.11. Constante de diffusion en fonction de l'inverse de la température.

On a fait une régression linéaire à partir des données expérimentales en vue de dégager la relation ci –dessous.

$$\ln(k_{FeB}) = -18992.44(1/T) + 15.46$$

• **Pour Fe₂B :**

1/T	$9.319 \cdot 10^{-4}$	$8.904 \cdot 10^{-4}$	$8.525 \cdot 10^{-4}$
Ln (k),mod.	-1.191	-0.606	-0.058
Ln (k),exp.	-1.152	-0.608	0.003

Tableau V.7. Les valeurs de la constante de diffusion en fonction de l'inverse de la température.

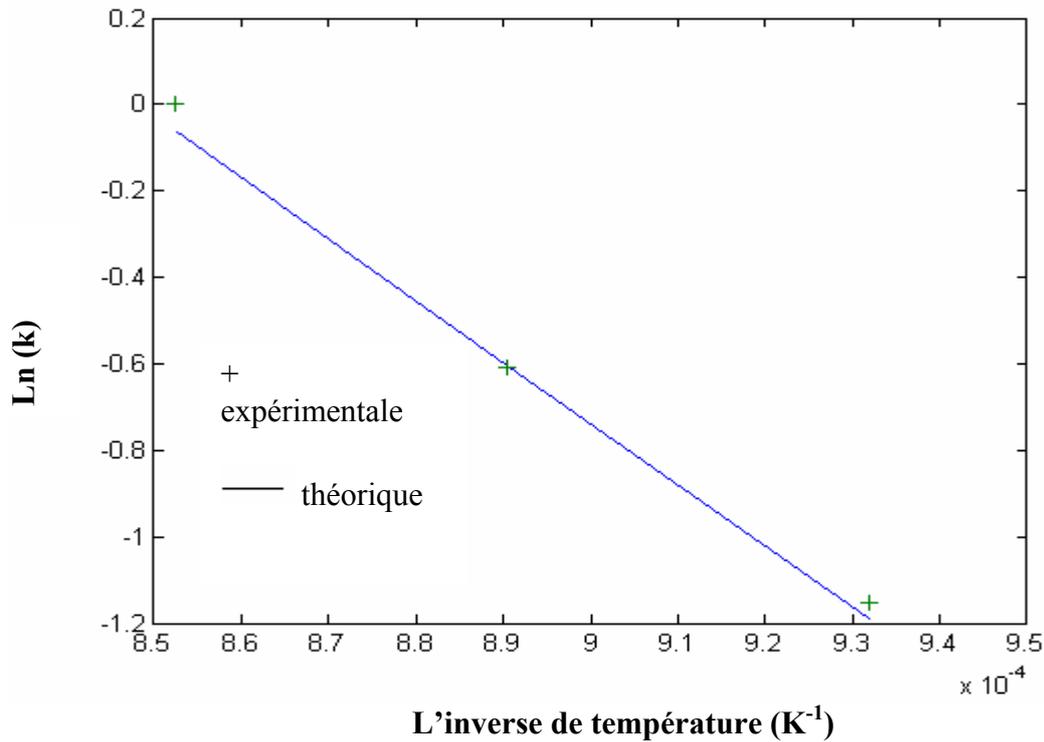


Fig.V.12. Constante de diffusion en fonction de l'inverse de la température.

D'après le graphe on aura la relation suivante :

$$\ln(k_{Fe_2B}) = -14269.52(1/T) + 12.106$$

D'après l'analyse des différentes figures (de III.7 à III.12), il est à constater que la constante cinétique relative à chaque interface de phase suit une loi de type Arrhenius, ce qui est lié au phénomène de diffusion qui s'active thermiquement, et à l'unique dépendance en température en coefficient de diffusion du bore, ce résultat est valable pour les deux couches FeB et Fe₂B.

3. Le rapport (Π_i) en fonction de la concentration:

Π_i représente le rapport des épaisseurs de la phase FeB sur celle de la phase Fe₂B pour les trois systèmes. Ce rapport est indépendant du temps de traitement.

$$\Pi_i = \lambda_{FeB} / (\lambda_{Fe_2B} - \lambda_{FeB})$$

i = Fe, Fe-0.5%Cr, Fe-4%Cr

Les données contenues dans le tableau V.8 ont servis à tracer la figure V.13.

$c_B^{S/FeB}$	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36
Π_{Fe}	0.0479	0.1002	0.1497	0.1962	0.2395	0.2797	0.3171	0.3517	0.3840	0.4140
$\Pi_{Fe-0.5\%Cr}$	0.0592	0.1233	0.1836	0.2397	0.2916	0.3396	0.3839	0.4249	0.4629	0.4982
$\Pi_{Fe-4\%Cr}$	0.2133	0.4321	0.6219	0.8038	0.9621	1.1054	1.2357	1.3547	1.4638	1.5643

Tableau V.8. Les valeurs le rapport (Π_i) en fonction de la concentration.

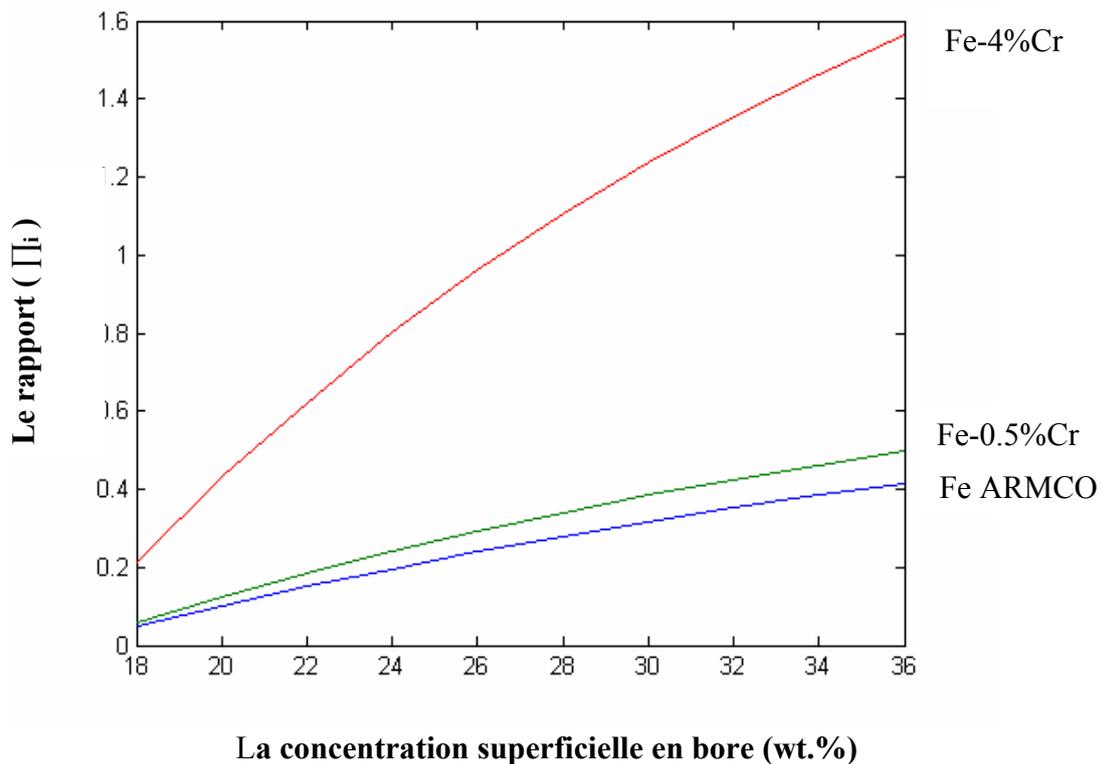


Fig.V.13. Le rapport (Π_i) en fonction de la concentration superficielle en bore.

Si la concentration en surface du bore augmente, le rapport des épaisseurs croît aussi.

Pour l'alliage Fe-Cr à 4%Cr, la couche FeB est très épaisse comparativement à celle des deux autres matériaux le fer ARMCO et l'alliage Fe-Cr à 0.5%Cr.

Lorsque la concentration du bore en surface augmente, elle favorise la stabilité de la phase FeB au détriment de la phase Fe₂B. La teneur de 0.5 % en chrome dans l'alliage Fe-Cr ne modifie pas d'une manière sensible l'évolution des épaisseurs de FeB par comparaison au fer ARMCO.

4. Le rapport (Π_i) en fonction de la température:

$$\text{On a } \Pi_i = \lambda_{FeB} / (\lambda_{Fe_2B} - \lambda_{FeB})$$

$i = \text{Fe, Fe-0.5\%Cr, Fe-4\%Cr}$

Les données contenues dans le tableau III.9 ont servi à tracer la figure III.14.

T (K)	1023	1050	1073	1100	1123	1150	1173	1200	1250	1300
Π_{Fe}	0.2067	0.2173	0.2264	0.2369	0.2459	0.2563	0.2651	0.2754	0.2943	0.3127
$\Pi_{\text{Fe-0.5\%Cr}}$	0.2382	0.2532	0.2661	0.2812	0.2941	0.3093	0.3223	0.3375	0.3656	0.3936
$\Pi_{\text{Fe-4\%Cr}}$	0.3730	0.4598	0.5450	0.6585	0.7689	0.9143	1.0545	1.2374	1.6385	2.1285

Tableau V.9. Les valeurs de le rapport (Π_i) en fonction de la température.

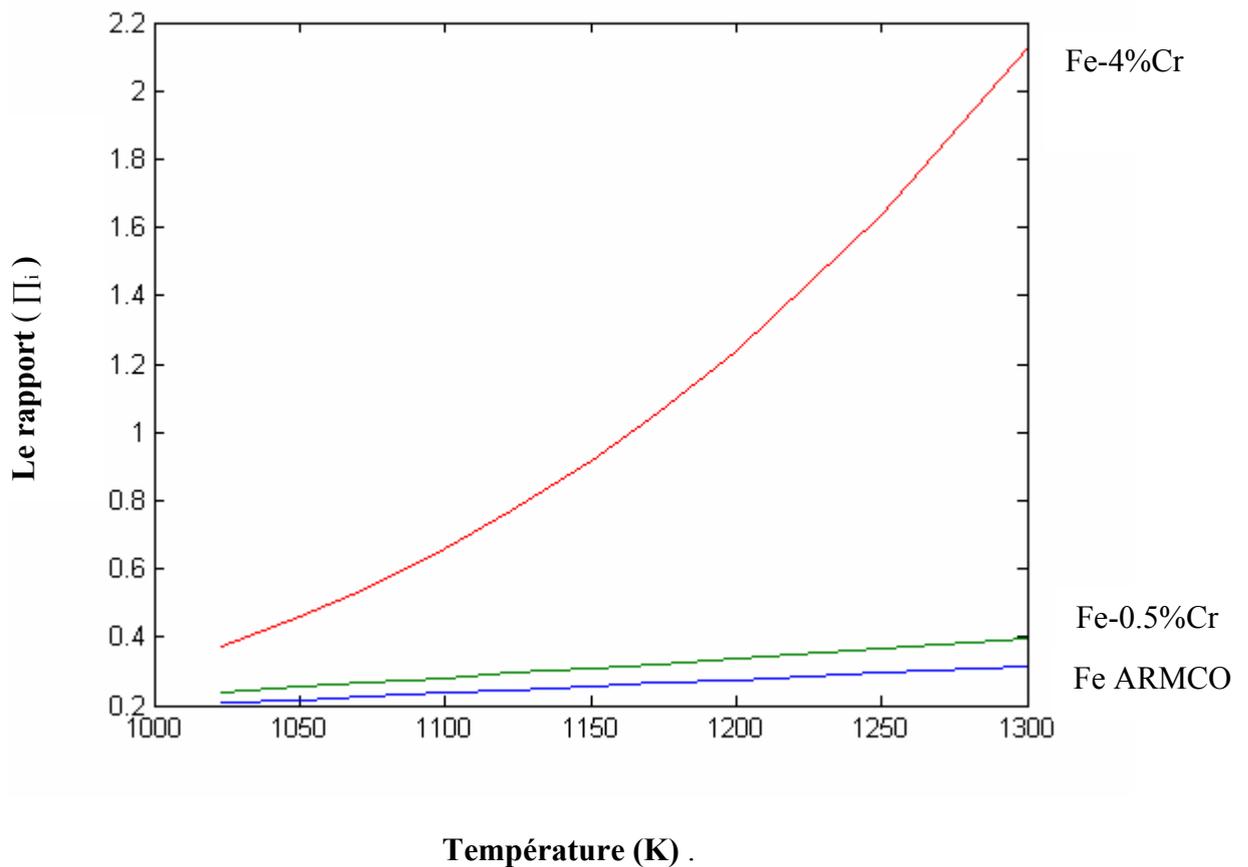


Fig.V.14. Le rapport (Π_i) en fonction de la température.

Si la température augmente, le rapport des épaisseurs croît dans le même sens. Pour l'alliage Fe-Cr à 4%Cr, l'épaisseur de la couche FeB est très épaisse, ce qui est dû à la grande affinité du chrome vis-à-vis de la diffusion du bore et qui stabilise la phase FeB en s'enrichissant en chrome.

L'effet de la température sur l'évolution des épaisseurs de FeB dans le cas du fer ARMCO et l'alliage Fe-Cr à 0.5%Cr n'étant pas manifesté.

La température augmente la mobilité des atomes du bore à travers les couches borurées et active ainsi le processus de diffusion.

Conclusion générale

La présente étude nous a permis de faire la comparaison entre un traitement de borocarbonituration et de nitruration.

Il a été d'un grand intérêt pratique d'étudier et d'établir le caractère du processus permettant la formation d'une couche de diffusion à l'aide d'une pâte à des températures de l'ordre de 500 et 600°C c'est-à-dire à des températures ne dépassant pas la température de revenu, car pour un traitement de boruration avec pâte à la température de trempe il a été révélé qu'après une trempe il y a augmentation du volume des pièces traitées due aux transformations martensitiques, ce qui constitue un inconvénient majeur surtout pour des pièces de grande précision, malgré que ce traitement permet d'améliorer considérablement les caractéristiques surfaciques (importante dureté à la surface).

Donc après de multiples expériences, il a été élaboré une pâte assurant un traitement thermochimique à la température de revenu et ce traitement c'est la borocarbonituration.

Le traitement de borocarbonituration avec pâte présente plusieurs avantages par rapport au traitement de nitruration :

- La facilité de la mise en œuvre (un four électrique suffit pour le traitement + la pâte), donc la possibilité de faire le traitement localement (la nitruration ne se fait pas en Algérie).
- Une durée de traitement très réduite (8 heures contre 70 heures pour la nitruration) ce qui nous permet d'économiser de l'énergie, donc financièrement très intéressant pour un nombre important de pièces.
- Une microdureté élevée entre 850 et 900 Hv ce qui représente entre 3 et 4 fois la microdureté du substrat, donc le résultat final est légèrement inférieure à celui de la nitruration. 1100 Hv.
- La Diffraction des Rayons X (DRX), nous a permis de confirmer la présence des phases ($\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ et Fe_4N), qui assure cette dureté pour les deux traitements. Et pour la nuance 32 CrMoV13 les nitrures de vanadium n'ont pas été révélés vu la petite teneur en vanadium.
- D'après les résultats de la DRX il n'y a pas présence des borures car le bore remplit un rôle de vecteur qui facilite la diffusion de l'azote.

Pour la partie simulation notre modèle constitue un outil qui permet d'étudier l'effet du chrome sur la croissance des deux borures de fer (FeB et Fe_2B) et à optimiser les propriétés de ces couches, en ajustant les paramètres de boruration qui sont : la température, la durée de traitement et la concentration superficielle de bore.

Sur la base de notre modèle, on peut dégager les points suivants :

- Les résultats du modèle de diffusion concordent bien avec ceux de l'expérience.
- La cinétique de croissance des couches borurées suit une loi parabolique.
- Le chrome stabilise plus la phase FeB au détriment de Fe₂B.
- La cinétique de croissance de FeB est sensible à l'augmentation de la concentration en surface de bore et de la température
- Les constantes cinétiques des deux phases FeB et Fe₂B évoluent suivant une loi de type Arrhénius.

Références bibliographiques

- [1] G. Béranger, G. Henry, G. Labbe et P. Soullignac, Les aciers spéciaux.
- [2] J. Barralis et J. Maeder Edition Nathan-1983.
- [3] N.Bouaouadja, Matériaux Tome1 matériaux métalliques, OPU, p278-279, (1992)
- [4] R.Leveque, Aciers à outils, Technique de l'ingénieur, M 330-M 332.
- [5] R.Leveque, Traitement thermique des aciers à outils, Technique de l'ingénieur
M 1135- M 1137
- [6] J. Barralis, J. Maeder et L. Castex, Communication privée, (1989)
- [7] D. Ghiglione, C. Leroux et C. Tournier, Nitrurations, Nitrocarburations et Dérivées M 1227, Technique de l'Ingénieur, Edition (1996).
- [8] KNERR (CH), ROSE (TC) et FILKOWSKI(J.H), Gas nitriding. Metals Handbook, vol 4 -Heat Treating- ASM international, p.387 à 409 (1991).
- [9] L. Maldzinski, Ph. D. Thesis, Technical University of Poznan (In Polish), (1989).
- [10] L. Maldzinski, Z.. Przylecki and J. Kunze, Steel Res., Vol.57, (1986), pp.645-649
- [11] E. Lehrer, Z. Elektrochem. Vol. 36, N°6, (1930), pp. 383-392
- [12] L. Barrallier, Genèse des contraintes résiduelles de nitruration. Modélisation et expérimentation, Thèse de Doctorat, E.N.S.A.M, (1992)
- [13] J. Slycke J. and L. Sproge L, Surf. Eng., Vol. 5, N° 2, (1989), pp. 125-140
- [14] K. H. Jack, Proc. Roy. Soc., Vol.4, (1973), pp.39-50
- [15] J. H. Driver, J. R. Handley and K.H. Jack, Scan. Jour. Metall., (1972),pp.211-216
- [16] K. H. Jack, Scan. Jour. Metal., (1972),pp.159-202
- [17] H. D. Leiris, Métaux et alliages, tome II : fers, aciers et fontes, Collection de L'E.N.S.T.A, Paris 6^{ème} : Masson et Cie, (1971)
- [18] S.Arroum, Cinétique de croissance des couches borurées par le procédé de pâtes, PFE, E.N.P, 2004.
- [19] P.Guiraldenq, Diffusion dans les métaux, Technique de l'ingénieur, MB1 (M55) (1978) 31-33.
- [20] C.M.Brackman, A.W.J.Gommers, E.J.Mitteмейjer, J.Mater.Res, Vol.4 N6 Nov/Dec 1989. S

- [21] R.Mazouzi, Etude de la structure et des caractéristiques des aciers à outils après traitement thermochimiques avec pâte, Thèse de magister, Université de Blida, 1998.
- [22] M.Keddam, Caractérisation et modélisation thermodynamique dans le cas de la nitruration des aciers 35CD4 et 30CD12, Thèse de Magister, E.N.P, 1995.
- [23] R.Zidouni, Simulation de la cinétique de diffusion du bore, PFE, E.N.P, 2007.