

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

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

PROJET DE FIN D'ETUDES

Simulation de la cinétique de diffusion du bore :
Application à la boruration par le procédé des poudres

Proposé par :

Mr M. KEDDAM

Etudié par :

Mr R. ZIDOUNI

Dirigé par :

Mr M. E. DJEGHLAL

Mr M. KEDDAM

PROMOTION JUIN 2007

Dédicaces

- *Avant tout, à mes parents qui m'ont épaulé tout le long de ma vie, qui ont été un modèle pour moi, et que j'admire et j'aime.*
- *A mes frères, à mes sœurs et à toute la famille zidouni pour leur soutien moral et leurs conseils.*
- *A tous mes amis chacun à son nom, qui par leur affection exemplaire et leurs conseils ont aplani devant moi les difficultés de la vie et des études ; à tous ceux qui, mus par l'humanisme et l'amour du savoir, ont consacré leur vie à éloigner le spectre terrible de l'ignorance, pour faciliter la vie de l'homme, guérir ses maux ou du moins les soulager ; je dédie humblement mon travail.*

R. ZIDOUNI

Remerciements

Je tiens tout d'abord, à présenter mes remerciements à mes promoteurs Mr M. E. Djeghlal et Mr M. Keddam pour leur encadrement lucide et leur compréhension.

Que monsieur le président du jury, trouve ici mes remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury et que les membres du jury trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Cette liste de remerciements n'est pas exhaustive, que tous ceux avec lesquels j'ai interagi lors de ce travail, sans toutefois les avoir cité, sachent que leur contribution à la réalisation de ce mémoire a été grandement appréciée.

Ma devise est celle de BALZAC ; « j'ai mis ma vie non dans le cœur qui se brise, ni dans les sens qui s'émeussent, mais dans le cerveau qui ne s'use pas et survit à tout. Vouloir nous brûle, pouvoir nous détruit, mais savoir laisse notre faible organisation dans un perpétuel état de calme. »

R. ZIDOUNI

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I : GENERALITES

I-1-Principe de boruration.....	2
I-2-La boruration du fer	3
I -2-1-Solution solide du bore dans le fer	3
I-2-2-Les borures de fer	3
I-2-2-1-Le borure FeB	4
I-2-2-2-Le borure Fe ₂ B	5
I-2-2-3-Les borocarbures Fe ₃ (B,C) et Fe ₂₃ (B,C) ₆	7
I-2-2-4-Les borures CrB et Cr ₂ B.....	7
I-3-Les différents types de boruration.....	8
I-3-1-La boruration gazeuse.....	8
I-3-1-1-Le diborane.....	8
I-3-1-2-Les halogénures de bore	8
I-3-1-3-Les composés organiques de bore	9
I-3-2-La boruration liquide.....	10
I-3-2-1-Boruration électrochimique dans des sels fondus	10
I-3-2-2-Boruration chimique dans des sels fondus	10
I-3-3-La boruration solide.....	11
I-3-3-1-La technique des poudres	11
I-3-3-1-1-Les poudres de bore.....	11
I-3-3-1-2-Les poudres de ferrobore.....	11
I-3-3-1-3-Les poudres de carbures de bore	11
I-3-3-2-La technique des pâtes.....	12
I-3-4-Autres procédés de boruration.....	12
I-3-4-1-Boruration par déposition physique PVD	12
I-3-4-2-Boruration par déposition chimique	12
I-3-4-3-Boruration par plasma.....	13

I-4-Morphologie des couches borurées.....	13
I-5-Influence des éléments d'addition	14
I-5-1-Le carbone.....	14
I-5-2 Le chrome.....	14
I-5-3 Le manganèse.....	15
I-5-4 Le nickel	15
I-5-5 Le molybdène	15
I-6-Les contraintes résiduelles dans les couches borurées	16

CHAPITRE II : MODELE DE DIFFUSION

II-1-Introduction.....	17
II-2-Modèle de diffusion.....	17
II-3-Condition d'application du modèle.....	19
II-3-1-Données thermodynamiques.....	20
II-3-2-Les coefficients de diffusion du bore	20
II-4-Conditions initiales et limites.....	21
II-4-1-Conditions initiales	22
II-4-2-Conditions aux limites pour la phase FeB	22
II-4-3-Conditions aux limites pour la phase Fe₂B.....	22
II-4-4-Conditions aux limites pour le substrat	23
II-5- Méthode de calcul utilisée.....	24

CHAPITRE III : RESULTATS DE LA SIMULATION

III-1-Evolution de l'épaisseur des couches borurées en fonction du temps	25
III-1-1-Pour le fer ARMCO	26
III-1-2-Pour Fe-0.5%Cr	28
III-1-3-Pour Fe-4%Cr	31
III-2-Constante de diffusion en fonction de l'inverse de température.....	33
III-2-1-Pour le Fer Armco	33
III-2-2-Pour Fe-0.5%Cr	35
III-2-3-Pour Fe-4%Cr	37
III-3-le rapport ($\frac{C}{C_i}$) en fonction de la concertation.....	40

III-4-le rapport (Δ_i)en fonction de la température.....	41
CONCLUSION GENERALE	43
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	44

ملخص:

هذا العمل يهدف إلى دراسة آليات انتشار البور على سطح الخلائط التالية : Fe-Cr (0.5, 4%) والحديد الأرمكو Fe ARMCO باستخدام طريقة المساحيق. النموذج المطبق لنمو الطبقات المبردة الثنائية (FeB, Fe₂B) قومت بالنتائج التجريبية المحصلة عليها من المراجع.

الكلمات المفتاحية:

المبردة بالمساحيق, نموذج الانتشار, آلية النمو, نظام حديد, بور.

Agzul :

Iswi umahil aya tazrawt iberdan unezwi nel bore γ ef tajumma issufar Fe-Cr (0.5 ar 4 % di tazayt) luck tin w'uzzal ARMCO sw'abrid nel borari sw'adyan nel bore. El model unezwi ittaggen ritat itwaboren (FeB luck Fe₂B) adegmunt, itwahaqqeq s'kra igemmad id nekkas seg tasekla tusnant.

Awal arazzam : Asboreer sw'adyen, model unezwi, abrid unegmu, system Fe-B.

Amawal amaziyy usnan

Iswi	but
Amahil	travail
Tazrawt	etude
Anezwi	diffusion
Tajumma	surface
Assafar	alliage
Uzzal	fer
Asegmu	croissance
Igemmad	résultats
Tasekla	litterature
Tusnant	scientifique
Ritat	couche

Résume :

Ce travail a pour but d'étudier le mécanisme de diffusion du bore sur la surface des alliages Fe-Cr (0.5 et 4 % en poids) et celle du fer ARMCO en utilisant le procédé de boruration par les poudres. Le modèle de diffusion applique pour la croissance des couches borurées (FeB et Fe₂B) a été valide par des résultats expérimentaux tires de la littérature.

Mots clé : Boruration par les poudres, Modèle de diffusion, Mécanisme de croissance, système Fe-B.

Abstract :

This present work aims to study the mechanism of the boron diffusion on the alloys surface Fe-Cr (0.5 and 4 wt. %) 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 the experimental data taken from the literature.

Key words: Powder-pack boriding, Diffusion model, Growth mechanism, Fe-B system.

Notations et symboles

T : Température (K)

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

t : Temps de diffusion.

x : Profondeur de boruration (μm)

λ : Epaisseur de la couche borurée (μm)

D_B^i : Coefficient de diffusion du dore dans la phase 'i', $i=(\text{FeB}, \text{Fe}_2\text{B}, \text{Fe})$

$c_B^{S/\text{FeB}}$: Concentration superficielle en bore (wt.%).

C_B^i : Concentration aux interfaces (FeB/Fe₂B),(Fe₂B/FeB),(Fe₂B/Fe), (Fe/Fe₂B) .

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

INTRODUCTION

Introduction générale

Les pièces mécaniques sont souvent soumises à des différentes sollicitations mécaniques et thermiques, le traitement thermique en masse n'étant pas suffisant pour garantir des propriétés en surface qui augmenteront la durabilité des pièces. Une des alternatives est le traitement thermochimique on peut citer, par exemple, la nitruration et la boruration. Le traitement thermochimique modifie la chimie de la surface et ses propriétés en formant des phases plus stables, plus dures, et jouent le rôle de barrière et de protection de la surface initiale du matériau.

La boruration est celle appliquée dans le présent travail et consiste à étudier la cinétique de croissance des deux couches FeB et Fe₂B pour les trois systèmes : (Fer ARMCO, alliages Fe-Cr à 0,5 et 4% en poids).

Le modèle appliqué est basé sur les deux lois de Fick.

Le mémoire est structuré en trois chapitres :

- Le chapitre 1 : présente une généralité sur le traitement de boruration, avec toutes ses variantes et ses principes.
- Le chapitre 2 : concerne la formulation des deux lois de Fick pour étudier la cinétique de croissance des couches borurées.
- Le chapitre 3 : regroupe les résultats de la simulation du phénomène de diffusion en fonction des paramètres de boruration et validation du modèle par des données expérimentales.

On termine par une conclusion générale et des perspectives d'étude.

CHAPITRE I :

GENERALITES

I- Généralités:

I-1-Principe de boruration :

La boruration est un traitement thermochimique de surface, qui consiste à introduire des atomes de bore à la surface du substrat pour améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion des couches borurées.

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

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

La boruration est un traitement qui se fait par :

- Ø Voie solide.
- Ø Voie liquide.
- Ø Voie gazeuse.

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

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

I-2-La boruration du fer :

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

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

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

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

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

I-2-2-Les borures de fer :

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

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

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

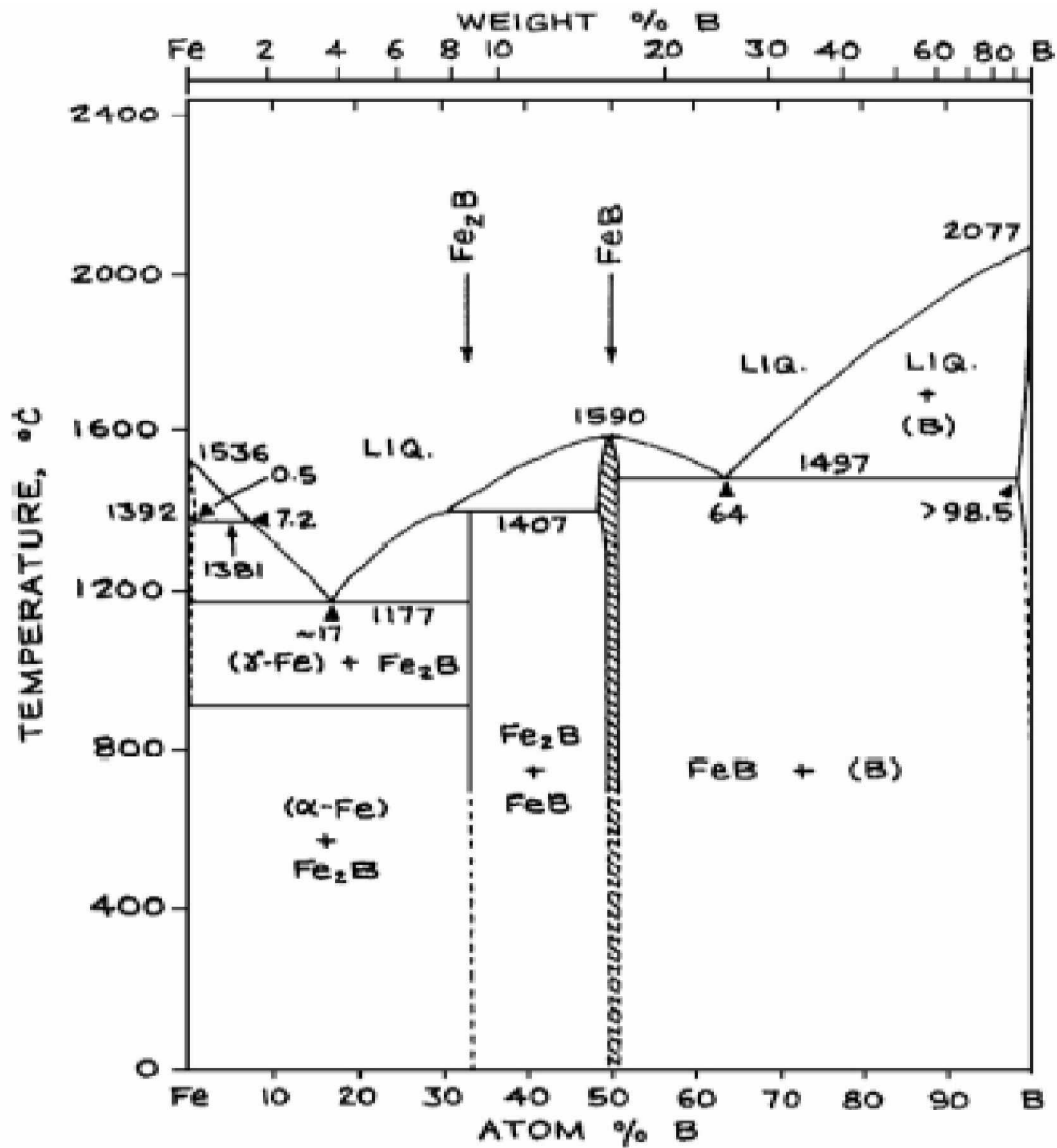


Fig.I.1 Diagramme d'équilibre Fe-B [6].

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

Il possède une grande dureté (1900-2100Hv) et un coefficient de dilatation supérieur à celui du Fe_2B ($\alpha_{\text{FeB}}=23 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$), la formation du borure FeB dans la couche borurée provoque l'apparition de fissures au niveau de l'interface FeB / Fe_2B lors d'un refroidissement après une sollicitation mécanique à haute température [7].

C'est pour les raisons évoquées ci-dessus qu'en industrie la présence de FeB est indésirable, donc la formation d'une couche de borure monophasé (présence du Fe₂B seulement) est préférable [7].

Pendant le FeB contient 16.23 wt. % de bore, et cristallise dans un réseau orthorhombique, la maille élémentaire est constituée de quatre atomes de fer et de bore, ce dernier occupe les centres des prismes trigonaux comme l'indique la figure Fig.I.2. Les paramètres de la maille du FeB ont les valeurs suivantes [8] :

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

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

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

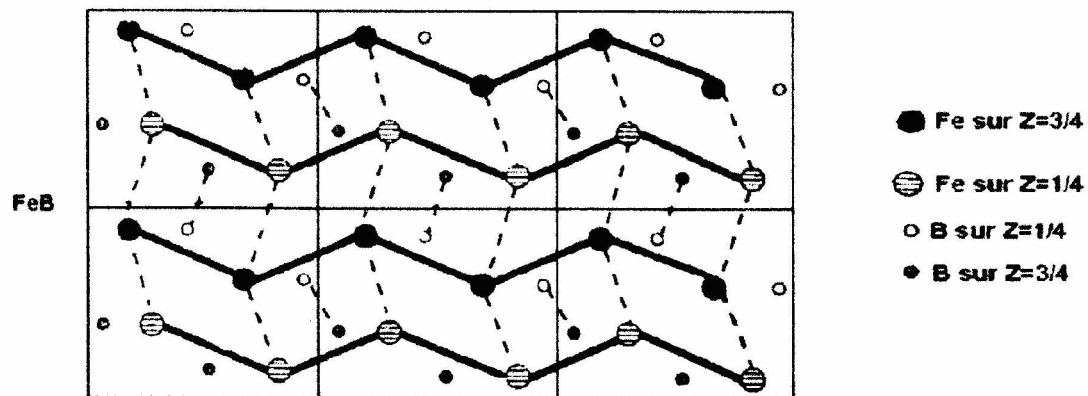


Fig.I.2 Structure de la phase FeB projetée sur le plan [001] [5].

I-2-2-2-Le borure Fe₂B :

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

Le Fe₂B présente un coefficient de dilatation thermique inférieur à celui du FeB ($\alpha_{Fe_2B} = 7.85 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$) [6].

Ce borure cristallise dans un réseau quadratique centré isomorphe à Al_2Cu , ce qu'illustre la figure I.3.

Les paramètres de maille du Fe_2B ont les valeurs suivantes [8] :

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

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

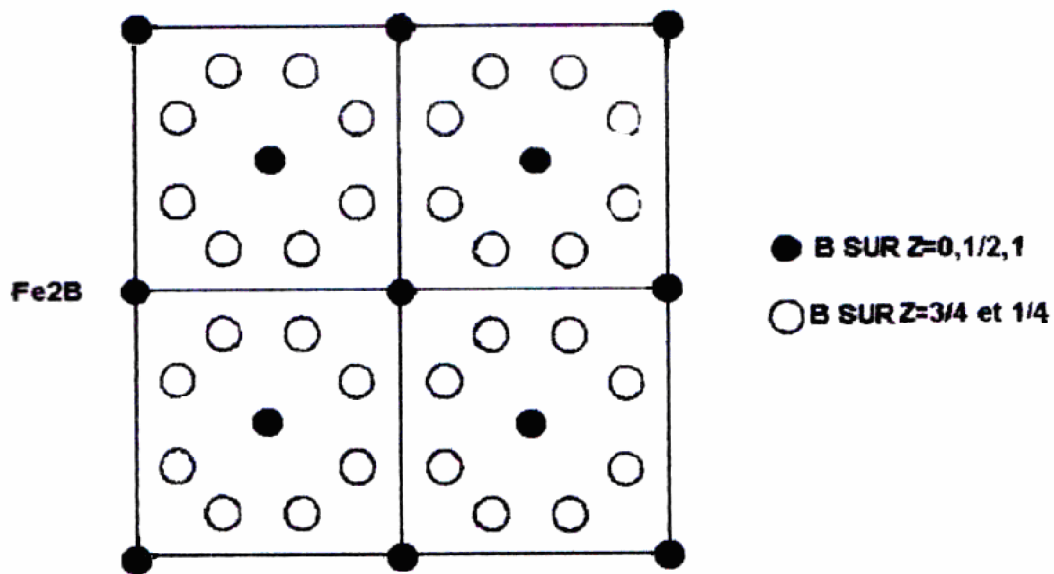


Fig.I. 3 réseau bidimensionnel de la phase Fe_2B projetée sur le plan $[001]$ [5].

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

D'autres types de borures tels que le borocarbure $\text{Fe}_3(\text{B,C})$ ou le borocarbure $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$ peuvent apparaître dans des conditions particulières.

Propriété	Fe ₂ B	FeB
Température de fusion (°C)	1390	1550
Température de curie (°C)	742	325
Densité (g/cm ³)	6.75	7.43
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ /°C)	7.85	23
Conductibilité thermique (W/cm°C)	0.2-0.3	0.1-0.2
Résistivité électrique (μΩ cm)	10	20
Module d'élasticité (GPa)	590	285-295
Dureté (Hv)	1800-2000	1900-2100

Tableau I.2 : Principales caractéristiques des borures FeB et Fe₂B[5].

I-2-2-3-Les borocarbures Fe₃(B,C) et Fe₂₃(B,C)₆:

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

Le premier composé Fe₃(B,C), est une cémentite dans laquelle des atomes de bore se sont substitués aux atomes de carbone, cette borocémentite devient instable lorsque le rapport atomique B/(B+C) dépasse 0.8 [9].

Identique à la cémentite, le Fe₃(B,C) cristallise dans un réseau orthorhombique.

Le second composé Fe₂₃(B,C)₆ est peu stable, il précipite dans la gamme de températures 650 - 900°C et adopte un réseau cristallin cubique à faces centrées isomorphe à Cr₂₃C₆ [5].

I-2-2-4-Les borures CrB et Cr₂B :

Le premier borure (CrB) apparaît dans la couche borurée lors de la boruration des pièces à bas taux de chrome, tandis que le deuxième (Cr₂B) se forme lors de l'augmentation du taux de chrome [10].

I-3-Les différents types de boruration :

Il existe trois types de traitement des pièces par boruration.

I-3-1-La boruration gazeuse :

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

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

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

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

I-3-1-1-Le diborane :

Peu utilisé pour sa toxicité et son inflammabilité le diborane se décompose à la température ambiante car il est très instable, cependant il permet l'obtention de couches borurées de bonne qualité même mélangé à l'hydrogène [11].

I-3-1-2-Les halogénures de bore :

La boruration avec le trichlorure de bore BCl_3 et le tribromure de bore BBr_3 qui sont les halogénures les plus utilisés provoque une importante corrosion de l'acier traité, conduisant généralement à l'obtention de couches borurées non compactes [12].

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

Les composés organiques de bore sont riches en carbone, ce qui provoque une concurrence entre la cémentation et la boruration pendant le traitement, conduisant ainsi à la réduction de la qualité des couches formées [13].

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

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

	Formule chimique	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
Halogénures De Bore	BF_3	-128.8	-101
	BCl_3	-107.3	13
	BBr_3	-46	90
Diborane	B_2H_6	-165.5	-92
Composés Organique de bore	$(\text{CH}_3)_3\text{B}$	-161.5	-20
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$	-95	95

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

I-3-2-La boruration liquide :

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

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

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

La composition chimique du bain électrolytique est choisie en fonction de la température d'utilisation, pour des électrolyses à base de KBF_4 les températures sont comprises entre 600 et 850°C, alors que les électrolyses à base de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sont utilisés dans l'intervalle de température 850-1050°C, cela donne lieu à la formation de couches biphasées qui peuvent se former plus vite en augmentant l'absorption du bore à la surface du substrat, ceci est possible en accroissant la densité de courant jusqu'à atteindre une valeur critique (D.C.C), cette densité est fonction de la composition chimique du substrat et de la température, elle varie au cours du traitement [14].

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

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

- Un carbure (B_4C , SiC , ...etc.).
- Un métal pur (Al, Si ...etc.).
- Un ferroalliage (Fe-Si, Fe-Mn...etc.) [15].

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

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

I-3-3-La boruration solide :

Ce type de boruration se divise en deux techniques différentes.

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

La propreté des pièces produites, et la simplicité d'exécution de cette technique qui consiste à emballer les pièces à traiter dans des caisses en acier remplies de poudre de boruration, puis à les chauffer dans des fours à moufles ont fait que celle-ci soit la technique la plus utilisée à l'échelle industrielle. Néanmoins, elle présente un inconvénient qui est dû à la mauvaise conductibilité thermique de la majorité des poudres employées dans cette technique et qui se traduit par des temps relativement importants devant être impartis à l'homogénéisation de la température [5].

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

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

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

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

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

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

Ces poudres qui portent le nom d'Ekabor, sont les plus utilisées par cette technique de boruration, car elles sont riches en bore et coûtent moins cher que le bore amorphe, elles contiennent un activateur et un diluant [16].

I-3-3-2-La technique des pâtes :

Cette technique présente un avantage qui est la boruration partielle des pièces, cela facilite la tâche lors de la boruration des grosses pièces, et permet donc uniquement le traitement des surfaces fonctionnelles, elle consiste à déposer la pâte sur la surface à traiter de la pièce puis la chauffer par effet Joule ou par induction dans une atmosphère composée d'un gaz inerte [3].

Cependant, afin de protéger les zones à ne pas borurer, des dépôts électrolytiques de cuivre ou d'autres produits sont appliqués et qui empêchent la diffusion du bore [5].

Les pâtes de boruration se composent de deux constituants :

1. Un constituant solide contenant une source de bore (carbure de bore B₄C, bore amorphe), un activateur (cryolite ou fluoroborates) et un diluant inerte (carbure de silicium ou alumine).
2. Un liant de nature organique (méthyle cellulose ou nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle) [5].

I-3-4-Autres procédés de boruration :

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

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

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

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

$M Cl_4 (g) + 2BCl_3(g) + 5H_2(g) = MB_2 + 10 HCl$, ou M est l'élément métallique du bore.

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

Pour ce procédé, des poudres de borures métalliques (CrB_2 , ZrB_2 , TiB_2 , ...etc.) préalablement préparées sont fondus puis projetées sur le substrat à l'aide d'une torche plasma, ou un laser classique, ayant une haute génération lumineuse est utilisé à fin de générer une chaleur suffisante pour faire passer le fer en phase austénitique en très peu de temps [19].

I-4-Morphologie des couches borurées :

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

- Ø La couche formée en surface peut être monophasée (Fe_2B) ou biphasée ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$), en fonction des paramètres de boruration [20].
- Ø La zone de transition qui est sous jacente, est moins dure que la couche extérieure mais plus dure que le substrat de la matrice. Cependant cette zone n'est pas toujours observable sur les micrographies [20].
- Ø Le substrat qui est une zone non affectée par le traitement.

La figure I.4 montre la morphologie des couches borurée. Les borures naissants à la surface du substrat lors du traitement ont la forme d'aiguilles avec une interface en dents de scie, ce qui favorise une bonne adhérence entre la couche borurée et le substrat [21].

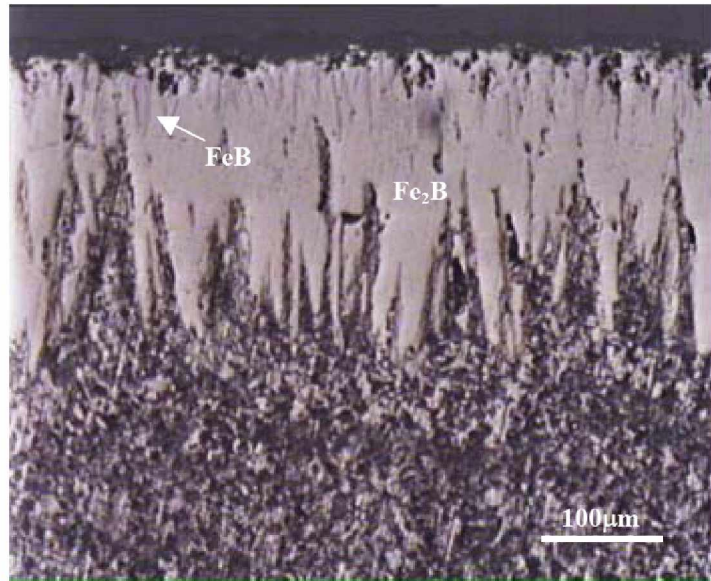


Fig.I.4 Micrographie optique sur une section droite de l'acier Fe-0.3C-0.02%P boruré à 1213 K pendant 7h [6].

I-5-Influence des éléments d'addition :

I-5-1-Le carbone :

De par sa solubilité négligeable dans les borures, le carbone est rejeté au coeur du substrat lors de la croissance de la couche borurée entraînant la formation d'une sous- couche riche en carbone et en borocarbure $Fe_3(B,C)$ et $Fe_{23}(B,C)_6$ [22].

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

I-5-2 Le chrome :

Cet élément présente une grande affinité pour le bore. Il favorise la phase FeB au détriment du Fe₂B pour des teneurs croissantes en celui-ci. Dans le cas des aciers alliés au chrome, il peut former deux types de borures de chrome (CrB et Cr₂B) [24,25].

Le chrome réduit l'épaisseur des couches borurées, il aplatit l'interface (Fe₂B /substrat) en modifiant ses propriétés [26].

I-5-3 Le manganèse :

Le manganèse n'affecte pas les couches borurées [25], il se dissout dans Fe_2B plutôt que dans FeB [27].

I-5-4 Le nickel :

Sa faible solubilité dans les borures entraîne une ségrégation dans les couches sous-jacentes à Fe_2B et il se dissout dans Fe_2B plutôt que dans FeB . Les aciers au nickel présentent des couches borurées à dureté réduite, la chute de dureté n'est pas observée sur les aciers au nickel-chrome, due à la formation des borures complexes : $(Fe, Ni, Cr)B$ et $(Fe, Ni, Cr)_2 B$ [28].

I-5-5 Le molybdène :

La substitution du molybdène au fer dans les deux borures FeB et Fe_2B entraîne la formation de complexes $(Fe, Mo)B$ et $(Fe, Mo)_2B$. Ces composés entravent la croissance de la couche borurée obtenue, leur dureté est proportionnelle à la teneur en molybdène [29]. La figure I.5 montre l'influence des éléments d'addition sur l'épaisseur de la couche borurée.

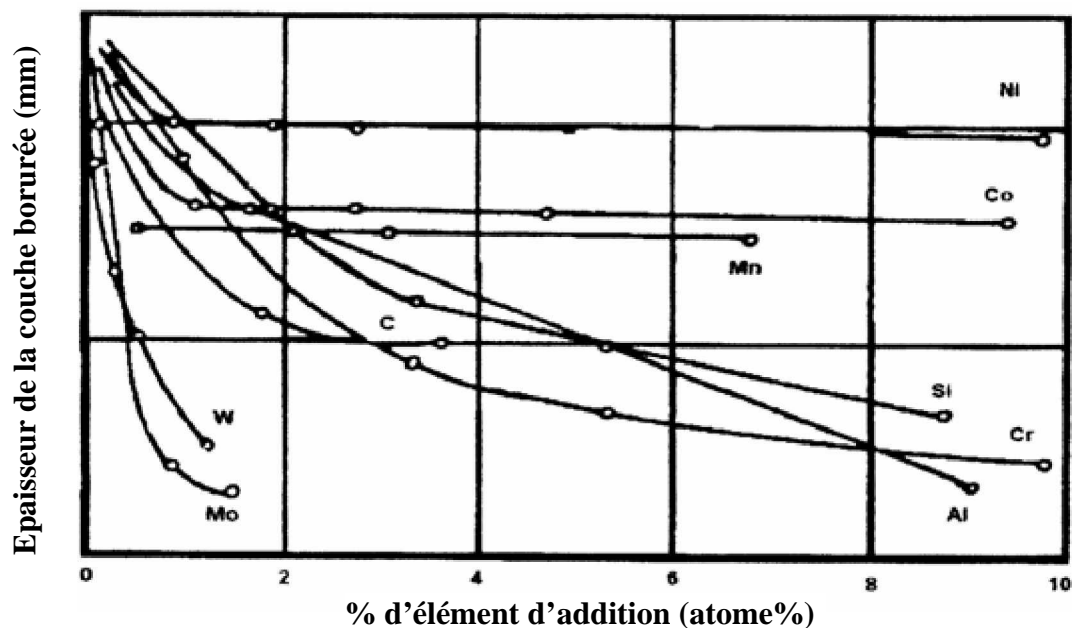


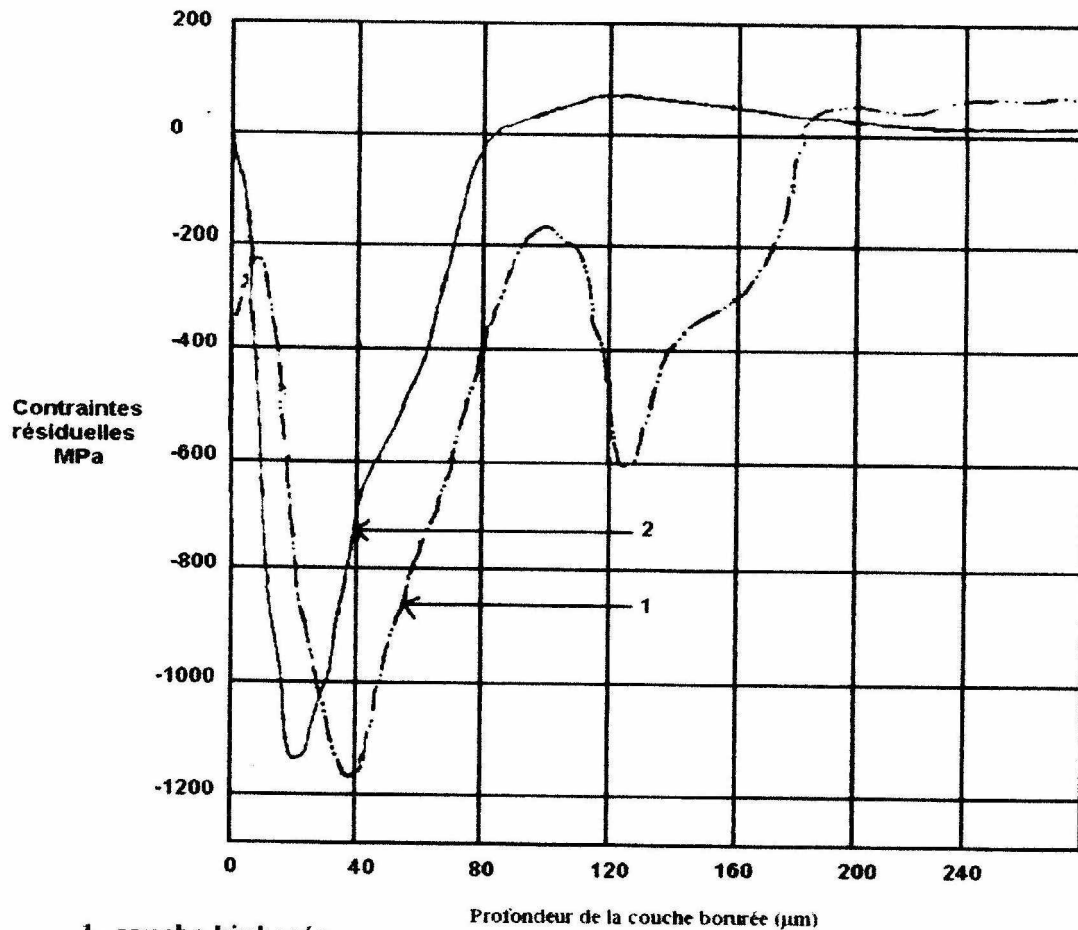
Fig. I.5 : Influence des éléments d'addition sur l'épaisseur de la couche borurée [5].

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

Les borures de fer ont des coefficients de dilatation thermique et des volumes spécifiques différents, ce qui entraîne inévitablement la génération variablement l'instauration d'un champ de contraintes résiduelles dans la couche superficielle traitée [5]. Le signe et l'intensité de ces contraintes [30] dépendent des paramètres suivants :

- Composition chimique du substrat
- Nature de la couche borurée (FeB et /ou Fe₂B)
- Orientation préférentielle des cristaux de borures.

La figure I.6 illustre la distribution des contraintes résiduelles en fonction de la profondeur pour les deux configurations microstructurales (FeB et /ou Fe₂B).



1- couche biphasée.
2-couche monophasée.

Fig. I.6 : Profil des contraintes résiduelles en fonction de la profondeur dans les couches borurées[5].

CHAPITREII :
MODELE
DE
DIFFUSION

II- Présentation du modèle de diffusion

II-1-Introduction

La modélisation mathématique des traitements thermochimiques est nécessaire en vue d'étudier la cinétique de croissance des couches borurées.

L'intérêt technologique de l'exploitation de ce modèle permettrait de prévoir les principales caractéristiques des couches obtenues et cela par le procédé des poudres, qui est d'un emploi très simple, et dont les paramètres de borurations sont :

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

II-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 :

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

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.

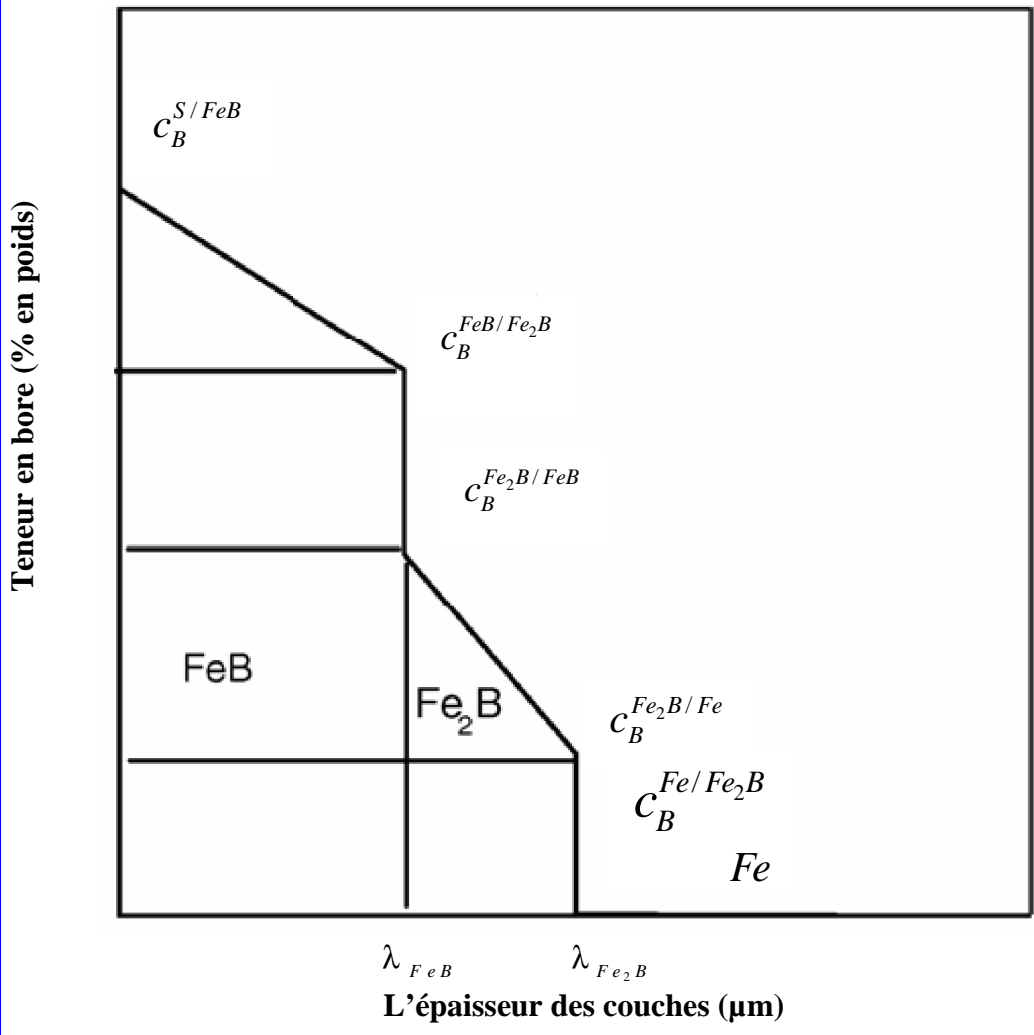


Fig.II.1 : Profil schématique de la concentration du bore dans les phases (FeB, Fe₂B et Fe) en fonction de l'épaisseur.

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

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

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

Phase Fe₂B :

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

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

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

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

II-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 [3]:

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

II-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

II-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 [31]. 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 [32].

Pour le Fer :

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

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

Avec R=8.32 J/mol.K

Pour le Fer Armco :

Pour 1023 < T < 1273 K

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

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

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 $1023 < T < 1273K$

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

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

II-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 :

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

$i = FeB, Fe_2B, Fe.$

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

II-4-1-Conditions initiales :

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

II-4-2-Conditions aux limites pour la phase FeB :

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

On 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 :

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

II-4-3-Conditions aux limites pour la phase Fe₂B:

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

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

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

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

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 :

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

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

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

et

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

Alors
$$b_3 = -a_3$$

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

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

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

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

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.

II-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.

CHAPITRE III :
RESULTATS
DE LA
SIMULATION

III- 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 [32].

Ce modèle de diffusion a été validé suite à un rapprochement effectué entre les résultats de la simulation et les données expérimentales trouvées dans [32].

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

	Fer Armco				Fe-0.5%Cr				Fe-4%Cr			
	FeB		Fe ₂ B		FeB		Fe ₂ B		FeB		Fe ₂ B	
Température (K)	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 III.1 : Valeurs théoriques et expérimentales de la constante de diffusion à différentes températures .

III-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.

III-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} ($\text{s}^{1/2}$)	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} ($\text{s}^{1/2}$)	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} ($\text{s}^{1/2}$)	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} ($\text{s}^{1/2}$)	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} ($\text{s}^{1/2}$)	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

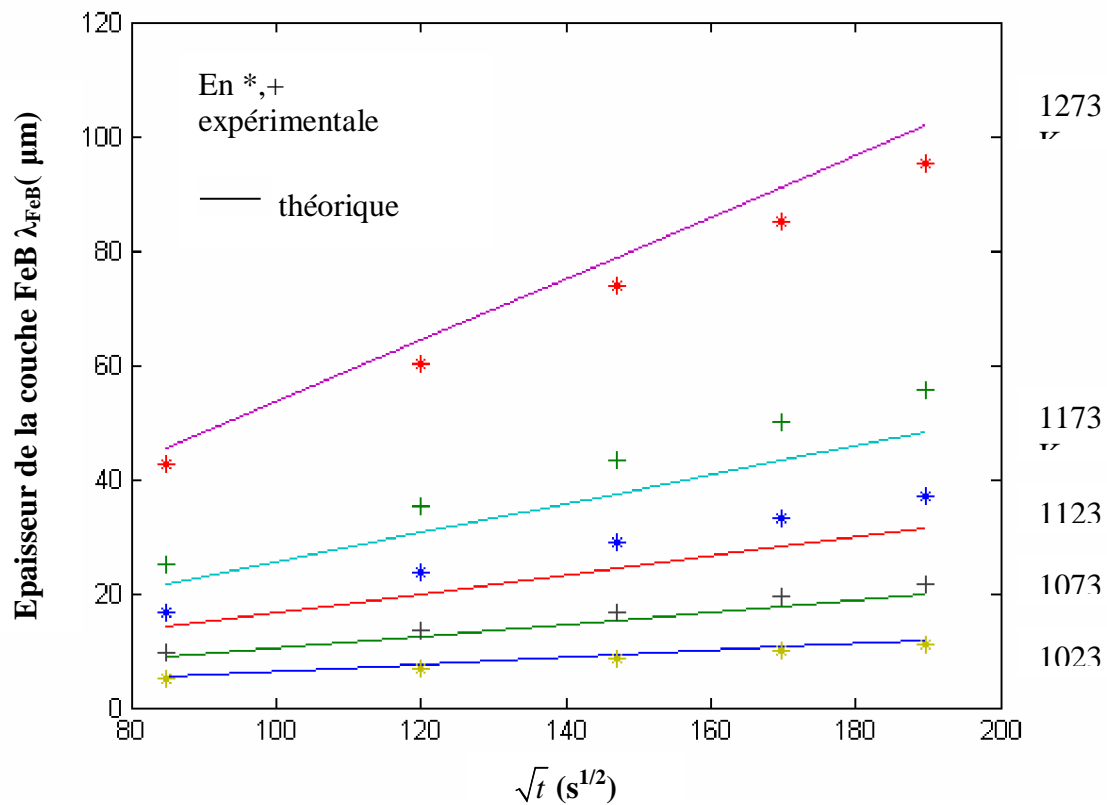


Fig.III.1 L'épaisseur de couche FeB en fonction de la racine carrée du temps.

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

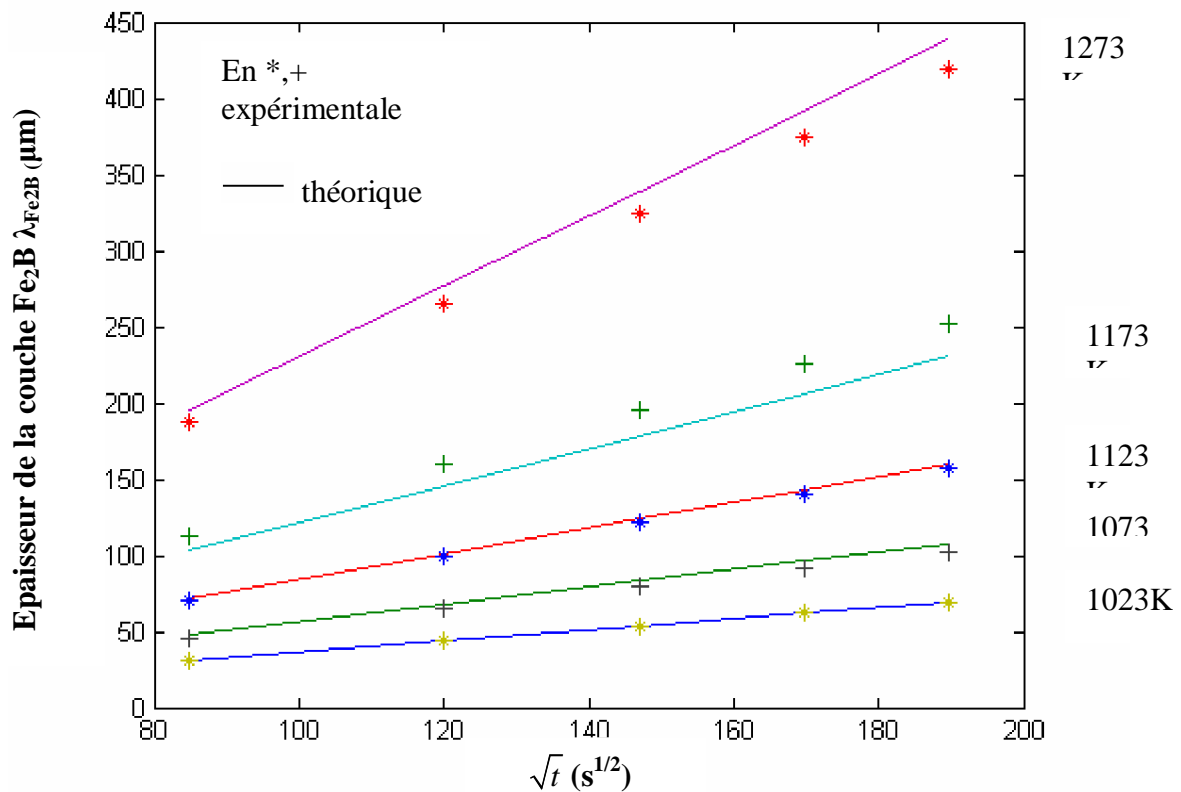


Fig.III.2 L'épaisseur de couche Fe₂B en fonction de la racine carrée du temps.

III-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

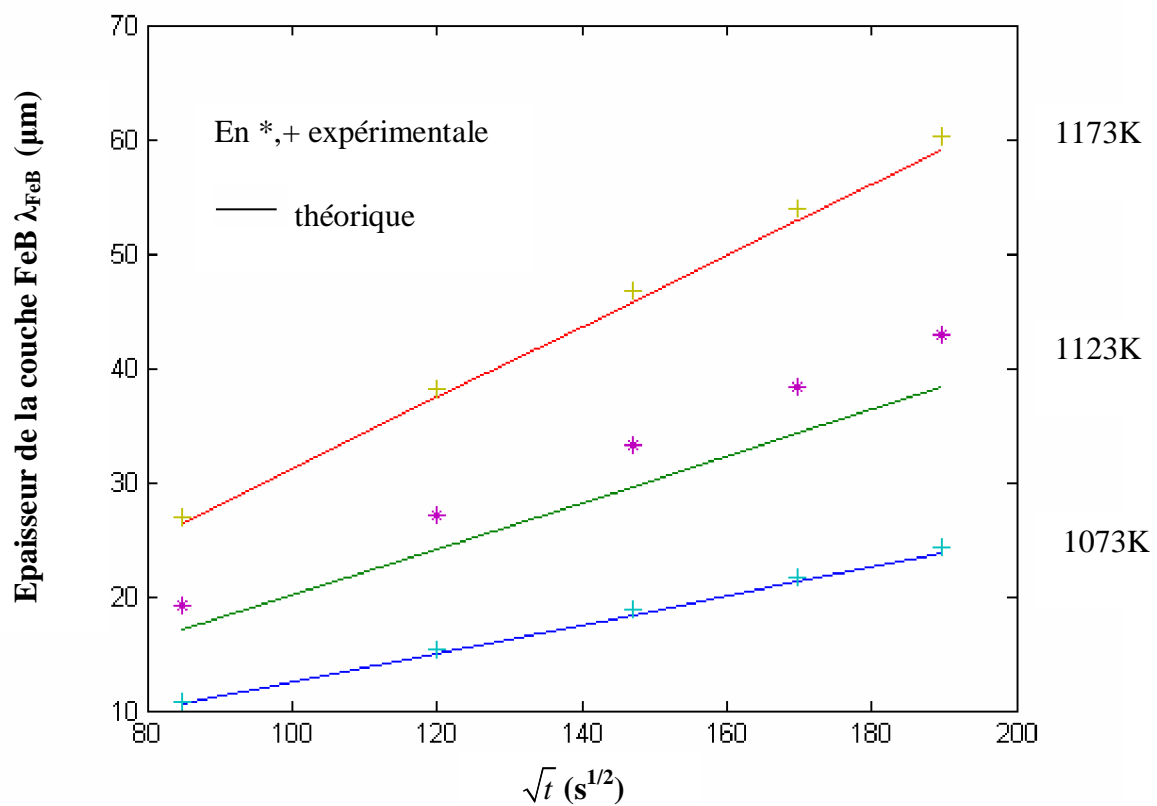


Fig.III.3 L'épaisseur de couche FeB en fonction de la racine carrée du temps.

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

à 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

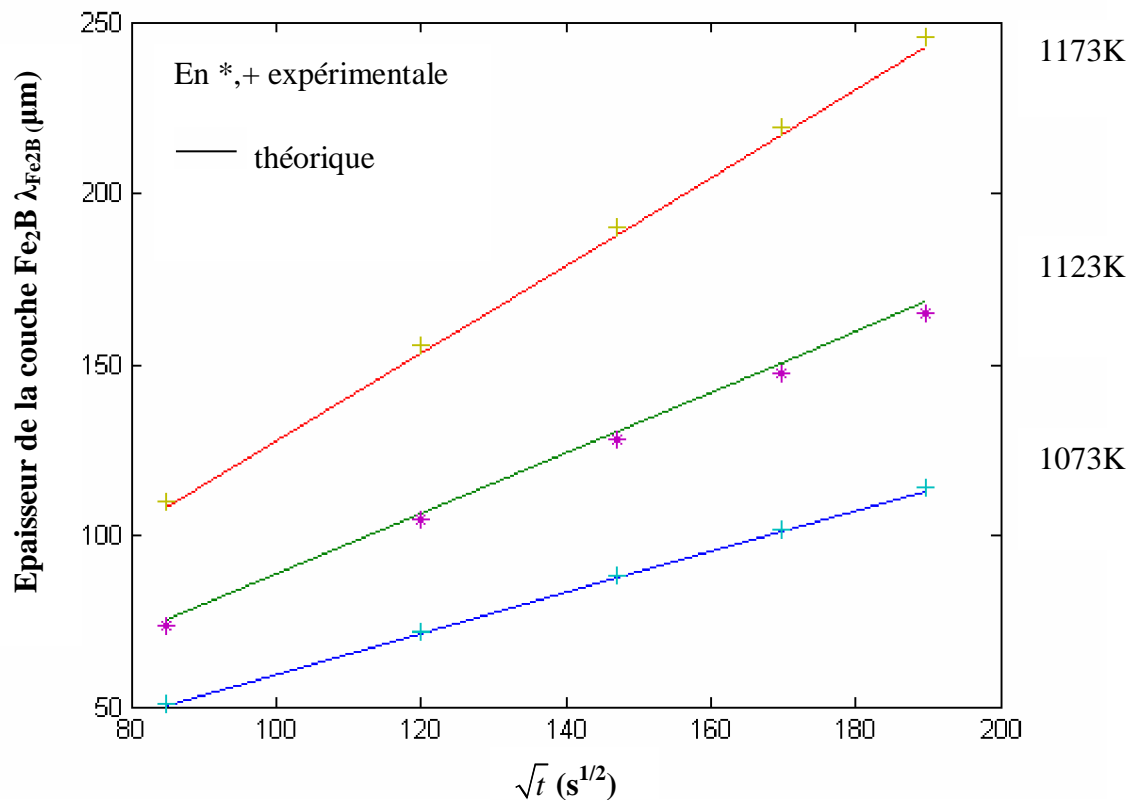


Fig.III.4 L'épaisseur de couche Fe₂B en fonction de la racine carrée du temps.

III-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

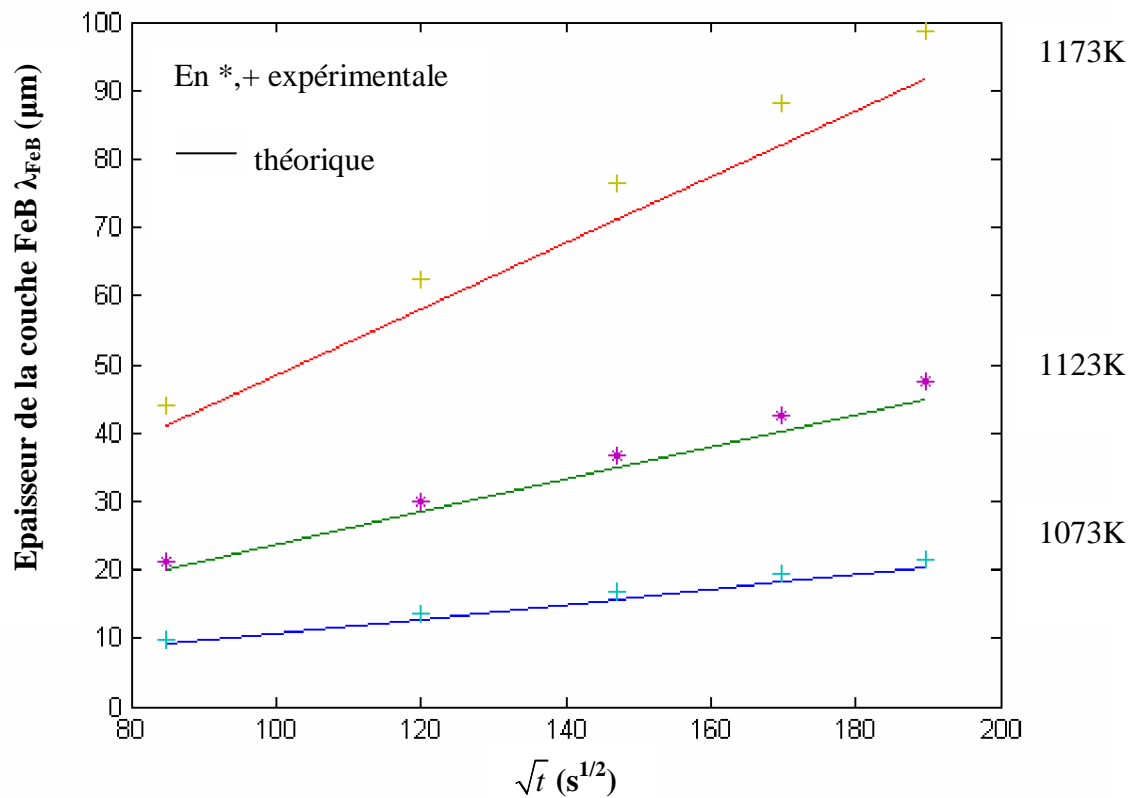


Fig.III.5 L'épaisseur de couche FeB en fonction de la racine carrée du temps.

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

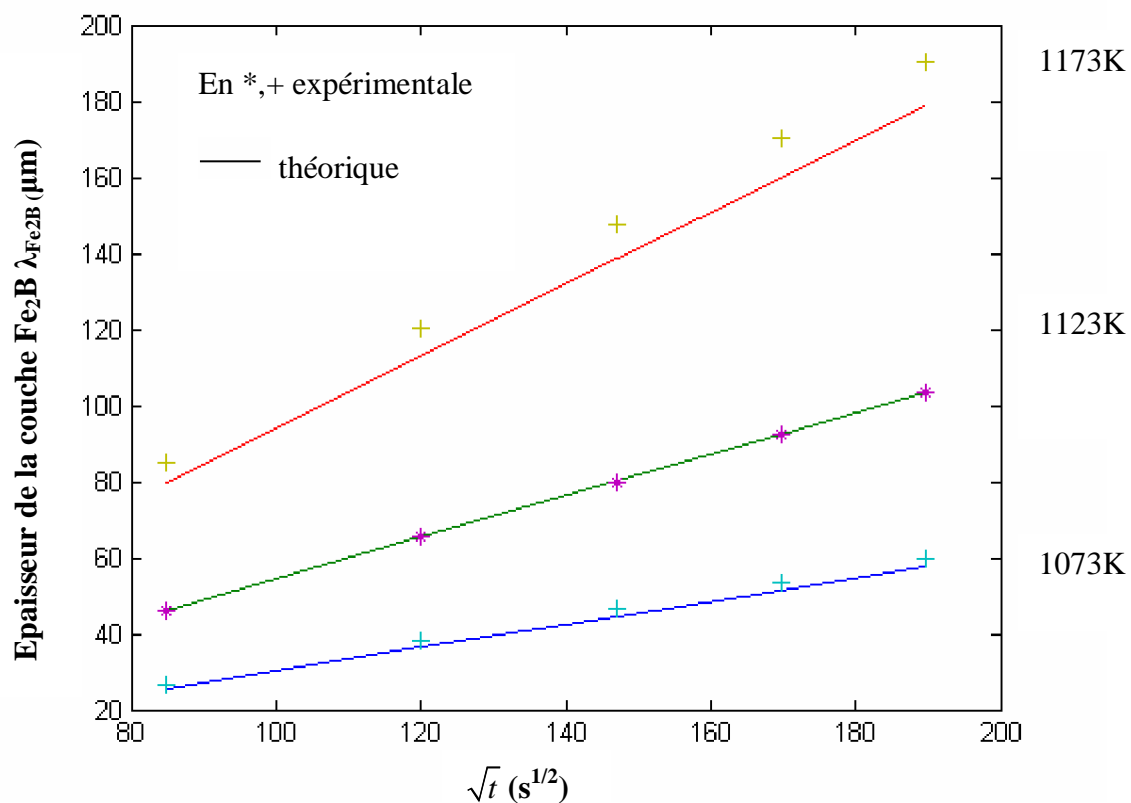


Fig.III.6 L'épaisseur de couche Fe₂B en fonction de la racine carrée du temps.

Les Figures (de III.1 à III.6) décrivent les évolutions des épaisseurs des deux couches FeB et Fe₂B avec la racine carrée du temps à différentes températures dans le cas du fer ARMCO et des deux alliages Fe-Cr . On voit que la cinétique de croissance des deux couches FeB et Fe₂B suit une loi de type linéaire (relation : épaisseur- racine carrée du temps), ce qui confirme que la cinétique de diffusion du bore est gouvernée par une diffusion volumique. En augmentant la température, les épaisseurs des deux couches FeB et Fe₂B croissent aussi. Donc la température est un facteur qui accélère la diffusion atomique du bore à travers les deux couches FeB et Fe₂B .

L'analyse des figures précédentes nous permet de constater une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et ceux de la simulation, cela nous amène à conclure que :

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

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

III-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.

III-2-1-Pour le Fer Armco :

Pour FeB :

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.	-2.768	-2.257	-1.793	-1.368	-0.621
Ln (k),exp.	-2.847	-2.171	-1.629	-1.224	-0.689

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

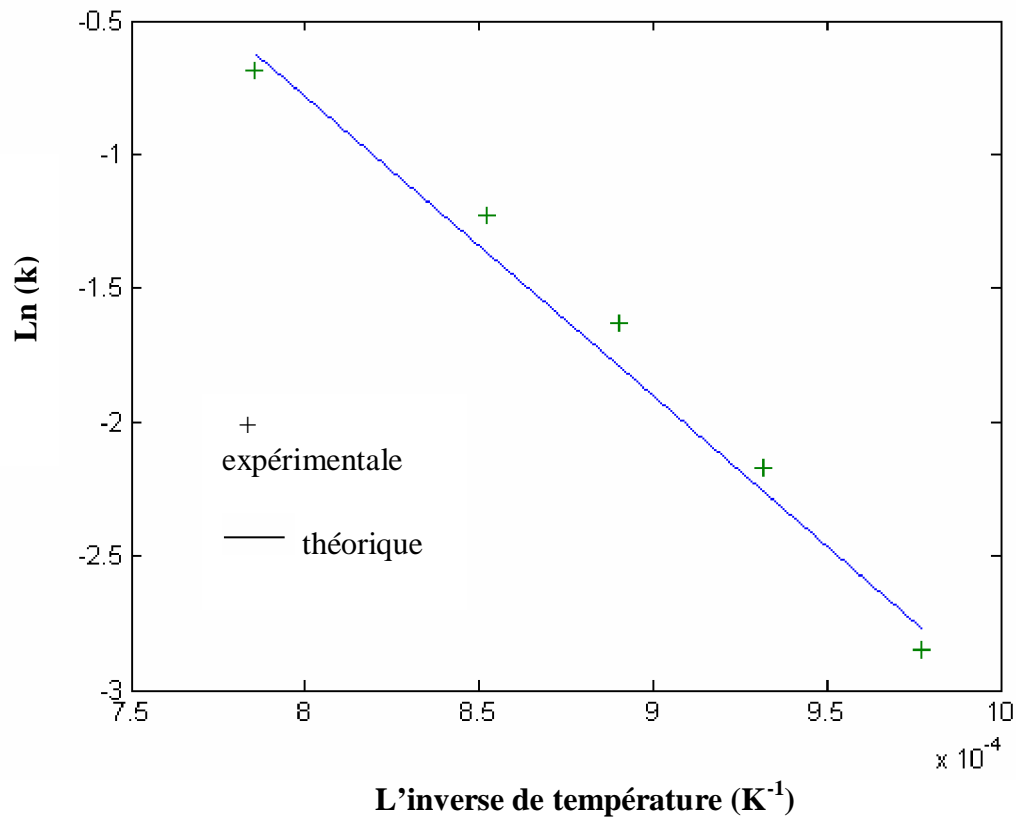


Fig.III.7 Constante de diffusion en fonction de l'inverse de la température .

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 III.3: Les valeurs de la constante de diffusion en fonction de l'inverse de la température.

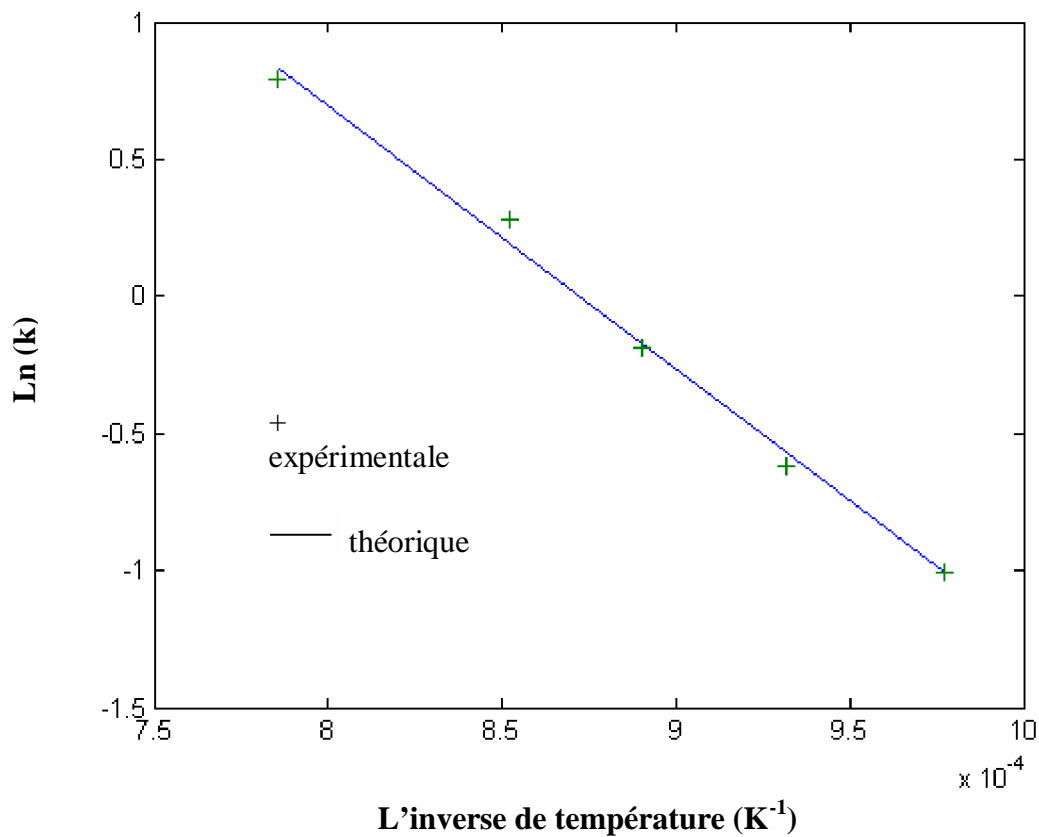


Fig.III.8 Constante de diffusion en fonction de l'inverse de la température .

D'après la courbe on obtient la relation suivante :

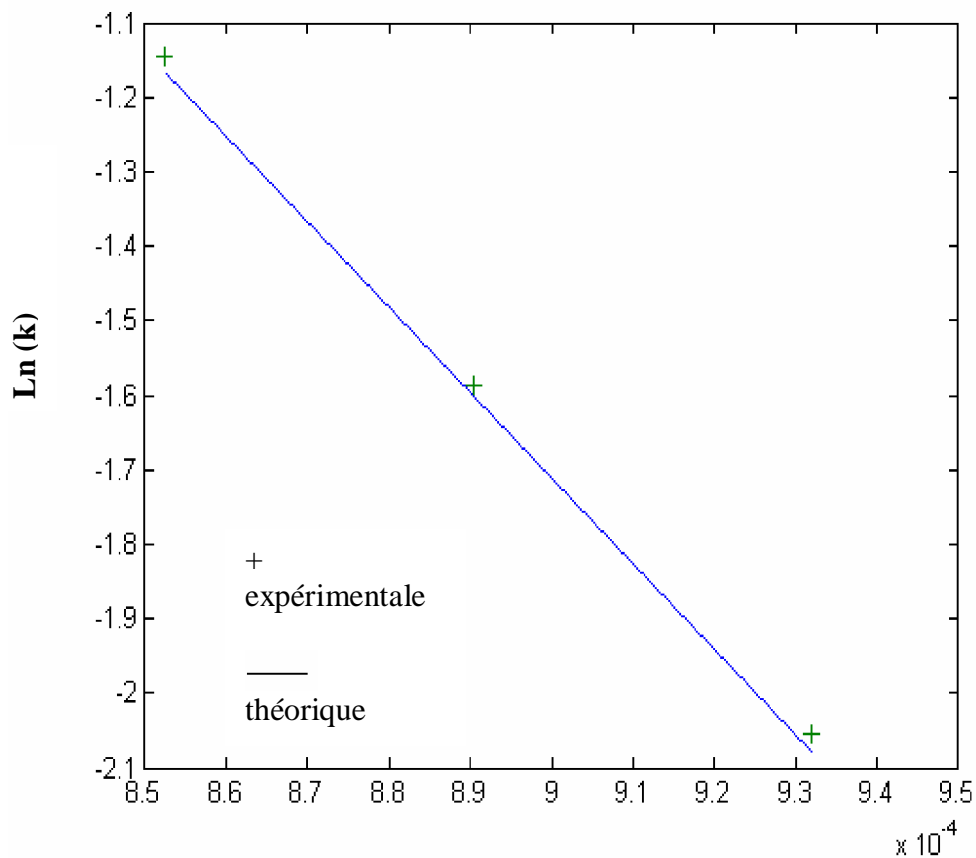
$$\ln(k_{Fe_2B}) = -9576(1/T) + 8.356$$

III-2-2-Pour Fe-0.5%Cr :

Pour FeB :

1/T	9.319*10 ⁻⁴	8.904*10 ⁻⁴	8.525*10 ⁻⁴
Ln (k),mod.	-2.077	-1.601	-1.166
Ln (k),exp.	-2.055	-1.587	-1.145

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



L'inverse de température (K^{-1})

Fig.III.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 III.5 : Les valeurs de la constante de diffusion en fonction de l'inverse de la température.

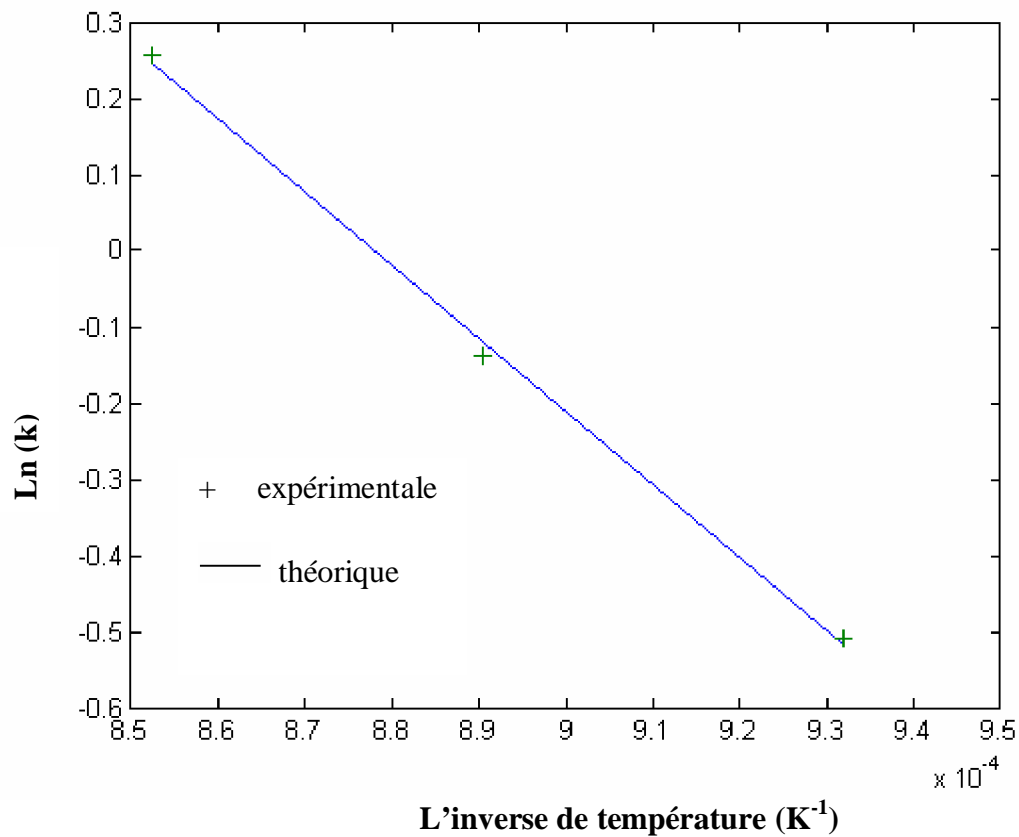


Fig.III.10: Constante de diffusion en fonction de l'inverse de la température .

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

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

III-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 III.6 : Les valeurs de la constante de diffusion en fonction de l'inverse de la température.

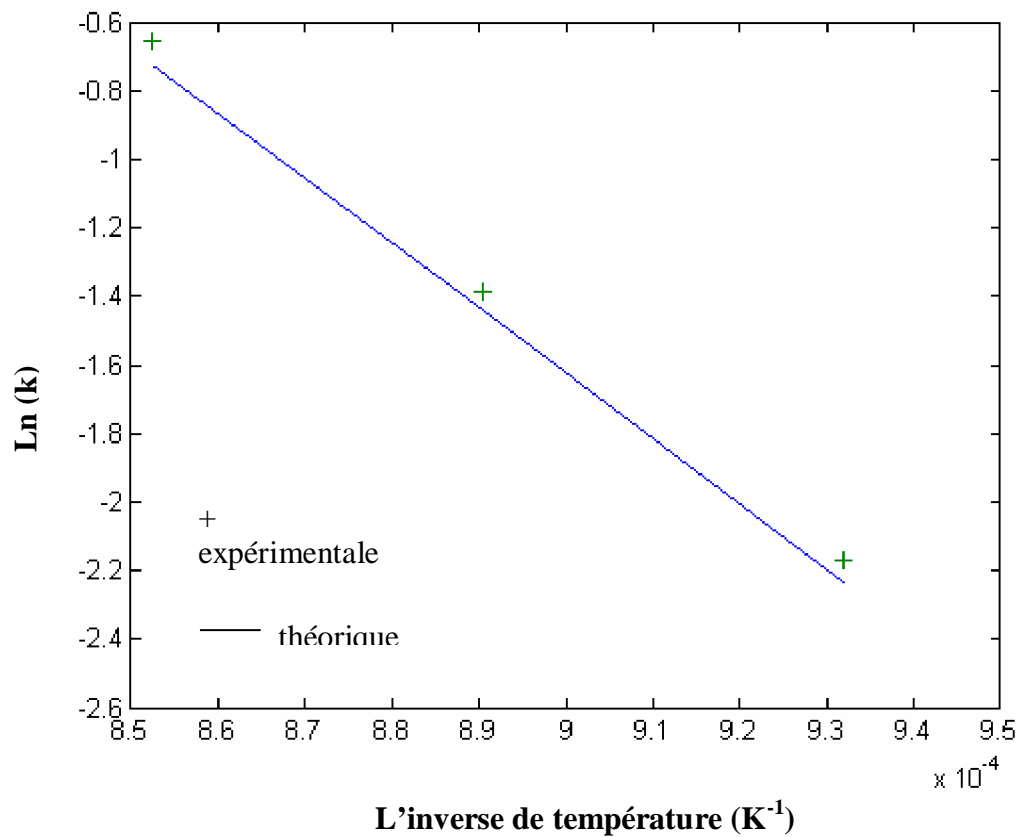


Fig.III.11 Constante de diffusion en fonction de l'inverse de la température .

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

$$\ln(k_{FeB}) = -18992.44(1/T) + 15.466$$

Pour Fe₂B :

1/T	9.319*10 ⁻⁴	8.904*10 ⁻⁴	8.525*10 ⁻⁴
Ln(k),mod.	-1.191	-0.606	-0.058
Ln(k),exp.	-1.152	-0.608	0.003

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

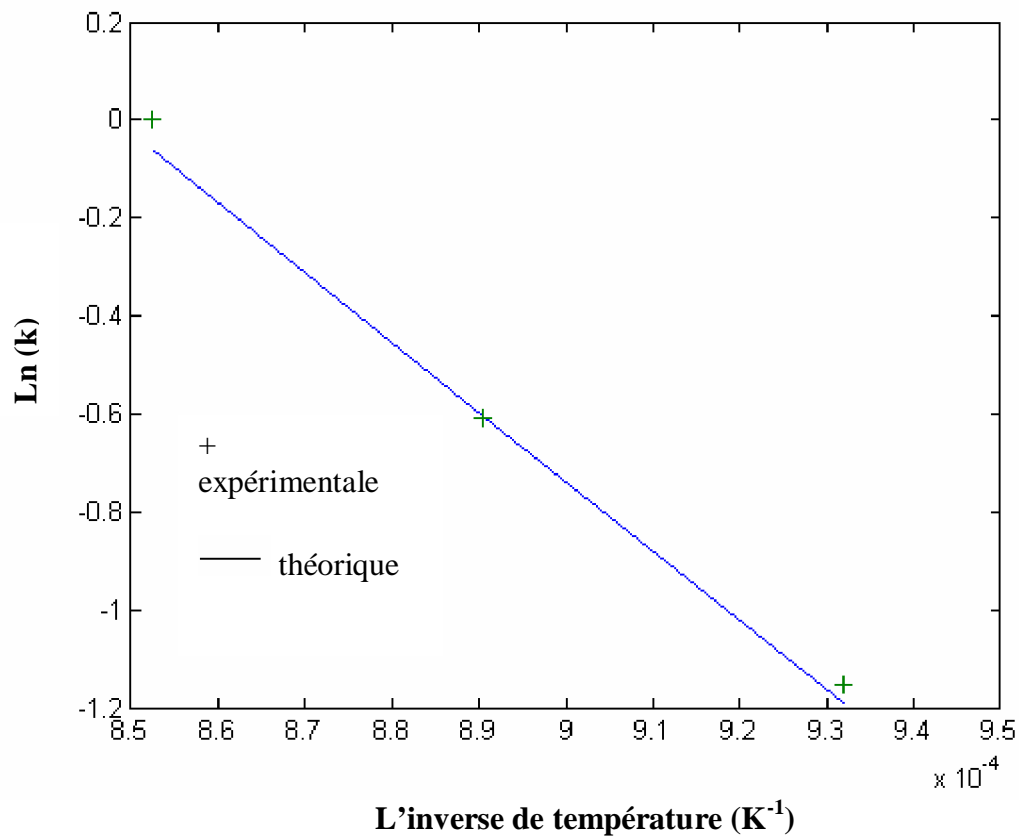


Fig.III.12 Constante de diffusion en fonction de l'inverse de la température .

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 .

III-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 Fe_2B 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 III.8 ont servi à tracer la figure III.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 III.8 : Les valeurs le rapport (Π_i) en fonction de la concentration.

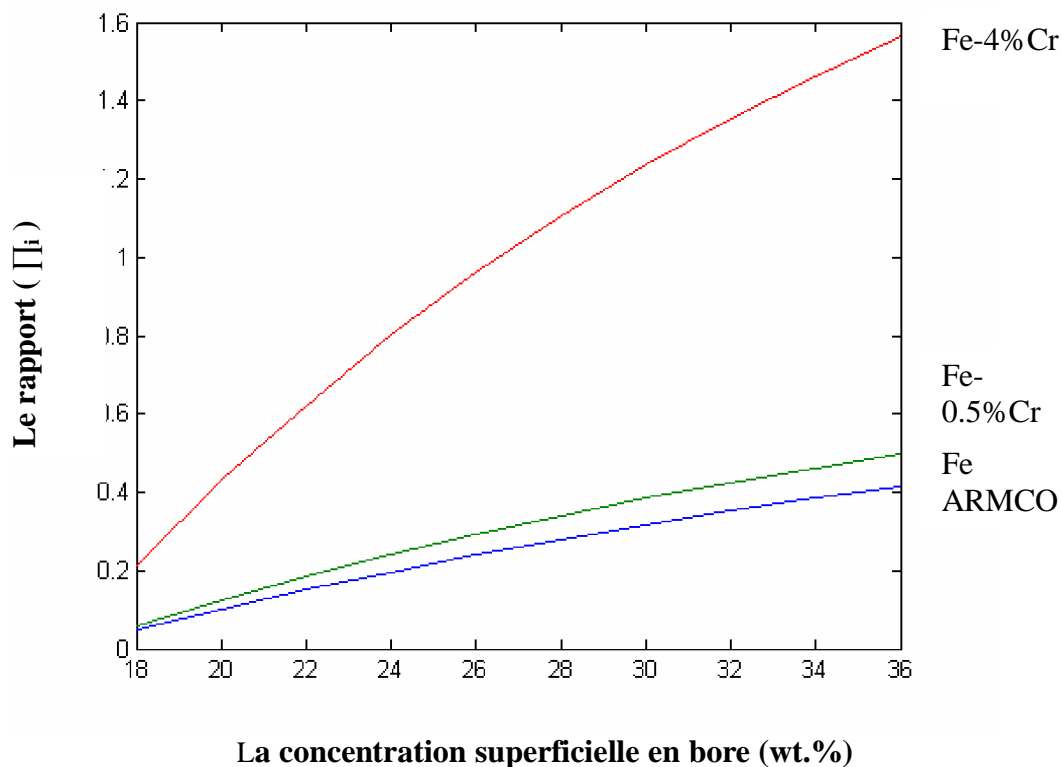


Fig.III.13 Le rapport (Π_i) en fonction de la concentration superficielle en bore.

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

III-4-le rapport (Π_i) en fonction de la température:

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

i= 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
$\Pi_{Fe-0.5\%Cr}$	0.2382	0.2532	0.2661	0.2812	0.2941	0.3093	0.3223	0.3375	0.3656	0.3936
$\Pi_{Fe-4\%Cr}$	0.3730	0.4598	0.5450	0.6585	0.7689	0.9143	1.0545	1.2374	1.6385	2.1285

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

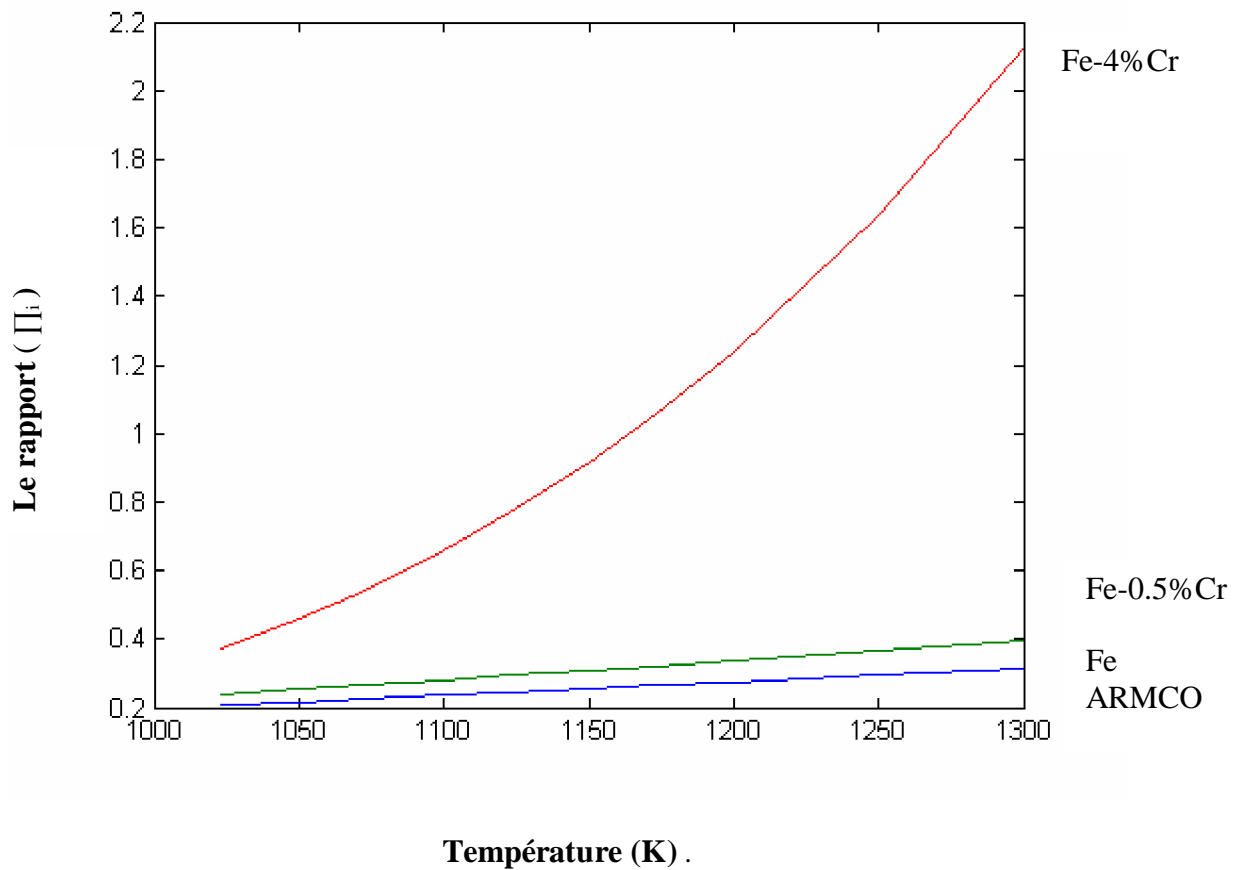


Fig.III.14 Le rapport (Π_i) en fonction de la température.

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

Conclusion générale

Le travail entrepris consiste en une application d'un modèle de diffusion pour l'étude de la cinétique de croissance des deux couches FeB et Fe₂B. Le traitement de boruration par les poudres a été appliqué sur le fer ARMCO et les deux alliages binaires Fe-Cr à 0.5 et 4 % en chrome .

Le modèle de diffusion a été ensuite validé par les résultats expérimentaux issus de la littérature :

Sur la base des résultats de simulations, on peut dégager les points suivants :

- 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 du bore et de la température.
- Les constantes cinétiques des deux phases FeB et Fe₂B évoluent suivant une loi de type Arrhenius.
- Les résultats du modèle de diffusion concordent bien avec ceux de l'expérience.

Ce modèle prévisionnel permet de donner un idée sur l'effet du chrome sur la croissance des deux borures de Fer (FeB et Fe₂B) . il constitue un outil qui sert à optimiser les propriétés de ces couches en ajustant les paramètres de boruration qui sont :la température, la durée du traitement et la concentration superficielle du bore en plus d'un choix adéquat de la composition de l'alliage.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] **U.Sen, C Bindal**, An approach to kinetic study of borided steels, surface and coatings technology, 2004.
- [2] **S.Sahin, C. Meric**, Investigation of the effect of boronizing on cast iron. Materials research bulletin 37, pp. 971-979, 2002.
- [3] **S. Arroum**, Cinétique de croissance des couches borurées par le procédé des pâtes, PFE, ENP, 2004.
- [4] **A. Oulhadj**, high temperature embrittlement of steels, PHD thesis, Monash university, Melbourne Australia, 1986.
- [5] **O. Allaoui**, boruration sans électrolyse des aciers dans des sels fondus et caractérisation des couches obtenues, thèse de magistère, ENP 1997.
- [7] **V. Jain, S. Jang**, surface coating technology, 2002.
- [6] **C. Bindal, A. H. Ucisik**, Characterization of Boriding of 0.3% C, 0.02%P plain carbon steel, 2007.
- [8] **A.K. Sinaha**, boriding (boronizing). International Journal of Heat Treatment, 2006.
- [9] **P. Casadeur, C. Frantz, M. Gantois**, Boriding with a thermally instable gas didorane, Metallurgical Transaction A, vol.10A, pp. 1739-1743, 1979.
- [10] **U. Sen, C. Bindal**, 11th international metallurgy and materials congress proceedings, E-Bool, 2002.
- [11] **A. Zhigach, F. Antonov, M. Pchelkina, G. I. Yukin, A. Dobrodeev, Mataeev**, surface impregnation of steel with boron from the gas phase, metal science and heat treatment of metals, vol.1, pp. 51-56, 1959.
- [12] **Knust, Schaaber**, Observation on surface of steel, Hartereiteknische mitteilungen, Vol.22, pp. 2195-2199, 1967.
- [13] **A. G. V. Matuska**, Boronizing Hayden and Son Inc, Philadelphia, ISBN 85501 640x, 1980.
- [14] **M. Gutman, R. G. Gol'teva, V. Gkaufman**, Electric furnace for electrolyting with heating by the electrode method, Metal science and heat treatment, Vol. 21, pp. 61-63, 1979.
- [15] **L. S. Lyakhovich, L. G. Voroshnin, G. G. Panich**, boriding of steels in fused media, Metal Science and Heat Treatment, Vol. 11, pp. 415-418, 1969.
- [16] **W. Fichtl, N. Trausner**, Boronizing with Ekabor documentation, E. S. K, 1988.

- [17] **A. K. Sinha**, Boriding surface hardening of steel, Metals handbook, Vol. 5, 10th edition, surface cleaning, Finching and coating, pp. 437-447, 1990.
- [18] **P. A. Dearnley, T. Bell**, Engineering the surface with boron based materials, surface engineering, Vol. 1, pp. 303-317, 1985.
- [19] **Eschnauer**, Hard Material powders and hard alloy powder for plasma surface coating thin solid films, Vol. 33, pp. 1-17, 1980.
- [20] **K. Genel**, Boriding Kinetics of H13 steel, vacuum technology, 2005.
- [21] **O. Ozdemir, M. Usra, C. Bindal, A. Hikmet Ucisik**, Hard iron boride (Fe₂B) on pure iron, Vacuum Technology, 2006.
- [22] **I. S. Dukarevich, M. V. Mozharov**, A Radioactive isotope study of carbone redistribution in the layer, protective coating on metals, Vol. 4, pp.31-34, 1972.
- [23] **C. Badini, D. Mazza**, preferred orientation of boride cristals in borided layers, journal of Materials Science, Vol. 23, pp. 3061-3088, 1988.
- [24] **M. Carbucicchio, G. Palombarini, M. Rateo, G. Sambogna**, High temperature solide state reactivity between iron boride and chromium boride, pp. 143-148, 1998.
- [25] **M. Carbucicchio, G. Palombarini**, Iron boron reaction producty depending on the base alloy composition, journal of material science letters, pp143-148,1998.
- [26] **M. Carbucicchio, G.sambogna**, Influence of chromininim on boride coatings produced on iron alloys, metallurgical and protective coatings, pp299-305, 1985.
- [27] **D. S. Tsipas, H. Noguera, J. Rus**, Corrosion behaviour of boronized low carbon steel, Materials Chemistry and Physics, Vol. 18, pp. 295-303, 1987.
- [28] **V. P. Smirnov, A. G. Bepalov, B. N. Zolotukin, L. V. Pavlinov**, Redistribution of compoents during boron impregnation, Protective Coating on metals, Vol. 4, pp. 34-36, 1972.
- [29] **K. H. Habig, R. Chatterjee-Fischer**, Wear behaviour of boride layers on alloyed steels, Tribology international, pp. 209-215, 2004.
- [30] **R. Prummer, W. Pfeiffer**, Residual stress in borided layers, Journal of the Less-Common metals, Vol. 117, pp. 411-414, 1986.
- [31] **P. Guiraldenq**, Diffusion dans les métaux, Techniques de l'ingénieur MB1 (M 55)(1978) 31-33.
- [32] **C. M. Brakman, A. W. J. Gommers, E. J. Mittemeijer, J. Mater. Res.** Vol. 4 N 6 Nov/Dec 1989.