2/04

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المحرسة الوطنية المتعددة التقنيبات المحكمة ال

DEPARTEMENT DE METALLURGIE

PROJET DE FIN D'ETUDES

THEME

Cinétique de croissance des couches borurées par le procédé des pâtes-Application d'un modèle de diffusion

Proposé par : M^r M. KEDDAM Etudié par : M^r S. ARROUM <u>Dirigé par :</u> M^r M. KEDDAM M^r M.E. DJEGHLAL

Soutenu le 23 Juin 2004, devant le jury composé de :

M^r E. SALHI M^r M. BOUABDALLAH

Mr K. ABADLI Mr M. KEDDAM

Mr M.E. DJEGHLAL

Professeur E.N.P

Professeur E.N.P Chargé de Cours E.N.P

Maître Assistant U.S.T.H.B Maître de Conférences E.N.P Président du jury

Examinateur Examinateur

Promoteur Co-Promoteur

PROMOTION JUIN 2004

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

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE Département de Métallurgie

المدرسة الوطنية المتعددة التفنيسات المكستسيسة --- BIBLIOTHEQUE Ecolo Nationalo Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

ملخص

هذا العمل يهدف إلى د راسة آلية نمو الطبقات المبرندة المحصلة عليها بطريقة العجائن, النموذجالمطبقانموالطبقة الأحادية Fe₂B على الحديد النقى قد قوم بالنتانج التجريبي.

مفاتيح الكلمات:

البرندة , برنيدات الحديد إنموذج إنتشار وآلية النمو إنظام الحديد-البور .

Résumé:

Ce travail a pour objectif d'étudier la cinétique de croissance des couches borurées obtenues par le procédé des pâtes sur le fer pur. Le modèle appliqué à la croissance de la monocouche Fe₂B a été validé par les résultats expérimentaux obtenus récemment.

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

Mots clés:

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

Abstract:

The objectif of this work is to study the growth kinetics of the borided layers obtained by paste-boriding process onto the pure iron.

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

A good correspondence was observed between the simulation results and experiment. **Keywords:**

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

Dirigé par : Mr M. KEDDAM et Mr M.E. DJEGHLAL

Présenté par : S. ARROUM

PROMOTION JUIN 2004

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

Remerciements

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

-A mon promoteur M^r M. KEDDAM et mon co-promoteur M^r M.E. DJEGHLAL pour leurs conseils judicieux et leur disponibilité, tout au long de ce travail.

-Aux membres du jury, dont l'esprit d'équité aura valu pour ce travail.

-A tout le personnel de l'Ecole Nationale Polytechnique en particulier, les professeurs du Département de Métallurgie.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيبات المكستبية --- #18£10THEQUE Essis Matienalo Polytechnique

Dédicaces

Avant tout, à mes parents décédés et dont mes pensées pour eux m'ont donné beaucoup d'ardeur et de courage pour la réalisation de ce mémoire.

Mes proches parents pour leur soutien moral et leur conseil, en particulier mon frère, sa femme, mon oncle, ma tante, mes deux cousines et mes grands parents, sans oublier tous mes amis qui ont toujours été là pour moi.



SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre I Généralités liées à la boruration.	1
I- Généralités.	2
I-1 Principe de boruration.	2
I-2-Solution solide du bore dans le fer.	3
1-2-1-Le borure FcB.	4
I-2-2-Le borureFe ₂ B.	4
I-3-Morphologie de la couche borurée.	6
I-4-Differents types de boruration.	7
I-4-1-La boruration gazeuse.	7
I-4-1-1-Le diborane.	7
I-4-1-2-Les composes organique de bore.	7
I-4-1-3-Les halogénures de bore.	8
I-4-2-La boruration liquide.	8
I-4-2-1-La boruration électrochimique dans les sels fondus.	8
I-4-2-2-La boruration chimique dans les sels fondus.	8
I-4-3-La boruration solide.	9
I-4-3-1-La boruration par pâte.	. 9
I-4-3-1-1-La composition de la pâte.	9
I-4-3-1-1-Un composé à base de bore.	9
I-4-3-1-1-2-Un liant liquide organique.	9
1-4-3-2-la technique des poudres.	10
I-4-3-2-1-Les poudres de bore.	10
I-4-3-2-Les poudres de ferrobore.	11
I-4-3-2-3-Les poudres de carbures de bore.	11
I-4-4-Autres procédés de boruration.	11
I-4-4-1-boruration par déposition chimique CVD.	11
I-4-4-2-Boruration par déposition physique PVD.	11
I-4-4-3-Boruration par plasma.	11

I-5-Influence des éléments d'addition.		12	
I-5-1-Le carbone.	المدرسة الوطنية المتعددة التقنيسات	12	
1-5-2-Le silicium et l'aluminium.	Ecolo Nationalo Polytechnique	12	
I-5-3-Le chrome.		12	
I-5-4-Le manganèse.		13	
I-5-5-Le nickel.		13	
1-5-6-Le molybdène.		13	
I-6-Influence des contraintes résiduelles s	ur les couches borurées.	14	
Chapitre II Présentation du modèle de diffusi	on.		
II-1-Introduction.		15	
U-2-Formulation mathématique.		16	
II-3-Conditions d'application du modèle.		16	
II-3-Conditions initiales et limites.		17	
II-3-1-Dans la phase Fe2B.		18	
II-3-2-Dans la phase FeB.		20	
II-3-3-Les flux massiques aux interfa	ces.	21	
II-3-4-Le gain de masse.		22	
II-4-Méthode de calcul utilisée.		22	
Chapitre III Résultats de la simulation.		· .	
III-1-Evolution de l'épaisseur de le couch	e borurée en fonction du temps.	23	
III-2-Variation de l'épaisseur de la couch	e borurée en fonction de la		
concentration.		28	
;			
III-3-Croissance de l'épaisseur de la couc	he borurée en fonction		
de la température.		30	
III-4-Croissance de l'épaisseur de la couc	che borurée en fonction		
de la température.		31	

III-5-Variation de la constante de diffusio	on en fonction de la concentratio	المدرسة الرطنية المتعددة التقنيبات المحكستية — BIBLIOTHEQUE المحكستية — Ecolo Hationale Polytechnique
superficielle en bore.	en e	32
III-6-Evolution des profils de concentration	on du bore en profondeur.	33
III-7-Evolution du gain de masse avec la	température.	37
Conclusion.		38
Références bibliographiques.		39
Algorithme du programme utilisé		41

.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيسات المكتبسة — BIBLIOTHEQUE و Boele Caticanto Polytochaique

Notations et symboles

T: Température (K).

b : Constante de diffusion (μ m.s^{-1/2}).

t : Temps de diffusion (s).

x : Profondeur de boruration (µm).

 λ : Epaisseur de la couche borurée (μ m).

 D_s' : Coefficient de diffusion du bore dans la phase 'i', $i = \begin{cases} Fe_2B \\ Fe\gamma \end{cases}$.

 $\frac{m}{S}$: Gain de masse par unité de surface (mg/cm²).

 $C_B^{S/F_{2B}}$: Concentration superficielle en bore (wt.%).

 $erf(U) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \times \int_{0}^{U} \exp(-x^{2}) dx$: Fonction error de la variable U.

المدرسة الرطنية المتعددة التفنيسات المحكستيبية — ALALIATHEQUE: Eosle Rationals Polytechnique

Introduction:

La plupart des métaux et aciers sont destinés à travailler dans des conditions extrêmes .Dans la majorité des cas, c'est la surface qui est la plus sollicitée et doit résister à la corrosion, l'usure et la fatigue de contact.

De ce fait, les traitements thermiques et thermochimiques ont été développés et ce, pour obtenir une meilleure résistance du matériau face au milieu extérieur et à son environnement de travail.

Parmi ces procédés, nous pouvons citer la cémentation, la nitruration et la carbonitruration qui sont les plus connues.

Le but recherché est l'étude de la cinétique de croissance des couches borurées obtenues par le procédé des pâtes.

L'étude effectuée comprend trois parties :

-Acquisition des connaissances métallurgiques nécessaires à la compréhension du traitement de boruration.

-Formulation mathématique du modèle de diffusion basé sur les deux équations de Fick et les conditions d'application de ce dernier.

-Interprétations des résultats de la simulation obtenus à partir de l'application du modèle de diffusion.

CHAPITRE I Cénéralités liées à la boruration

I- Généralités:

I-1-Principe de boruration :

La boruration est un traitement thermochimique appliqué aux alliages et aux métaux purs excepté, ceux ayant un bas point de fusion, tel que l'aluminium et ceux avec qui le bore forme des borures instables tel que le cuivre [1]. La boruration appliquée au fer pur (ARMCO), donne naissance à deux types de borures stables qui sont le FeB et le Fe_2B .

FeB étant d'une grande dureté et très fragile, il possède un coefficient de dilatation thermique trois fois supérieur au Fery, ce qui provoque des fissures importantes pendant le refroidissement.

Pour un potentiel borurant faible et en ajustant le profil de température durant le traitement effectué, on peut obtenir une couche monophasée formée que $de Fe_2B$ moins fragile et moins dure que FeB [2].

Les borures formés offrent un état de surface acceptable et une bonne adhésivité, l'épaisseur de la couche borurée est de (10 à 200 µm) et sa dureté avoisine (2000 Hv), ces derniers dépendent du matériau utilisé [2], de la température de traitement et des éléments d'addition.

Plusieurs types de boruration existent, les plus utilisées sont :

- -La boruration solide.
- -La boruration liquide.
- -La boruration gazeuse.

De nouvelles techniques sont mises en application telles que la boruration par déposition chimique et physique (CVD et PVD) ainsi que par plasma.

Le diagramme d'équilibre Fe-B, donné par la figure 1, reflète les différentes phases existantes lors de la boruration du fer pur



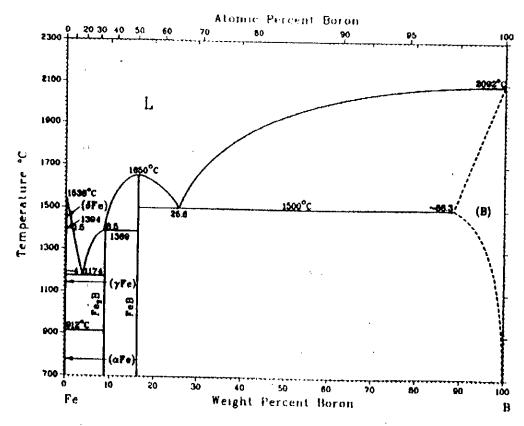


Fig.1 Diagramme d'équilibre Fe-B.

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

Concernant la nature de la solution solide du bore dans le fer celle-ci demeure une question ouverte. Suite aux recherches effectuées, des résultats contradictoires existent, mais la majorité des résultats obtenus indiqueraient que le bore se dissout interstitiellement dans l'austénite et par substitution dans la ferrite [3], toutefois la solubilité du bore dans le fer reste très faible comme le montre le tableau 1.

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

Tableau 1 Solubilité du bore dans le Fea et le Fey. [4]

1-2-1-Le borure FeB:

Pour une concentration de 50 (at.%) en bore, la température de fusion de ce borure est de 1550 °C, FeB se cristallise en un réseau orthorhombique de type Phnm, la maille élémentaire est constituée de 4 atomes de fer et de bore, ce dernier occupe les centres des prismes trigonaux comme l'indique la figure 2.

Les paramètres cristallins de la maille de FeB sont :

a=4.061 Å b=5.506 Å c=2.952 Å

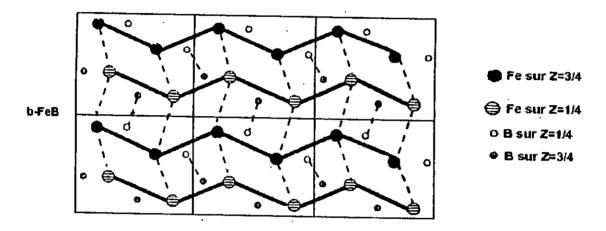


Fig.2 Structure de FeB projetée sur le plan [001]. [4]

I-2-2-Le borure Fe₂B:

 Fe_2B apparaît une fois que la limite de solubilité du bore est atteinte, il forme un eutectique avec le fer à 1149 °C et présente un point de fusion non congruent à 1389 °C, et se cristallise en un réseau quadratique centré qui est isomorphe à Al_2Cu comme le montre la figure 3, ses paramètres cristallins sont :

a=5.109 Å c=4.248 Å

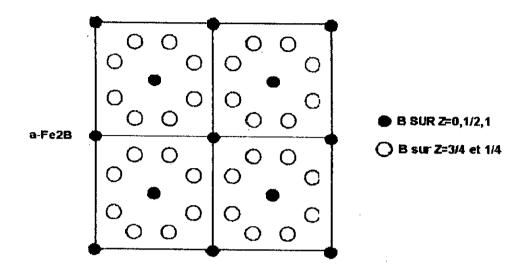


Fig.3 Réseau bidimensionnel de la phase Fe₂B projeté sur la plan [001]. [4]

Les principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures formés sont rassemblées dans le tableau 2 :

Propriété	Fe_2B	FeB
Température de fusion (°C)	1390	1550
Densité (g/cm³)	6,75	7,43
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ C ⁻¹)	11,53	86
Résistivité électrique (W/c,°C)	10	20
Module d'élasticité (GPa)	590	285-295
Dureté (Hv)	1800-2000	1900-2100

Tableau 2 Principales caractéristiques mécaniques et physico-chimiques de FeB et $Fe_{*}B$. [4]

I-3-Morphologie de la couche borurée :

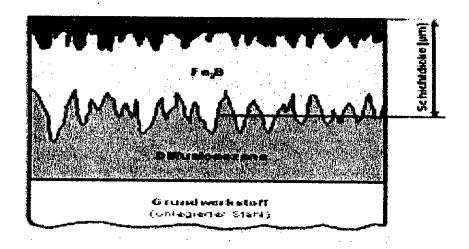


Fig.4 Microstructure et morphologie schématique des couches borurées.

La microstructure type d'une couche borurée est constituée de deux phases FeB et Fe_2B . En fonction de la teneur en bore, la réunion de ces deux phases constitue la couche borurée d'une épaisseur de l'ordre de 150 μm .

Les borures obtenus ont la forme d'aiguilles avec une interface en dents de scie comme le montre la figure 5.

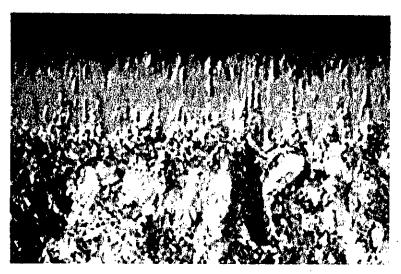


Fig.5 Micrographie optique d'une section droite de l'acier boruré C45.

La micrographie optique obtenue sur un acier boruré (35CrMo4) de norme DIN C45 révèle l'existence des deux phases FeB et Fe_2B .

I-4-Différents types de boruration :

La boruration peut se faire de plusieurs façons comme on l'a vu précédemment.

I-4-1-La boruration gazeuse:

La technique utilisée est celle de la décharge anormale, l'intensité du courant croît avec la tension, par la suite celle-ci chute dans un espace entourant la cathode [5].

L'ionisation est importante, les molécules de gaz sont accélérées vers le substrat cathodique provoquant un échauffement et donc une implantation des atomes gazeux à la surface.

Il existe plusieurs composés volatiles, les plus utilisés sont :

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

I-4-1-1-Le diborane:

Par son instabilité, sa décomposition se fait à température ambiante et permet d'obtenir des états de surface de bonne qualité, néanmoins B_2H_6 est toxique et très inflammable.

Le mélange diborane-hydrogène permet d'avoir des couches borurées de bonne qualité [6].

I-4-1-2-Les composés organiques de bore :

Le triméthyle de bore $(CH_3)_3B$ et le triéthyle de bore $(C_2H_5)_3B$, sont les composés les plus souvent utilisés.

L'inconvénient est qu'une cémentation concurrence la boruration, les couches obtenues s'en trouvent altérées [7].

I-4-1-3-Les halogénures de bore :

Le trichlorure de bore BCl_3 et le tribromure de bore BBr_3 sont les plus utilisés, ce type de traitement provoque une corrosion importante de l'acier, ce qui conduit dans la plupart des cas à des couches qui ne sont pas compactes [8].

II-4-2-La boruration liquide:

La libération du bore naissant à la surface de la pièce nécessite la réduction chimique du composé porteur de bore.

Deux types de boruration liquide sont utilisés :

I-4-2-1-La boruration électrochimique dans les sels fondus :

Les électrolytes les plus utilisés sont à base de tétraborate de sodium $Na_2B_4O_7$ (borax) et le tétrafluoroborate de potassium KBF_4 .

C'est en fonction de la température d'utilisation que la composition chimique du bain est choisie.

Des électrolytes à base de KBF_4 sont utilisés pour des températures comprises entre 600 et 850 °C, tandis que les électrolytes à base de $Na_2B_4O_7$ sont utilisés dans l'intervalle 850-1050 °C. Dans tous les cas, la boruration donne naissance à des couches biphasées.

En augmentant au maximum l'adsorption du bore à la surface du matériau, les couches borurées se forment encore plus vite, ceci est possible que si la densité de courant croît jusqu'à atteindre une valeur critique qui correspond à la saturation en surface [9].

Cette dernière est fonction de la composition chimique du substrat et de la température et elle varie au cours du traitement de boruration.

<u>I-4-2-2-La boruration chimique dans les sels fondus :</u>

Ce type de 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.

I-4-3-La boruration solide:

La boruration solide se scinde en deux techniques celles des pâtes et des poudres.

I-4-3-1-La boruration par pâte:

Elle est utilisée pour les pièces volumineuses et pour la boruration partielle de manière à ce que les zones non borurées soient recouvertes de cuivre empêchant la diffusion du bore.

Le principe est de recouvrir les pièces d'une pâte à base de bore, ensuite elles sont chauffées par effet joule ou par induction dans une atmosphère composée d'un gaz inerte comme l'argon.

L'ajustement de la proportion du composé B_4C dans le mélange permet de choisir le développement d'une structure monophasée (Fe_2B) .

Il a été trouvé que la couche borurée est de nature monophasée (Fe_2B) pour un mélange à 5 % de B_4C dans le procédé de boruration par les poudres [10].

I-4-3-1-1-La composition de la pâte :

I-4-3-1-1-Un composé à base de bore :

Ce sont soit des carbures de bore du ferrobore ou bore amorphe, un activateur est nécessaire tel que la cryolite ou le fluoroborate et un diluant inerte comme l'alumine ou le carbure de silicium.

1-4-3-1-1-2-Un liant liquide organique:

Comme que le méthyle, cellulose ou la nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle. Les paramètres de boruration les plus utilisés dans la technique des pâtes sont présentés dans le tableau 3.

•	Tr. /			· .
	Température		Epaisseur	
	de	Temps de	de	Borures
Milieu de boruration	boruration	boruration	la couche	obtenus
•	(C)	(h)	borurée	
			(µm)	
$50\%B_4C + 50\%Na_3AlF_6 + liant$	1200	2-3 min	35-125	$FeB + Fe_2B$
$45\%B_4C + 55\%Na_3AlF_6 + liant$	950	4	120	$FeB + Fe_2B$
$80\%(50\%Al_2O_3 + 50\%B_4C) + 20\%Na_3AlF_6$	800-1050	2-4	30-250	$FeB + Fe_2B$
$80\%B_4C + 20\%Na_3AIF_6$	800-1050	2-4	30-250	$FeB + Fe_2B$
$98\%[50\%Al_2O_3 + 50\%(70\%B_2O_3 + 30\%Al)] + 2\%NaF$	800-1050	2-4	30-250	$FeB + Fe_2B$
$(40-60)$ % $B_4C+(40-60)$ % NaF	1100	0,15	90-120	Fe_2B
$84\%B_4C + 16\%Na_2B_4O_7$	950-1100		20-70	Fe_2B
$(90-95)\%B_4C+(5-10)\%MgF$	950-1100	ъ .	15-60	Fe_2B
95%B+5%MgF	950	1,5	85	Fe_2B
$60\%B + 40\%Na_2B_4O_7 + liant$	750-950	0,5-2	15-200	$FeB + Fe_2B$

Tableau 3 Composition chimique des mélanges et paramètres de boruration par les pâtes. [4]

I-4-3-2-la technique des poudres :

C'est la méthode la plus utilisée en raison de sa simplicité. Son principe consiste à emballer les pièces dans des caisses en acier pleines de poudre de bore et de chauffer le tout dans un four à moufle.

I-4-3-2-1-Les poudres de bore :

Elles sont amorphes plutôt que cristallines car ces dernières ont une faible activité en surface et c'est une technique assez coûteuse [11].

I-4-3-2-Les poudres de ferrobore :

Elles contiennent des impuretés, entre autres le silicium qui est nuisible aux couches borurées. L'ajout de d'alumine Al_2O_3 permet de contrôler la pureté du ferrobore [7].

I-4-3-2-3-Les poudres de carbures de bore :

Ces poudres sont très riches en bore et moins chères que le bore amorphe et contiennent un activateur et un diluant [12].

1-4-4-Autres procédés de boruration :

I-4-4-1-Boruration par déposition chimique CVD :

CVD signifie Chemical Vapor Deposition, elle est utilisée pour déposer des borures sur des métaux réfractaires tel que le tungstène.

Ce procédé s'identifie à une réaction de type (Dearnley et Bell) [13], conditionnée par une température de traitement comprise entre 800 et 1000 °C, dont la durée est entre 2 et 3 heures et pour des pièces n'excédant pas 400 Kg et une surface maximale de 380 × 1000 mm² [14].

 $MCI_4(g) + 2BCI_3(g) + 5H_2(g) \rightarrow MB_2 + 10HCI$, ou M est l'élément métallique du borure.

I-4-4-2-Boruration par déposition physique PVD :

PVD signifie Physical Vapor Deposition, l'atmosphère est composée de bore mélange à un gaz porteur réagissant chimiquement sous l'effet d'une décharge électrique et avec la vapeur provenant d'une cible du constituant métallique (Ti, Zr), le traitement s'effectue sous une pression comprise entre 0,01 et 10 Pa la température varie entre 400 et 600 °C [15].

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

C'est un laser classique qui est utilisé, ayant une haute génération lumineuse, la lance est ajustable en longueur focale et en position de travail.

Une fois la lumière générée elle peut être utilisée pour couper, brûler, chauffer et joindre deux bouts en dirigeant la lance.

La lumière qui naît génère une chaleur de sorte que le fer passe en phase austénitique en très peu de temps [16].

I-5-Influence des éléments d'addition :

I-5-1-Le carbone:

La solubilité du carbone dans les borures étant négligeable, l'évolution de la couche borurée s'effectue avec le rejet de carbone entraînant la formation des borocarbures Fe(B, C) [17].

L'épaisseur de la couche borurée est fonction de la température, du temps et de la teneur en carbone, celle-ci étant inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche borurée, par suite de la difficulté rencontrée par les atomes de bore à se diffuser dans les borocarbures.

I-5-2-Le silicium et l'aluminium :

L'insolubilité de ces deux éléments dans les borures de fer étant constatée, nous remarquons un déplacement vers le substrat de ces éléments pendant la formation des couches borurées. Il s'en suit une stabilisation de la ferrite dans les aciers riches en Si et Al [18].

<u>I-5-3-Le chrome</u>:

Il enrichit les couches borurées. Des recherches ont établi que le chrome était plus soluble dans le FeB que dans le Fe_2B et modifie la structure et les propriétés des borures [19].

Une forte concentration en chrome défavorise la formation des couches borurées monophasées et si sa teneur atteint 13(at.%) on a une formation de borure de chrome *CrB* [20].

I-5-4-Le manganèse:

Il n'affecte pas les couches borurées comme les autres éléments cités précédemment [20], le manganèse se dissout dans Fe_2B plutôt que dans FeB[21].

I-5-5-Le nickel:

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

Les aciers au nickel présentent des couches borurées à dureté réduite, la chute de dureté n'est pas observée sur les aciers au nickel-chrome et ce, suite à une formation des borures complexes (Fe, Ni, Cr)B et (Fe, Ni, Cr)2B [22].

I-5-6-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 [23].

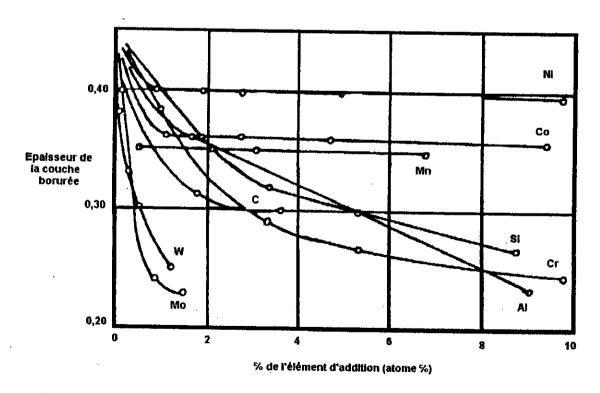


Fig.6 L'influence des principaux éléments d'addition sur de la couche borurée. [4]

I-6-Influence des contraintes résiduelles sur les couches borurées :

L'apparition de contraintes résiduelles est liée à la composition chimique et à la morphologie de la couche borurée qui est le siège de contraintes résiduelles compressives. Le pic de ces contraintes se trouve à la surface, la proportion de FeB et l'orientation préférentielle des borures influent sur le signe et l'intensité de ces contraintes [24], comme il est montré dans la figure 7.

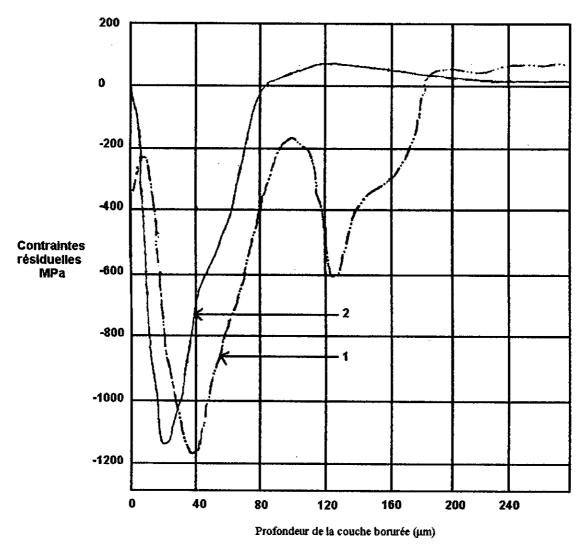


Fig.7 Distribution des contraintes résiduelles dans la couche borurée [4]
1- couche biphasée.
2-couche monophasée.

CIAPITA CASON CONTROL OF CONTROL

II- Présentation du modèle de diffusion :

II-1-Introduction:

La modélisation mathématique des traitements thermochimiques est nécessaire en vue de définir la cinétique de croissance des couches superficielles.

Dans notre cas, on étudie la croissance des couches borurées par le procédé des pâtes basé sur le modèle analytique axé sur les deux lois de Fick.

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

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

Peu de modèles de diffusion existent, nous citerons le modèle de (Brakman et al.) [25] qui est très simple et permet d'expliquer la différence des volumes massiques entre FeB et Fe_2B . Ce modèle s'applique pour la boruration par les poudres.

Le modèle développé récemment par (Campos et al.) [26] a servi à la détermination directe d'une nouvelle valeur du coefficient de diffusion du bore dans la phase Fe_2B . Ces expériences ont été effectuées sur le Fer (ARMCO) par le procédé des pâtes et les résultats obtenus ont été pris en considération dans notre étude.

Un modèle plus rigoureux a été développé pour optimiser les propriétés des couches obtenues, il tient compte de l'influence de la concentration superficielle du bore sur le régime de croissance des couches borurées.

1

.

II-2- Formulation mathématique:

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

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

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

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

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

II-3-Conditions d'application du modèle :

En fonction du potentiel du bore dans le milieu borurant, il est possible de développer une configuration monophasée c'est-à-dire l'obtention de la phase Fe_2B d'après (Buijusnters et al.) [10].

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

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

Ces deux phases sont considérées 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 validées expérimentalement :

- 1-Diffusion du bore atomique dans un milieu semi-infini.
- 2-L'etablissement d'un équilibre thermodynamique local à l'interface $(Fe_2B/Fe\gamma)$.
- 3-Le régime de croissance des couches borurées suit une loi parabolique.
- 4-Le volume massique partiel de toutes les phases est le même.
- 5-Absence de la porosité sur la surface de la couche borurée.
- 6-Une concentration superficielle du bore constante.
- 7-Le coefficient de diffusion du bore est indépendant de la concentration.
- 8-Les cristaux du borure de fer Fe_2B croissent perpendiculairement au flux de diffusion.
 - 9-Developpement d'une interface plane et parallèle à la surface traitée.
- 10-La diffusion est de type volumique (les diffusions à travers les joints de grains sont négligées).
- 11-L'epaisseur 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 celles de la thermodynamique du système binaire Fe-B.

Le tableau 4 regroupe les données numériques des coefficients de diffusion du bore dans les phases Fe_2B et le Fey ainsi que les valeurs des concentrations d'équilibre aux interfaces (Fe_2B/Fe_2) et (Fe_2/Fe_2B) .

Coefficients de diffusion du bore dans les	$D_{B}^{Pe_{2}B} = 1.311 \times 10^{-4} \times \exp\left(-\frac{151000}{R \times T}\right)$	
phases Fe ₂ B et Fey	avec R=8.32 J/(mole.K)	
	$D_{B}^{Per} = 4.4 \times 10^{-6} \times \exp\left(-\frac{81510}{R \times T}\right)$	
	A la surface du matériau	
	$C_B^{S/Fe_2B} = 11.35$	
	A l'interface Fe ₂ B/Feγ	
Teneur en bore (% en poids)	$C_B^{Fe_2B/Fe_7}=8.83$	
	A l'interface $Fe\gamma/Fe_2B$	
	$C_B^{Fey/Fe_2B} = 35 \times 10^{-4}$	

Tableau 4 Expressions des coefficients de diffusion et les valeurs des concentrations à l'interface. [26].

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

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

II-3-Conditions initiales et limites :

II-3-1-Dans la phase Fe2B:

Dans cette phase, on a:

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

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

$$C_{i}(x,t) = a_{i} \times erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{b}^{p_{i}} + x} t}\right) + b_{i}$$
(2)

Pour x=o on a:

$$C_B(0,t) = C_B^{S/Fe_1B}$$

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

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

Pour x=λ on a:

 $C_{B}(\lambda,t) = C_{B}^{p_{e_{2}B}/p_{e_{3}}}$ (C'est le cas ou nous sommes à l'interface).

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

$$C_{B}(\lambda,t) = a_{i} \times erf\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_{B}^{p_{e_{2}B}} \times t}}\right) + C_{B}^{s_{i}p_{e_{2}B}} = C_{B}^{p_{e_{2}B/\gamma}p_{e}}$$
(3)

D'où:

$$a_{i} = \frac{C_{B}^{Fe_{2}B/Fe_{f}} - C_{B}^{S/Fe_{2}B}}{erf\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_{B}^{Fe_{2}B} \times t}}\right)}$$

 $\boldsymbol{\lambda}$ suit une loi de croissance parabolique de la forme :

$$\lambda = b\sqrt{t} \tag{4}$$

Soit l'équation suivante :

$$erf\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_{B}^{r_{*2}B}\times t}}\right)$$

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

$$erf\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_{B}^{r_{2}B}\times t}}\right) = erf\left(\frac{b\sqrt{t}}{2\sqrt{D_{B}^{r_{1}B}\times t}}\right) = erf\left(\frac{b}{2\sqrt{D_{B}^{r_{2}B}}}\right)$$

$$C_{I}(x,t) = \frac{C_{B}^{Fe_{2}B/\gamma_{Fe}} - C_{B}^{S/Fe_{2}B}}{erf\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_{B}^{Fe_{2}B} \times t}}\right)} \times erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{B}^{Fe_{2}B} \times t}}\right) + C_{B}^{S/Fe_{2}B}$$

$$(5)$$

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

II-3-2-Dans la phase Fey:

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

La solution devient :

$$C_{i}(x,t) = a_{i} \times erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{B}^{Fer} \times t}}\right) + b_{i}$$
 (6)

Lorsque $x \rightarrow \infty$ on a:

$$C_R(\infty,t)=0=a_t+b_t$$

Donc
$$a_i = -b_i$$
 (7)

La solution générale prend la forme qui suit :

$$C_{B}(x,t) = a_{t} \times \left(erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{B}^{Pot} \times t}}\right) - 1 \right)$$
 (8)

Quand $x=\lambda$ on a:

$$C_{B}(\lambda,t) = C_{B}^{Fey/Fe_{2}B} = a_{i} \times \left(erf\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_{B}^{Fer} \times t}}\right) - 1\right)$$

$$C_{B}(\lambda,t) = C_{B}^{Fey/Fe_{2}B} = a_{i} \times \left(erf\left(\frac{b \times \sqrt{t}}{2\sqrt{D_{B}^{Fer} \times t}}\right) - 1\right) = a_{i} \times \left(erf\left(\frac{b}{2\sqrt{D_{B}^{Fer}}}\right) - 1\right)$$
(9)

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

$$a_i = -b_i = \frac{C_B^{Per/Pe_2B}}{erf\left(\frac{b}{2 \times \sqrt{D_B^{Per}}}\right) - 1}$$
, la solution générale devient :

$$C_{s}(x,t) = \frac{C_{s}^{\rho_{ey}/\rho_{e_{2}B}}}{erf\left(\frac{b}{2 \times \sqrt{D_{s}^{\rho_{ey}}}}\right) - 1} \times \left(erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{s}^{\rho_{ey}} \times t}}\right) - 1\right)$$
(10)

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

II-3-3-Les flux massiques aux interfaces;

Soit $J_{Fe_2B} = -D^{Fe_2B} \times \frac{dC_B^{Fe_2B}}{dx}$, le flux de matière dans la phase Fe₂B.

Et
$$J_{Fey} = -D^{Fe_{17}} \times \frac{dC_B^{Fey}}{dx}$$
, le flux de matière dans la phase Fey.

$$\frac{d\lambda}{dt} \times \Delta C = J_{p_{2B}} - J_{p_{2P}} = \Delta J \text{ (la Différence des flux entre les deux faces)}.$$

Avec $\Delta C = \left(\frac{C_B^{S/Pe_2B} - C_B^{Pe_2B/Pe_Y}}{2} + C_B^{Pe_2B/Pe_Y} - C_B^{Pe_Y/Pe_2B}\right)$ (En se basant sur les surfaces du profil de concentration en fonction de l'épaisseur).

II-3-4-Le gain de masse :

Le gain spécifique de la masse est donné par l'équation suivante :

$$\frac{m}{S} = 2 \times \rho \times \sqrt{\frac{D_{B}^{F_{2}} \times t}{\pi}} \times \left(\frac{C_{B}^{S/F_{2}} - C_{B}^{F_{2}} + F_{2}}{erf\left(\frac{k}{2 \times \sqrt{D_{B}^{F_{2}}}}\right)}\right)$$

Avec ρ : La masse volumique du fer pur $(7.8g/cm^3)$

t: Le temps (s)

II-4-Méthode de calcul utilisée :

Pour déterminer la constante cinétique de diffusion b, il faut considérer la conservation de matière à travers l'interface Fe₂B/Fe_y en égalisant les flux massiques du bore arrivant et quittant cette interface pendant un temps infinitésimal dt.

L'inconnue b peut être déterminée numériquement et vu que l'équation est non linéaire, nous avons élaboré un programme informatique utilisant l'algorithme de résolution appelé Méthode de Newton-Raphson [27].

III- Résultats de la simulation :

L'application du modèle de diffusion à la boruration par les pâtes du fer Armco a été validée suite à un rapprochement effectué entre les résultats de simulation et les données expérimentales trouvées par (Campos et al.) [26].

Ces derniers ont été obtenus sur un fer Armco traité à des temps variables de 2 à 10 h et dans un intervalle de températures variant de 1223 à 1323 K.

Le tableau 5 regroupe les données expérimentales et théoriques relatives à la détermination de la constante cinétique de diffusion pour 4 températures [26].

Temperature (K)	b (μm. s ^{-1/2}) éxperimental	b (μm. s ^{-1/2})théorique
1223	0,45	0,46
1253	0,59	0,55
1273	0,67	0,62
1323	0,81	0,81

Tableau 5 Valeurs théoriques et expérimentales de la constante de diffusion à différentes températures. [26]

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

Les valeurs des épaisseurs moyennes ont été obtenus en utilisant les constantes de diffusion des résultats obtenus par Campos et al et en se basant sur la relation suivante.

$$\lambda = b \times \sqrt{t}$$

Avec b: constante de diffusion (μm.s^{-1/2}).

t :le temps de diffusion exprimé en secondes.

Les tableaux de 6 à 9 contiennent les données numériques et expérimentales utilisées pour tracer les figures de 8 à 11.

Temps (h)	Epaisseur de la couche borurée à la température1223 (K) Théorique	Epaisseur de la couche borurée à la température1223 (K) Expérimental
0	0	0
2	39,51	38,89
4	55,88	55,00
6	68,44	67,37
8	79,03	77,79
10	88,35	86,97

Tableau 6 Valeurs théoriques et expérimentales de l'épaisseur borurée en fonction du temps à T=1223 K.

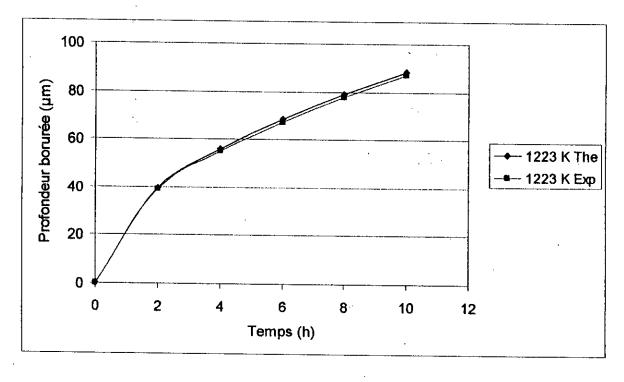


Fig.8 Evolution théorique et expérimentale de la profondeur de la couche borurée en fonction du temps à T=1223 K.

Temps (h)	Epaisseur de la couche borurée à la température1253 (K) Théorique	Epaisseur de la couche borurée à la température 1253 (K) Expérimental
0	0	0
2	47,20	50,42
4	66,75	71,31
6	81,75	87,34
8	94,40	100,85
10	105,54	112,76

Tableau 7 Valeurs théoriques et expérimentales de l'épaisseur borurée en fonction du temps à T=1253 K.

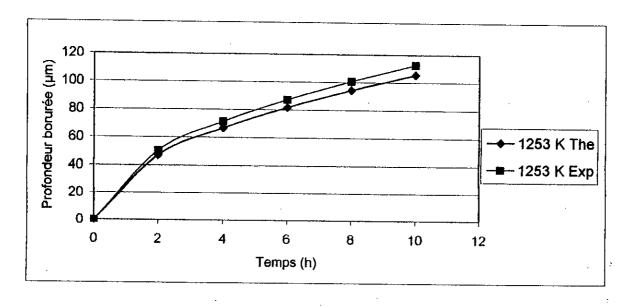


Fig.9 Evolution théorique et expérimentale de la profondeur borurée en fonction du temps à T=1253 K.

Temps (h)	Epaisseur de la couche borurée à la température 1273 (K) Théorique	Epaisseur de la couche borurée à la température1273 (K) Expérimental
0	0	0
2	47,20	50,42
4	66,75	71,31
6	81,75	87,34
8	94,40	100,85
10	105,54	112,76

Tableau 8 Valeurs théoriques et expérimentales de l'épaisseur borurée en fonction du temps à T=1273 K.

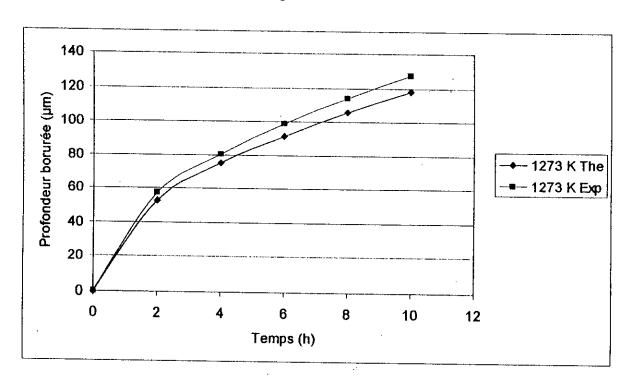


Fig.10 Evolution théorique et expérimentale de la profondeur borurée en fonction du temps à T=1273 K.

Temps (h)	Epaisseur de la couche borurée à la température1323 (K) Théorique	Epaisseur de la couche borurée à la température 1323 (K) Expérimental
0	0	0
2	69,25	69,23
4	97,94	97,92
6	119,96	119,92
. 8	138,41	138,47
10	154,86	154,82

Tableau 8 Valeurs théoriques et expérimentales de l'épaisseur borurée en fonction du temps à T=1323 K.

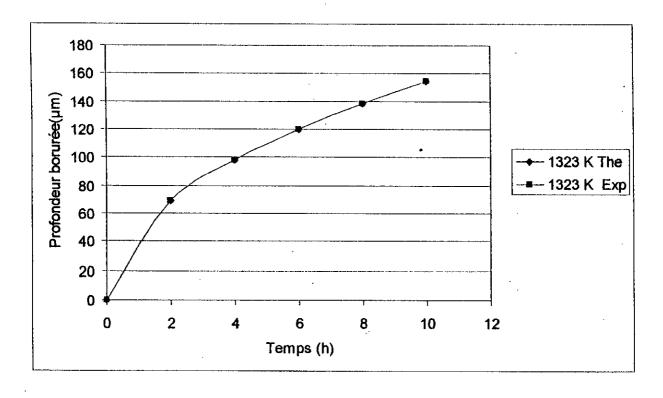


Fig.11 Evolution théorique et expérimentale de la profondeur borurée en fonction du temps à T=1323 K.

Ces résultats de simulation ont été un regroupement des expériences réalisées par la mesure directe des épaisseurs des couches borurées sur des micrographies optiques obtenues à partir d'observations métallographiques. Chaque point de mesure est la moyenne de 25 essais.

L'analyse de ces figures nous permet aisément de conclure que les résultats expérimentaux coïncident avec ceux de la simulation, et on en déduit :

- a-La validation expérimentale du modèle développé.
- b-La cinétique de croissance des couches borurées suit une fonction parabolique.

La valeur de la concentration superficielle du bore a été optimisée en se basant sur les résultats obtenus et estimée à 11,35 % en poids.

Cette teneur correspond bien à la formation de la monocouche Fe₂B sur le substrat en fer pur. L'emploi d'une valeur supérieure à 11,35 % en bore, tout en restant dans le domaine d'existence de la phase Fe₂B, permet d'avoir des couches borurées monophasées plus fragiles et dures.

III-2-Variation de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la concentration :

Nous avons fait varier la concentration superficielle en bore du milieu borurant pour tracer les courbes qui traduisent l'évolution de l'épaisseur de la couche borurée dans une plage de température (1223-1323K). Le tableau 9 regroupe ces données.

Concentration superficielle en bore (wt.%)	Température 1223 K	Température 1253 K	Température 1273 K	Température 1323K
9	11,26	13,45	15,99	19,75
10	28,38	33,90	37,99	49,75
11	37,15	44,38	49,73	65,12
12	43,29	51,71	57,94	75,87
13	47,99	57,32	64,23	84,10
14	51,76	61,83	69,29	90,72

Tableau 9 Valeurs théoriques de l'épaisseur borurée en fonction de la concentration à des températures données.

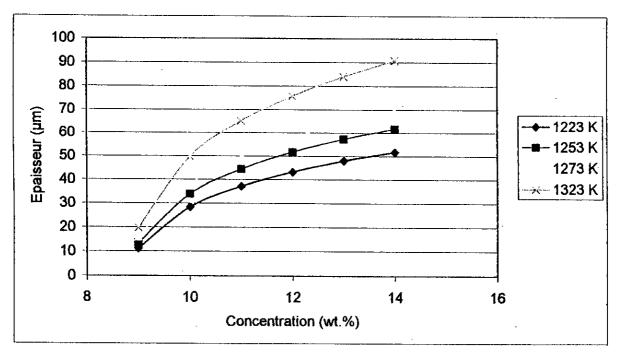


Fig.12 Influence de la concentration sur l'épaisseur de la couche borurée à une température donnée.

Il est à constater que les courbes obtenues ont une allure parabolique, ce qui est conforme aux résultats du modèle cinétique de diffusion et les épaisseurs des couches borurées croissent de façon significative avec la température.

III-3-Croissance de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la température :

Le traitement de boruration est un processus continu et évolutif dans le temps .Pour cela nous avons tracé les différentes courbes en relation avec l'évolution de la couche borurée au cours du temps et pour des températures variables. Le tableau 10 regroupe ces valeurs.

	Epaisseur de				
	la couche				
Température	borurée	borurée	borurée	borurée	borurée
(K)	à t=2h	à t=4h	à t=6h	à t=8h	à t=10h
1223	39,52	55,88	68,44	79,03	88,35
1253	47,20	66,75	81,75	94,40	105,54
1273	52,89	75,80	91,61	105,78	118,27
1323	69,25	97,94	119,96	138,51	154,80

Tableau 10 Valeurs de l'épaisseur borurée en fonction de la température à un temps donné.

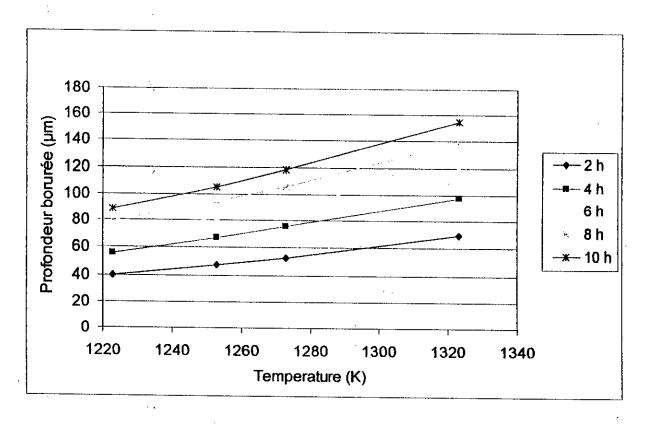


Fig.13 Influence de la température sur les épaisseurs des couches borurées.

Il est à remarquer que cette évolution suit une tendance linéaire car le traitement de boruration est un phénomène thermiquement activé et que le coefficient de diffusion du bore dans la phase Fe_2B ne dépend que de la température.

III-4-Croissance de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la température :

La figure 14 illustre l'évolution de la constante de diffusion en dépendance de la température.

Le coefficient de diffusion croit linéairement avec la température indépendamment du temps de traitement.

De cette courbe, nous remarquons que la constante de diffusion croit considérablement au voisinage de 1323K.

Constante de diffusion	Température	
(µm/sqrt(s))	(K)	
0,46	1223	
0,55	1253	
0,62	1273	
0,81	1323	

Tableau 11 Valeurs théoriques des constantes de diffusion.

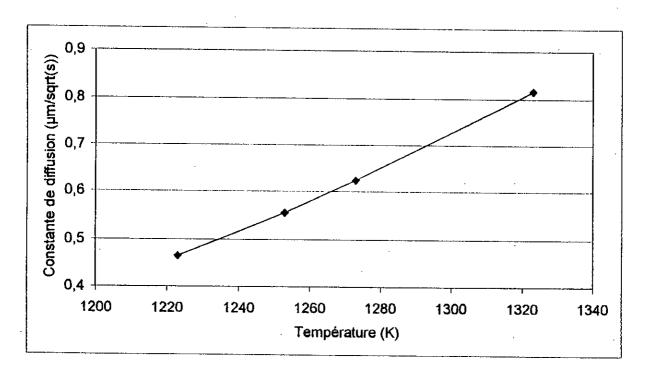


Fig. 14 Influence de la température sur la constante de diffusion.

III-5-Variation de la constante de diffusion en fonction de la concentration superficielle en bore :

Le choix de la concentration superficielle en bore est lié au développement d'une couche monophasée comprenant la phase Fe_2B .

En fonction de l'activité du bore dans le milieu borurant, il nous est possible de sélectionner une valeur de la concentration superficielle en bore proche de la valeur 8,83% en poids située à l'interface (Fe_2B/Fe_Y) .

Le tableau 12 rassemble les résultats de la simulation relatifs à la constante de diffusion en fonction de la concentration superficielle en bore.

La figure 15 regroupe les différentes courbes en relation avec la variation de la constante de diffusion et la concentration superficielle en bore.

Les courbes ainsi obtenues présentent une allure parabolique.

Concentration				
superficielle en	Constante de	Constante de	Constante de	Constante de
bore	diffusion pour	diffusion pour	diffusion pour	diffusion pour
(wt.%)	T=1223(K)	T=1253(K)	T=1273(K)	T=1323(K)
9	0,13	0,15	0,17	0,23
10	0,33	0,39	0,44	0,58
11	0,43	0,52	0,58	0,76
12	0,51	0,60	0,68	0,89
13	0,56	0,67	0,75	0,99
14	0,61	0,72	0,81	1,06

Tableau 12 Valeurs des concentrations superficielles en bore et des constantes de diffusion pour des températures données.

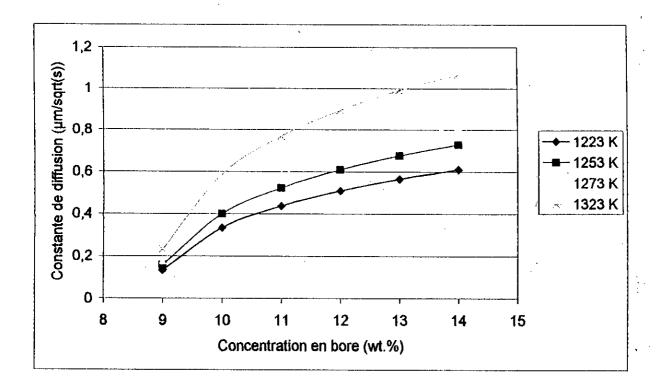


Fig. 15 Evolution de la constante de diffusion en fonction de la concentration superficielle en bore.

III-6-Evolution des profils de concentration du bore en profondeur :

Pour déterminer l'étendue de la zone affectée par le traitement de boruration, on a établi les courbes de pénétration en bore dans le substrat en fer pur.

Une fois que la solubilité maximale du bore dans le Fe γ est atteinte, il y a apparition des premiers germes de la phase Fe_2B qui croissent perpendiculairement au flux de diffusion du bore.

On fait varier le temps, afin de délimiter le domaine d'existence de chacune des phases Fe_2B et Fe_7 par le tracé direct des profils de concentration du bore en profondeur.

Les figures de 16 à 20, représentent l'évolution des profils de concentration en fonction de la profondeur pour des temps croissants de 2 à 10 h, et avec une concentration superficielle en bore constante égale à 11.35% et une température de 1323K.

De ces courbes, on constate que l'interface $(Fe_2B/Fe\gamma)$ avance d'une manière progressive avec le temps de traitement.

A titre d'exemple, pour un traitement de 10 h, l'épaisseur de la couche borurée est de 155 μm .

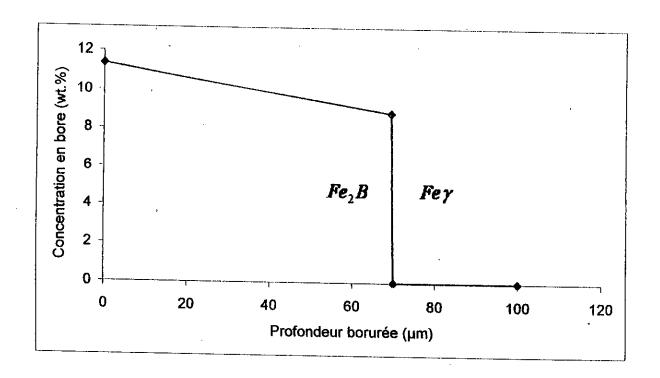


Fig.16 Profil de concentration en bore à t=2h et T=1323K.

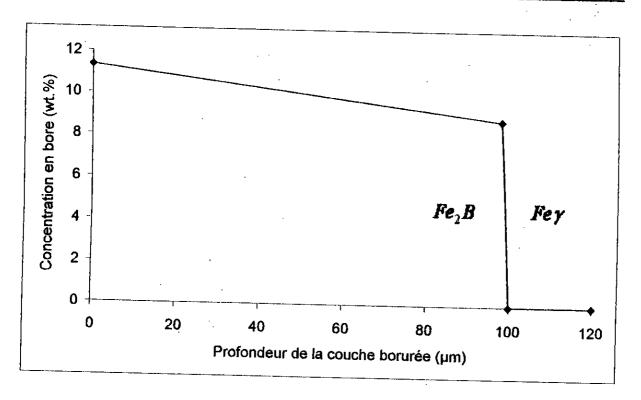


Fig.17 Profil de concentration en bore à t=4h et T=1323 K.

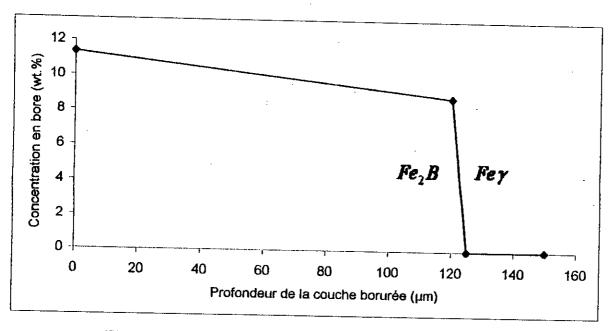


Fig.18 Profil de concentration en bore à t=6h et T=1323 K.

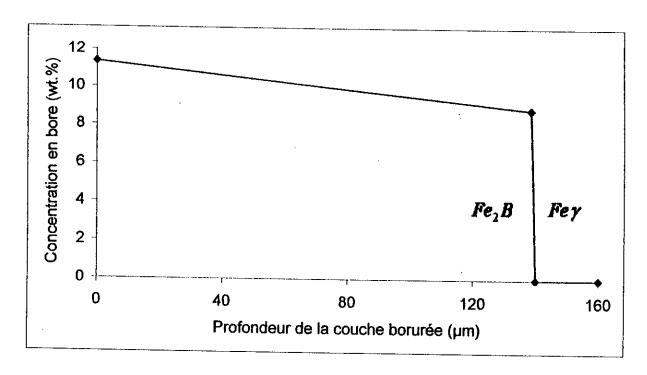


Fig.19 Profil de concentration en bore à t=8h et T=1323 K.

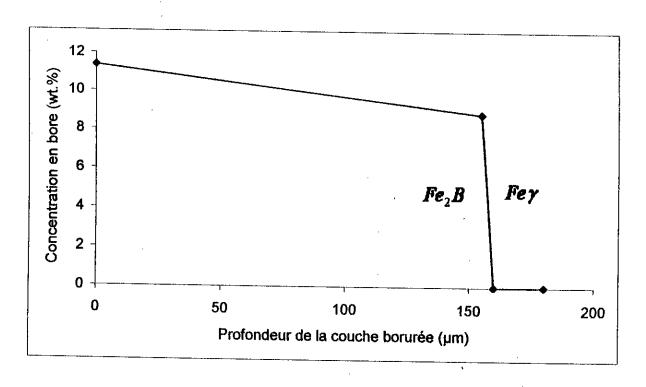


Fig.20 Profil de concentration en bore à t=10h et T=1323 K.

III-7-Evolution du gain de masse avec la température :

En vue de quantifier le transfert de matière du bore atomique à travers l'interface (Fe_2B/Fe_Y) , il est indispensable d'estimer le gain de masse accompagnant le traitement de boruration par les pâtes.

La figure 21 rassemble la variation du gain de masse en fonction du temps de traitement pour des températures fixes.

Elles présentent une tendance parabolique qui témoigne du régime de croissance des couches borurées.

Temps de				
traitement	Gain de masse pour			
(h)	1323 K	1273 K	1253 K	1223 K
0	0	0	0	0
2	0,84	0,64	0,57	0,47
4	1,18	0,90	0,81	0,67
6	1,45	1,11	0,99	0,83
8	1,68	1,28	1,14	0,95
10	1,88	1,43	1,28	1,07

Tableau 13 Valeurs des gains de masse en fonction du temps de traitement.

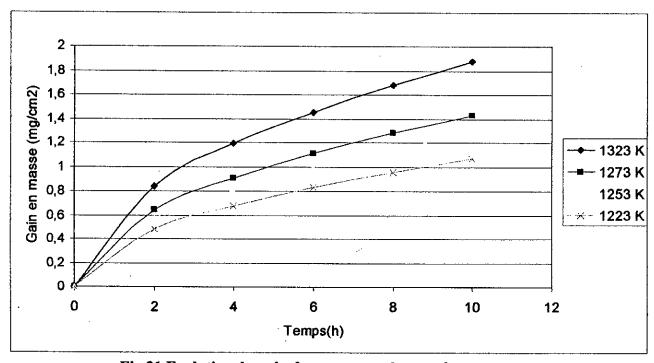


Fig.21 Evolution du gain de masse avec la température.

Conclusion

Conclusion:

Ce travail a permis de simuler la diffusion du bore dans le fer pur (ARMCO), en se basant sur la résolution des deux équations de Fick.

En considérant un couplage entre les données de diffusion et celles de la thermodynamique du système binaire Fe-B, on a pu tracer :

- -L'évolution de la couche borurée en fonction du temps, de la concentration superficielle en bore et de la température.
 - -L'établissement des profils de concentration du bore en fonction de la profondeur
- -L'estimation du gain de masse en fonction de la concentration superficielle du bore à température constante.

Le modèle de diffusion en question a été validé par des résultats expérimentaux très récents obtenus sur du Fer (ARMCO).

Une concordance a été observée entre les résultats de simulation et les données expérimentales.

Le modèle établi est une base de travail qui doit être amélioré pour converger au maximum vers les résultats obtenus expérimentalement, et ce en prenant en considération l'effet des éléments d'addition ainsi que l'influence des contraintes résiduelles, sur la cinétique de diffusion du bore.

Références bibliographiques

- [1] P. Goeuriot, F. Thévenot, Boruration des aciers et cermets le traitement de Borodiffusion Matériaux et Techniques, Vol (5-6), pp. 217-221, 1985.
- [2] CVD and Diffusion-Coating in tools and mechanical engineering, IBC Technologies, www. Google\Boriding-DHB Treatment.com, 2004.
- [3] A. Oulhadj, High temperature embrittlement of steels, PHD Thesis, Monash University Melbourne, Australia, 1986.
- [4] O. Allaoui, Caractérisation microstructurale et mécanique des couches borurées des aciers XC38 et 35CD4, thèse de Magister, E.N.P., 1997.
- [5] P. Casadesus, C. Frantz, M. Gantois, Etude structurale des couches borurées élaborées par bombardement ionique sur le fer et las aciers au carbone, Mémoires scientifiques de la revue de métallurgie,pp. 9-21, 1979 a.
- [6] A. Zhigach, F. Antonov, M. pchelkina, G.I. Yukin, A. Dobrodeev, Mataeev, Surface impregnation of steel with boron from the gase phase, Metal Science and Heat Treatment of Metals, Vol 1, pp. 51-56, 1959.
- [7] A.G.V Matuscka, Boronizing, Hayden and Son Inc, Philadelphia, ISBN 85501 640X, 1980.
- [8] Kunst, Sshaaber, Observations on surface boronization of steel, Harterei-Teknische Mitteilungen, Vol 22, pp. 2195-2199, 1967 b.
- [9] M.B Gutman, R.G Gol'teva, V.G Kaufman, Electric furnace for electrolytic boriding with heatingby the electrod method, Metal Science and Heat Treatment, Vol21, pp. 61-63, 1979.
- [10] J.G Buijunters, P. Schankar, P.Gopalakrishnan, W.J.P Van Enkevort, J.J Shermer, S.S Shermer, S.S Ramakrishnan, J.J Ter Meulen, Thin Solid Films, Vol 246, pp. 85-93, 2003.
- [11] M. Carbucicchio, L. Bardani, G. Sambogna, On the early stages of high purity iron boriding with cristalline boron powder, Journal of Materials Science, Vol 15, pp. 1483-1490, 1980 b.
- [12] W. Fichtl, N. Trausner, Boronizing with Ekabor Documentation E.S.K, 1988.
- [13] P.A Dearnley, T. Bell, Engineering the surface with boron based materials, Surface Engineering, Vol 1, pp. 303-317, 1985.
- [14] CVD method,2004, www.Google\Coating and Coating method.com, 2004.

- [15] A.K Sinha, Boriding surface hardening of steel, Metals Handbook vol 5, 10th edition, Surface Cleaning, Finching and Coating, pp. 437-447, 1990.
- [16] Eschnauer, Hard material powders and hard alloy powder for plasma surface coating, Thin Solid Films, Vol 73, pp. 1-17,1980.
- [17] I.S Dukarevich, M.V Mozharov, A radioactive isotope study of carbon redistribution in the boridede layer, Protective Coating on Metals, Vol 4, pp. 31-34, 1972.
- [18] Degussa, Boriding with durferrit products, Documentation Degussa, 1982.
- [19] E.P Pukhov, L.S Lyakhovich, L.G Voroshnin, Structure and caracteritics of formation of the transition zone in the boronizing of the medium-carbon alloy steels, Protective Coating of Metals, Vol 117, pp. 411-413, 1972.
- [20] M. Carbucicchio, G. Palombarini, Iron-Boron reaction products depending on the base alloy composition, Journal of Materials Science Letters, Vol 3, pp. 1046-1048, 1984.
- [21] D.S Tsipas, H. Noguera, J. Rus, Corrosion behaviour of boronizedlow carbon steel, Materials Chemistery and Physics, Vol 18, pp. 295-303, 1987.
- [22] V.P Smirnov, A.G Bespalov, B.N Zolotukin, L.V Pavlinov, Redistribution of components during boron impregnation, ProtectiveCoating on Metals, Vol 4, pp. 34-36, 1972.
- [23] K.H Habig, R. Chatterjee-Fischer, Wear behaviour of boride layers on alloyed steels, Tribology International, August, pp. 209-215.
- [24] R. Prummer, W. Pfeiffer, Residual stress in boridede layers, Journal of the Less-Common Metals, Vol 117, pp. 411-414, 1986.
- [25] C.M Brakman, A.W.J Gommers, E.J Mittemeijer, Proceedings of Heat Treatment, the Institute of Metals pp. 211-217, 1988.
- [26] I. Campos, J. Oseguera, U. Figueroa, J.A Garcia, O. Bautista, G. Keleminis, Materials Science and Engineering, Vol A235, pp. 261-265, 2003.
- [27] W.H Press, S.A Teukolsky, W.T Vetterling, B.P Flannery, Numerical Recipes in Fortran 77, 2nd edition, Vol 1, Cambridge University Press, 1992.

```
Program model de diffusion pour la boruration;
(Model de diffusion de la cinétique de croissance du borure de fer (Fe2B) sur le substrat
Ce programme estime le constante de diffusion, les profils de concentration de B dans les
phases Fe2B
et g-Fe ainsi que la détermination des épaisseurs des couches borurées dans l'intervalle de T:
1223-1323K
et un intervalle de temps 1 h à 10h }
uses wincrt:
label 1;
const S= 10*1.0e+6\{ \mu m2 \} { surface de l' echantillon} ; rho= 7.86*1.0e-12;
volumique du fer pur en g/ µm2}
  { coefficient de diffusion de B dans le Fe gamma}
  DB_gamma :=4.40*1.0e4*exp(-81.51*1.0e3/(R*TB)); {sqr(µm)/sec}
  { D'aprés Guildarenq, 1975, Techniques de l'Ingénieur, 1978}
{ coefficient de diffusion de B dans le borure de fer Fe2B}
  DB_Fe2B := 1.311*1.0e6*exp(-151*1.0e3/(R*TB)); {sqr(\mu m)/sec}
    { D'aprés Ivan Campos, Mater. Sci and Eng., 2003 };
    { Concentration du bore en surface };
  cB s =
                     11.35;
  { concentration du bore à l'interface Fe2B/g-Fe}
  cB_Fe2B_gamma
                        = 08.83;
  { concentration du bore à l'interface g-Fe/Fe2B}
  cB gamma Fe2B
                        := 35*1.0e-4:
```